

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**TRATAMENTO TÉRMICO DO RUBI DA REGIÃO DE BARRA
VELHA, SC: AGREGANDO VALOR GEMOLÓGICO AO RUBI
BRASILEIRO**

GUILHERME TUNES VILLANI MENDES

Orientadora: Maria de Fátima Aparecida Saraiva Bitencourt
Coorientadora: Lauren da Cunha Duarte

Porto Alegre, 2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**TRATAMENTO TÉRMICO DO RUBI DA REGIÃO DE BARRA
VELHA, SC: AGREGANDO VALOR GEMOLÓGICO AO RUBI
BRASILEIRO**

GUILHERME TUNES VILLANI MENDES

Orientadora: Prof. Dra. Maria de Fátima Bitencourt
Coorientadora: Prof. Dra. Lauren da Cunha Duarte

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Liccardo

Prof. Dr. Lucindo Antunes

Prof. Dr. Pedro Juchem

Dissertação de mestrado
apresentada como requisito
parcial para obtenção do Título
de Mestre em Ciências.

Porto Alegre, 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Mendes, Guilherme Tunes Villani
TRATAMENTO TÉRMICO DO RUBI DA REGIÃO DE BARRA
VELHA, SC: AGREGANDO VALOR GEMOLÓGICO AO RUBI
BRASILEIRO / Guilherme Tunes Villani Mendes. -- 2023.
92 f.
Orientadora: Maria de Fátima Aparecida Saraiva
Bitencourt.

Coorientadora: Lauren da Cunha Duarte.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2023.

1. geoquímica. 2. gemologia. 3. tratamento térmico.
4. rubi. 5. corindon. I. Bitencourt, Maria de Fátima
Aparecida Saraiva, orient. II. Duarte, Lauren da
Cunha, coorient. III. Título.

Resumo

O rubi é a variedade do coríndon de maior valor comercial devido à sua cor vermelha intensa, causada pela presença de cromo em sua composição química. Os rubis mais valiosos apresentam uma cor vermelha pura, sem tons secundários de rosa ou laranja. Devido à raridade de gemas de alto padrão, a indústria de gemas desenvolveu diversas técnicas de tratamento para melhorar a aparência e qualidade de gemas, tornando-as mais atraentes e valiosas. Os tratamentos em gemas são fundamentais para disponibilizar gemas de qualidade para um mercado mais amplo. O aquecimento controlado das gemas é utilizado para melhorar a cor e transparência de uma variedade de minerais-gema, incluindo rubi, safiras e topázios. Essa forma de tratamento é amplamente aceita pelo mercado internacional, desde a descoberta dos fatores que causam mudança de cor nos minerais, os métodos de tratamento têm sido aprimorados com o avanço tecnológico, isso ocorre com a finalidade de obedecer a certas condições para que os resultados se tornem cada vez mais previsíveis e estáveis. originado dos depósitos de Barra Velha, SC. Caracterizados como pedras de qualidade baixa, o presente trabalho avaliou se o tratamento térmico para este material ofereceria potencial para que estas gemas possam ser inseridas no contexto nacional de produção de rubis de qualidade. Caracterizados como pedras de qualidade baixa, o presente trabalho visou avaliar se através do tratamento desse material, o rubi de Barra Velha ofereceria potencial para ser inserido no contexto nacional de produção de rubis de qualidade. O tratamento foi realizado em 10 amostras de rubi em forno elétrico em temperaturas de até 1600°C com taxa de aquecimento, resfriamento e atmosfera controladas de forma a criar um padrão único de parâmetros para todas as amostras tratadas e obter condições estáveis para criação de defeitos cristalinos, difusão de oxigênio na estrutura cristalina e mudanças na compensação de cargas. Além do tratamento térmico convencional, foi realizado tratamento *flux healing* em 02 amostras, o que além da mudança de cor ocasionou melhoramento na transparência dos cristais. A alteração de cor e melhoramento da qualidade gemológica dos cristais é identificada visualmente pela mudança nos padrões de absorção de luz, quantificada por análises no espectrofotômetro.

Palavras-chave: Tratamento térmico, rubi, Barra Velha, gemologia.

Abstract

Ruby is the variety of corundum with the highest commercial value due to its intense red color, caused by the presence of chromium in its chemical composition. The most valuable rubies exhibit a pure red color, without secondary shades of pink or orange. Due to the rarity of high-quality gemstones, the gem industry has developed various treatment techniques to enhance the appearance and quality of gems, making them more attractive and valuable. Gem treatments are essential to provide quality gems to a broader market. Controlled heating of gems is used to improve the color and transparency of a variety of gem minerals, including ruby, sapphire, and topaz. This form of treatment is widely accepted in the international market, and since the discovery of the factors that cause color change in minerals, treatment methods have been enhanced with technological advancements, with the aim of adhering to certain conditions to make the results increasingly predictable and stable.

Originating from the Barra Velha deposits in Santa Catarina, Brazil, these rubies are characterized as low-quality stones. This study aimed to evaluate whether heat treatment of this material could offer the potential for these gems to be included in the national context of producing quality rubies. The treatment was performed on 10 ruby samples in an electric furnace at temperatures of up to 1600°C with controlled heating, cooling rates, and atmosphere to create a unique set of parameters for all treated samples and achieve stable conditions for the creation of crystal defects, oxygen diffusion in the crystal structure, and changes in charge compensation. In addition to conventional thermal treatment, flux healing treatment was performed on 02 samples, which not only changed the color but also improved the transparency of the crystals. The change in color and improvement in gemological quality of the crystals is visually identified by changes in light absorption patterns, quantified through spectrophotometer analysis.

Keywords: Heat treatment, ruby, Barra Velha, gemology.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Distribuição eletrônica do cromo no estado fundamental e como íon trivalente (Nassau, 2001)18
- Figura 2. (A) - empacotamento hexagonal compacto de esferas de O²⁻. (B) – campo octaédrico formado pela superposição de três esferas da posição B sobre três esferas na posição A. (C) – estrutura cristalina do coríndon perpendicular ao eixo “c” (D) – estrutura do coríndon em visão perspectiva. Fonte: Giuliani et al. (2014).18
- Figura 3. Interação dos orbitais-d do íon central com seis ligantes em arranjo octaédrico. Fonte: Nassau (2001).....19
- Figura 4. divisão dos cinco orbitais-d em diversos campos ligantes. Fonte: Nassau (2001)20
- Figura 5. Diferentes tipos de empacotamento octaédrico. (a) Sem distorção, (b) distorção tetragonal. (c) distorção trigonal e (d) distorção ortorrômbica. Fonte: Stoyanov et al. (2007).21
- Figura 6. (A) diagrama do Cr³⁺ em campo octaédrico distorcido, (B) níveis de energia e transições no rubi, (C) o espectro de absorção resultante e fluorescência no rubi.22
- Figura 7. Ocorrências de coríndon no Brasil.33
- Figura 8. Mapa geológico de Santa Catarina, destacando os principais pontos de ocorrência de rubi nos municípios de Barra Velha, São João do Itaperiú, Massaranduba e Luiz Alves.37
- Figura 9. Superfície rugosa do coríndon de Barra Velha, com presença de canais circulares observado através de microscópio óptico (A) e imageamento eletrônico (B,C e D). Presença de diásporo ao longo de plano de geminação no coríndon (B). Fonte: (A,C,D) – o Autor, (B) – Chodur *et al.* (2021).43
- Figura 10. Imagem eletrônica e espectro EDS (energia dispersiva) de inclusões encontradas nas amostras de rubi. A) inclusão de monazita B) e C) inclusões de rutilo e D) inclusão de clorita.44
- Figura 11. Geminação e partição nos cristais de rubi de Barra Velha. (A) representação do plano de geminação em uma face do cristal; (B) representação da intercessão dos planos de geminação; (C) Projeção dos planos de geminação nas faces do cristal,

gerando geminação polissintética; (D) Representação de geminação romboédrica (polissintética) vista perpendicularmente ao eixo cristalográfico “c” do cristal; (E) Imagem de lupa binocular evidenciando geminação romboédrica na face basal de um cristal de rubi; (F) geminação romboédrica em face lateral do prisma hexagonal de um cristal de rubi.45

Figura 12. Imagem eletrônica da superfície dos cristais de coríndon de Barra Velha evidenciando planos de geminação romboédrica.....46

Figura 13. Amostras de coríndon selecionadas para tratamento térmico. (a) amostra C01; (b) amostra C04; (c) amostra C05; (d) amostra C06; (e) amostra C07; (f) amostra C08; (g) amostra C02; (h) amostra C03; (i) amostra C09 e (j) amostra c10.47

Figura 14. Zonação de cor em cristais de coríndon de Barra Velha.48

Figura 15. Faixa de transparência das amostras de rubi observadas contra luz incidente. (A) Lâmina da amostra de coríndon cortada perpendicularmente ao eixo c, mesmo em espessura diminuída a amostra exibe caráter translúcido devido a inúmeras inclusões. (B) Amostra de coríndon com inúmeras inclusões minerais, fraturas internas e planos de partição pronunciados. (C e D) Amostra observada contra luz incidente em diferentes direções, exibindo feições de zonação de cor e planos de partição.....49

Figura 16. Brilho sedoso com tons metalizados exibido na superfície de amostras de coríndon.....50

Figura 17. Amostras de coríndon submetidas ao tratamento térmico. (A) amostra C01; (B) amostra C04; (C) amostra C05; (D) amostra C06; (E) amostra C07; (F) amostra C08; (G) amostra C02; (H) amostra C03; (I) amostra C09 e (J) amostra C10. As amostras C08 e C03 (F e H respectivamente) foram submetidas ao tratamento térmico *flux healing*.51

Figura 18. Parâmetros colorimétricos das amostras C02 e C09 antes (A) e após o tratamento térmico (B). O quantitativo da mudança de cor pode ser observado nos gráficos pelo deslocamento da cruz nos eixos cartesianos. A amostra C09 (A e B) apresentou deslocamento significativo em direção ao eixo vermelho, enquanto a amostra C10 apresentou maior deslocamento no eixo y, em direção ao azul.....53

Figura 19. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 exibindo padrão de cores das amostras antes e após o tratamento térmico.....54

Figura 20. Parâmetros colorimétricos da amostra C10 antes (A) e após o tratamento térmico (B). Nota-se a produção do matiz azul, clareamento do tom da amostra e remoção do efeito de seda causado por inclusões de agulhas de rutilo no cristal. A

dissolução das agulhas de rutilo é diretamente ligada à disponibilização de titânio na estrutura cristalina e formação do par cromóforo $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, responsável pela produção da cor azul no coríndon.....55

Figura 21. Amostra C09 intensamente fraturada após o tratamento térmico.56

Figura 22. Registro fotográfico antes e após o tratamento das amostras C03 (A) e C08 (B) pelo método *flux healing*. Nota-se evidente melhoramento de cor com o preenchimento das fraturas pelo *flux*.....57

Figura 23. Processo de *flux healing* nas amostras de coríndon. (A) etapa antes do tratamento mostrando fratura que atinge a superfície. (B) Durante o tratamento, o *flux* percola a fratura e dissolve as paredes da fratura. (C) Durante o resfriamento o coríndon dissolvido se recristaliza na fratura em forma de sintético contendo bolsões de vidro de *flux* cristalizados com bolhas de gás. Modificado de Temelis (2004).....58

Figura 24. Faixas esbranquiçadas e opacas nos planos de geminação polissintética dos cristais tratados devido a mudanças texturais nas inclusões de diásporo alojadas na partição dos cristais.....58

Figura 25. Remoção do efeito de seda e zonação nas amostras após o tratamento térmico.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros colorimétricos das amostras sob iluminante D65.47

Tabela 2. Parâmetros colorimétricos das amostras tratadas sob iluminante D65. As amostras indicadas com asterisco (*) foram submetidas ao tratamento *flux healing*.51

Tabela 3. Valores do parâmetro L^* nas amostras antes e após o tratamento térmico. O aumento do valor numérico de L^* significa clareamento da amostra enquanto sua diminuição indica escurecimento.52

SUMÁRIO

1. Introdução	9
1.1 Objetivos	10
2. Estado da arte: revisão conceitual	11
2.1 Cor.....	11
2.1.1 Cor nas gemas	11
2.2 Tratamentos em gemas.....	13
2.2.1 Tratamento térmico no coríndon	14
2.2.2 <i>Flux healing</i> e preenchimento com vidro	15
2.2.3 Difusão de impurezas.....	16
2.3 Causas e mudança de cor no coríndon.....	17
2.3.1 Causas de cor no coríndon	17
2.3.2 Cromo.....	17
2.3.3 Outros elementos cromóforos.....	23
2.3.4 Compensação de cargas	23
2.4 Tratamento térmico e mudança de cor.....	25
2.5 Depósitos de coríndon no mundo.....	27
2.6 Geologia dos depósitos de coríndon	28
2.7 Classificações dos depósitos de coríndon	29
2.7.1 Classificação tectônica.....	29
2.7.2 Classificação litológica	30
2.8 Principais períodos de formação de depósitos de coríndon	30
2.9 Coríndon no Brasil	32
2.9.1 Ocorrências de coríndon no Brasil.....	32
2.9.2 Contexto geológico dos depósitos brasileiros.....	34
3. Contexto geológico local	36
3.1 Depósito de Barra velha	36
3.2 Geologia e gênese do depósito de Barra Velha.....	37
4. Metodologia	40
4.1 Aquisição do material.....	40
4.2 Etapa pré-tratamento	40
4.2.1 Microscopia óptica.....	40
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS (Energy Dispersive System).....	41
4.2.3 Espectrofotômetro	41
4.3 Tratamento térmico	42
4.4 <i>Flux Healing</i>	42

4.5	Etapa pós-tratamento	42
5.	Resultados	43
5.1	Etapa pré-tratamento: caracterização do rubi de Barra Velha	43
5.1.1	Estrutura, morfologia e cristalografia	43
5.1.2	Inclusões	44
5.1.3	Geminação e partição	44
5.1.4	Aspectos gemológicos	46
5.1.4.1	Cor.....	46
5.1.4.2	Transparência.....	48
5.1.4.3	Brilho.....	49
5.1.4.4	Efeitos ópticos especiais	49
5.2	Etapa pós-tratamento	50
5.2.1	Avaliação visual dos aspectos gemológicos	50
6.	Discussão	52
7.	Conclusão	60
8.	Referências.....	61
9.	Artigo.....	65

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e todo o corpo docente pelo apoio na realização deste trabalho. Agradeço à Jaqueline pelo apoio na realização das análises com MEV e EDS, ao fotógrafo Luís pelas excelentes imagens, professores Pedro e Vitor pelas trocas de ideia de gemologia e geoquímica, ao Prof. Dr. Rommulo pela cessão e orientação do forno elétrico para tratamento das amostras.

Agradeço especialmente ao Dr. Nelson Chodur pela cessão das amostras e de material que embasou a realização deste trabalho. Faço um agradecimento especial também à Profa. Dra. Lauren Duarte pela orientação, paciência e sobretudo amizade. Agradeço especialmente à Larissa Tononi pela amizade e auxílio. Agradeço demais à Natalia Wouters pelo apoio nas análises de colorimetria e no tratamento das amostras, agradeço sua dedicação indispensável na realização deste trabalho.

Agradeço mais que especialmente à Ingrid Vieira, minha noiva, futura esposa e companheira, muito obrigado por todo o incentivo, amor e carinho, caminhamos juntos durante a graduação e mestrado e seguiremos sempre juntos, te amo muito.

Por fim, agradeço a toda a minha família, que me apoiou muito na realização deste trabalho, Fernandinha, Plínio, Giggio Bentinho e meu pai Fábio, amo vocês.

Estrutura da dissertação

Esta dissertação de mestrado está estruturada em 1 artigo submetido ao periódico Pesquisas em Geociências classificado no estrato Qualis-CAPES B2 mais um texto integrador composto por introdução, objetivos, estado da arte, contexto geológico local, metodologia, resultados, discussões, conclusões e referências bibliográficas.

1. Introdução

O rubi é a variedade do coríndon de maior valor comercial devido à sua cor vermelha intensa e vibrante causada pela presença de cromo em sua composição química. Além de sua beleza, o rubi é também valorizado por sua durabilidade e resistência a arranhões, tornando-o uma gema popular para uso em joias de alta qualidade.

Assim como nas demais gemas coradas, a cor é o fator que mais influencia no valor dos rubis, representando cerca de 50% do seu valor. A cor é de tamanha importância que define a nota inicial da gema, que pode ser premiada ou prejudicada de acordo com outros fatores como pureza e lapidação (IBGM, 2009).

Os rubis mais valiosos apresentam uma cor vermelha profunda e pura, sem quaisquer tons secundários de rosa ou laranja. Esses rubis são conhecidos como "*pigeon's blood*" ou "sangue de pombo", e são extremamente valorizados no mercado de gemas (Schumann, 2013).

Devido à raridade de gemas de alto padrão, a indústria de gemas desenvolveu diversas técnicas de tratamento para melhorar a aparência e qualidade de gemas, tornando-as mais atraentes e valiosas. Esses tratamentos incluem aquecimento, difusão química, preenchimento de fissuras, entre outros.

Os tratamentos em gemas são fundamentais para disponibilizar gemas de qualidade para um mercado mais amplo. Sem os tratamentos, gemas de menor qualidade ficariam de fora do mercado, o que poderia afetar negativamente a indústria de joalheria como um todo.

O tratamento térmico é o mais utilizado atualmente na indústria de gemas, sendo uma das técnicas mais antigas e amplamente aplicadas. O aquecimento controlado das gemas é utilizado para melhorar a cor e transparência de uma variedade de gemas, incluindo rubis, safiras e topázios. Essa forma de tratamento é

amplamente aceita pelo mercado internacional. Estima-se que cerca de 95% de todo o coríndon comercializado é tratado termicamente (Nassau,1981).

1.1 Objetivos

Este projeto visou o tratamento térmico em ambiente controlado do coríndon originado dos depósitos de Barra Velha, localizado na porção nordeste de Santa Catarina. Caracterizados por Chodur (1997) como gemas de qualidade baixa, de cor não atrativa e baixa transparência, o projeto visou avaliar se através do tratamento desse material, seria possível alterar a cor e transparência do coríndon de Barra Velha potencializando sua inserção no contexto nacional de produção de rubis de qualidade.

2. Estado da arte: revisão conceitual

2.1 Cor

O caráter sensorial e cognitivo da percepção da cor e do seu entorno molda a interação do ser humano com o universo. Os estímulos provocados em nosso cérebro pela percepção de cor variam de efeitos psicológicos como alteração do humor a emoções como a sensação de conforto. A cor talvez seja a primeira coisa que nos instiga a questionar sua natureza. É comum que as primeiras perguntas que fazamos aos nossos pais sejam relacionadas à origem das cores do arco-íris, do azul do céu, do verde das folhas.

A cor pode ser definida como a percepção visual de luz captada por células fotossensíveis na retina e enviadas ao sistema nervoso por impulsos elétricos onde são formadas impressões. A cor de um objeto é determinada pela reflexão de uma frequência de onda não absorvida. A grama verde por exemplo, reflete a luz verde e absorve todas as outras cores. Essa absorção seletiva de cores é geralmente causada pela presença de uma ou mais substâncias químicas, que no caso da grama, é a clorofila.

Não existe uma regra geral ou teoria que explique todas as causas de cor (Nassau, 2001). A teoria do Quanta relaciona as cores produzidas por objetos incandescentes, chamas e auroras às excitações, transições de níveis de energia e vibrações moleculares. A teoria dos orbitais moleculares e suas interações com a luz explica as cores da maior parte das substâncias orgânicas além de algumas gemas e minerais; A teoria das Bandas elucidada a origem das cores nas superfícies de metais e ligas, bem como formação de centros de cor em minerais como a ametista. A cor do céu, do pôr do Sol, do jogo de cores na superfície das opalas é associada a fatores geométricos na teoria da Ótica Física; A teoria do campo cristalino explica a cor da maioria dos pigmentos inorgânicos e de grande parte dos minerais, incluindo o rubi, objeto do estudo, e relaciona a origem da cor com a presença de metais de transição nos constituintes principais de uma substância (cor idiocromática) ou em impurezas químicas contidas no mineral (cor alochromática) (Nassau, 1976).

2.1.1 Cor nas gemas

A cor é a característica mais importante das gemas (Schumann, 2013). Nas gemas coradas a cor é fator de maior influência em sua valoração, representando cerca de 50% do seu valor. A cor é de tamanha importância que define a nota inicial

da gema, que pode ser premiada ou prejudicada de acordo com outros fatores como pureza e lapidação (IBGM, 2009).

O coríndon puro é um óxido de alumínio, Al_2O_3 . Dessa forma, o único cátion no coríndon puro é o Al^{3+} e o único ânion é o O^{2-} . Nenhum desses íons arranjados na estrutura cristalina absorvem luz na região visível do espectro. A cor do coríndon é, portanto, determinada por impurezas de elementos traços em solução na estrutura cristalina (Emmett *et al.*, 2017). A presença de impurezas na estrutura cristalina do coríndon dá origem às suas variações como o rubi (vermelho – cromo) e safira (azul – ferro + titânio). O termo safira por si só, se refere ao coríndon azul, para outras cores a safira é acompanhada pela coloração da gema – safira amarela, safira verde etc. (Hughes, 1990).

O rubi é a variedade do mineral coríndon de maior valor comercial, sua cor vermelha associada em tempos antigos à sabedoria e beleza faz com que seja uma das gemas coradas de maior importância histórica.

A indústria do rubi é muito lucrativa, porém é muito mais complexa que a maioria das indústrias de minério como o ferro, prata e ouro pois o valor do rubi não depende apenas de peso e pureza. O sistema de valoração de rubi é muito mais complexo, com sistema de classificação que inclui diversos aspectos artísticos, subjetivos e culturais (Giuliani *et al.*, 2020).

Os rubis mais cobiçados e raros são aqueles considerados livres de inclusões, com matiz puro, sem desvio de tonalidade e brilho intenso. Sua cor mais desejada é a chamada “sangue de pombo”, vermelho puro com um toque azulado (Schumann, 2013). À medida que sua tonalidade se torna alaranjada ou roxa a qualidade do rubi cai para “boa” e “comercial”.

As safiras e rubis de qualidade superior são recursos minerais importantes para a economia de diversos países, principalmente na África e na Ásia. Em 2005, a África foi responsável por cerca de 90% da produção mundial de rubi, com 8000 toneladas produzidas em adição a 42% da produção mundial de safira, com 10.700 toneladas (USGS, 2008).

Os cristais de rubi de melhor qualidade são produzidos no sudeste da Ásia e Ásia Central, com produção do rubi “sangue de pombo” em Myanmar, entre outros países asiáticos como Tailândia e Camboja. Depósitos de rubi no Vietnã, Afeganistão, Paquistão e Caxemira Livre, se tornaram produtores significantes de rubi

à medida que se exauriam as áreas tradicionais de produção na Tailândia (Giuliani *et al.*,2014).

Rubi de qualidade gemológica é também extraído na Tanzânia, Quênia, Moçambique e Madagascar. A Índia é a fonte das safiras azuis de maior qualidade mundial, assim como safiras do Myanmar e Sri Lanka.

2.2 Tratamentos em gemas

Devido à raridade e alto valor agregado às gemas que correspondessem aos padrões considerados ideais, ao longo dos séculos tem sido aprimoradas maneiras de se obter gemas de alta qualidade a partir de gemas de menor valor por meio de tratamento ou melhoramento de gemas de qualidade inferior. Embora o tratamento dessas gemas aumente drasticamente seu valor, o preço de uma gema de atributos semelhantes, não tratada, é sempre maior devido à raridade de gemas não tratadas de alta qualidade.

Existe atualmente uma grande variedade de tratamentos em gemas, que utilizam desde técnicas rudimentares até equipamentos sofisticados. Cada tratamento possui uma finalidade, podendo realçar, remover ou alterar a cor, melhorar transparência, criar ou remover fenômeno óptico, aumentar o brilho e dureza, entre outros. Os tratamentos em gemas são de suma importância na indústria joalheira atual, sem eles, o abastecimento de gemas seria limitado. Gemas como o rubi, esmeraldas e safiras com cores ou qualidades menos desejáveis seriam deixadas de fora do mercado se os tratamentos não existissem.

O primeiro livro com registros de tratamentos em gemas é datado do primeiro século D.C, escrito por Plínio Segundo, onde há relatos de tratamentos como tingimentos utilizados até os dias de hoje, além de diversos outros (Nassau, 1984). Os tratamentos na época, como o tingimento de gemas eram utilizados na fabricação de imitações, como descrito por Plínio “transformavam uma pedra em outra”.

Aproximadamente em 300 D.C o imperador romano Diocleciano ordenou a queima de todos os livros que descreviam a fabricação de imitações, culminando na escassez de registros sobre os tratamentos utilizados na época (Nassau, 1984)

Quanto aos registros de tratamentos térmicos, Nassau (1984) considera que os primeiros livros que descrevem esse tipo de tratamento foram escritos em 1502, no livro *o espelho das pedras* pelo físico Camillo Leonardi, que menciona que os tratamentos térmicos “não compensam” após a destruição de vários espécimes, e em

1540 no livro *Pirotecnia*, de Vannoccio Biringuccio, que menciona o tratamento térmico com intuito de descolorir safiras para fabricação de imitações de diamante. Embora estes registros escritos datem do século XVI, a tumba de Tutancâmon (aproximadamente 1300 A.C) descoberta em 1922, continha peças de ágatas vermelhas tratadas termicamente.

Temelis (1992) considera os primeiros registros de tratamento térmico em rubi e safiras em textos antigos indianos, conhecidos como *puranas*, coleções de transcrições que discorrem sobre filosofia, literatura, religião sociologia e outros aspectos do hinduísmo.

Temelis (1992) menciona também práticas de tratamento térmico datando o século XI no trabalho do cientista árabe al-Biruni e, duzentos anos depois pelo escritor árabe Teifaschi, que descreve métodos de tratamento térmico em detalhe usados pelos mercadores de gemas para o melhoramento de cor de rubi no Sri Lanka.

O tratamento térmico é atualmente o mais utilizado mundialmente. Por se tratar de um tratamento permanente, estável (para algumas gemas) e com bons resultados, é amplamente aceito pelo mercado internacional.

2.2.1 Tratamento térmico no coríndon

O tratamento térmico moderno de alta temperatura se iniciou e se intensificou progressivamente nos anos 60, provavelmente na Tailândia. O marco dessa era de tratamento foi o surgimento no Sri Lanka, de grande quantidade de safiras “*geuda*” tratadas, que exibiam uma coloração azul intensa. *Geuda*, de origem cingalesa, é usado para descrever safiras de aparência leitosa, sedosas, de aparência indesejada e quase sem valor (Temelis, 1992, Hughes, 1990).

Temelis (1992) afirma que o tratamento térmico no Sri Lanka era de baixa qualidade até 1977, quando suas primeiras interações com os mercadores e tratadores da Tailândia levou os cingaleses a desenvolverem técnicas mais avançadas que propiciavam resultados melhores nos tratamentos. Em 1980 desenvolveu-se o método de tratamento com introdução de oxigênio, que resultou em uma melhor recuperação das gemas tratadas. A partir da década de 80 os experimentos de tratamento térmico de rubi e safiras em fornos elétricos se espalharam pela Austrália, Alemanha, Japão, Kenya e Estados Unidos, com espécimes oriundos do continente africano e da Ásia.

Desde a descoberta dos fatores que causam mudança de cor nas gemas, os métodos de tratamento térmico têm sido aprimorados com o avanço tecnológico. Isso ocorre com a finalidade de obedecer a certas condições para que os resultados se tornem cada vez mais previsíveis e estáveis.

Os fatores importantes que especificam as condições para o tratamento de uma gema são: (i) temperatura máxima alcançada; (ii) o tempo no qual a temperatura máxima é mantida; (iii) a taxa de aquecimento; (iv) a taxa de resfriamento; (v) a natureza química da atmosfera; (vi) pressão e (vii) natureza do material em contato com a gema (Nassau, 1984).

É fundamental levar em consideração a complexidade decorrente da ampla presença de impurezas e defeitos estruturais em algumas gemas. Desse modo, é quase certo que o tratamento de uma gema natural formada em um depósito qualquer trará resultados distintos do tratamento de uma gema oriunda de outro depósito ou de uma gema sintética, que, embora possua a mesma composição, é livre de impurezas indesejadas (Nassau, 1984).

Existem diferentes tipos de tratamentos térmicos que visam melhorar a qualidade dos rubis, além do tratamento térmico puro. Entre os mais utilizados estão o preenchimento com vidro, a difusão de impurezas e a cura com solvente, ou *flux healing* (Mansoor *et al.*, 2021).

2.2.2 *Flux healing* e preenchimento com vidro

A princípio, um solvente pode ter várias funções como: dissolver levemente a superfície de um rubi ou safira, atribuindo à gema uma aparência polida; preencher fraturas que atingem a superfície da gema; mascarar fraturas e cavidades no rubi devido ao índice de refração correspondente; dissolver inclusões como as camadas de hidróxido de alumínio nos planos de partição (Emmett, 1999).

O preenchimento com vidro e *flux healing* são tratamentos controversos no mercado dos rubis, talvez pela falta de transparência dos vendedores em comercializar gemas tratadas sem divulgar os processos pelos quais foram submetidas. O marco da introdução de rubis curados com solventes foi a inundação do mercado com o rubi oriundo do depósito de Mong Hsu, no Myanmar.

No início dos anos 90 no Myanmar, rubis do depósito de Mong Hsu surgiram no mercado para competir com o rubi das reservas de Mogok. Mong Hsu foi a maior

fonte mundial de rubi desde sua descoberta até o surgimento do depósito de Montepuez, em Moçambique (Vertriest & Saeseaw, 2019).

O problema surgiu devido aos tratamentos aos quais os cristais de rubi de Mong Hsu eram submetidos. Em termos de qualidade, o rubi de Mong Hsu é incomparavelmente inferior às gemas dos depósitos de Mogok, apresentando dois principais pontos negativos. O primeiro é a presença de nuvens de “seda” arroxeadas, que afetam negativamente a cor e a transparência das gemas. O efeito de seda, no entanto pode ser removido facilmente através do tratamento térmico comum, introduzindo o vermelho desejado ao rubi. O segundo ponto negativo é que o rubi de Mong Hsu se apresenta, de maneira geral, intensamente fraturado. Uma forma que os mercadores utilizaram para dar transparência e agregar valor a esses rubis muito fraturados foi através do preenchimento das fraturas com vidro ou “curando” as fraturas com algum tipo de solvente, mais comumente o bórax (Hughes & Galibert, 1998).

A controvérsia dos rubis de Mong Hsu se iniciou no final da década de 90, quando após dominar o mercado mundial, descobriu-se resíduos e inclusões de solventes cristalizados nas fraturas das gemas, iniciando um debate no uso de solventes em tratamentos térmicos, e em particular o que significaria em questões de durabilidade e qualidade a presença de grande quantidade de solvente nas gemas tratadas (Emmett, 1999).

2.2.3 Difusão de impurezas

Assim como no tratamento térmico puro, o tratamento por difusão de impurezas envolve altas temperaturas. No entanto, o tratamento por difusão utiliza temperaturas próximas ao ponto de fusão das gemas tratadas e por tempo mais longos que o tratamento térmico puro. As temperaturas altas permitem que elementos cromóforos como ferro, titânio, cromo e berílio penetrem a gema tratada.

Métodos de difusão além de atribuir ou melhorar a cor das gemas podem ser usados para criar fenômenos ópticos, como o asterismo no coríndon. Esse tipo de processo de difusão foi desenvolvido com o objetivo de desenvolver ou melhorar este efeito óptico no coríndon e mais tarde, adicionar cor (Nassau, 1984).

O tratamento por difusão é aplicado em coríndon incolor a fracamente colorido, especialmente em safiras que não respondem satisfatoriamente ao tratamento térmico puro.

Por décadas, no tratamento por difusão no coríndon, foram utilizados óxidos de titânio e ferro para criar gemas azuis e cromo para criar gemas vermelhas. A difusão de berílio é um novo tipo de tratamento capaz de desenvolver as mais variadas cores, incluindo laranja rosado, amarelo, vermelho e azul (Emmett *et al.*, 2003).

2.3 Causas e mudança de cor no coríndon

2.3.1 Causas de cor no coríndon

Para que possamos compreender a relação entre os tratamentos térmicos e a mudança de cor nas gemas primeiro se dá um passo para trás para se entender a origem da cor no rubi.

O coríndon é um material industrial cru, valorizado por suas qualidades ópticas, mecânicas e químicas, suas variações gemológicas são o rubi e as safiras coloridas (Giuliani *et al.*, 2014).

Um cristal de coríndon é incolor e composto puramente de óxido de alumínio, conhecido também como safira branca ou incolor. O alumínio trivalente na estrutura do coríndon constitui pares de elétrons que não absorvem luz no espectro visível (Nassau, 1976).

2.3.2 Cromo

Quando o coríndon contém em torno de 1% ou mais de óxido de cromo (III) Cr_2O_3 , para que a cada cem alumínios, um seja substituído por um cromo, então o material adquire uma cor vermelha marcante e é conhecido como rubi (Nassau, 2001). No geral, o vermelho do rubi é principalmente atribuído ao cromo, e sua fluorescência vermelha melhora a percepção do seu tom marcante (Liu *et al.*, 2012).

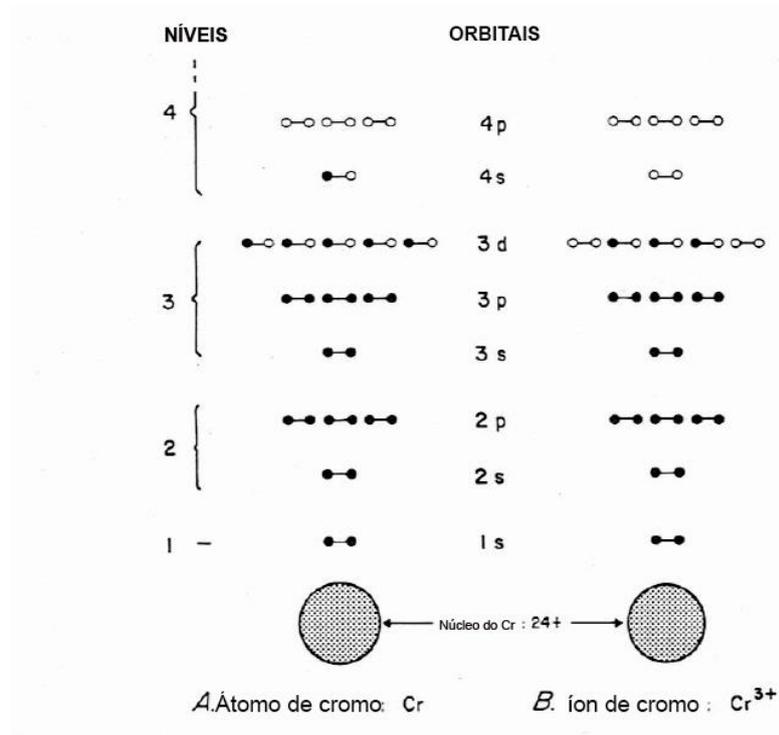


Figura 1. Distribuição eletrônica do cromo no estado fundamental e como íon trivalente. Adaptado de Nassau (2001)

O cromo trivalente, que substitui o alumínio III na estrutura do coríndon, possui três elétrons desemparelhados no subnível 3d, que são os responsáveis pela cor dos compostos contendo esse íon (Nassau, 1976). A cor é sempre resultado da transição de elétrons nos íons ou na estrutura cristalina de um nível para outro (Yoder, 2006).

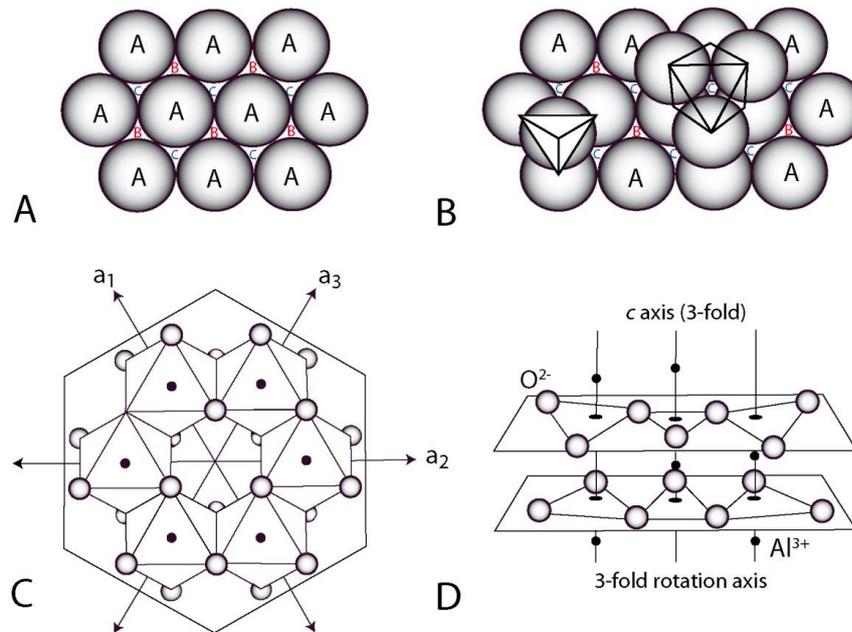


Figura 2. (A) - empacotamento hexagonal compacto de esferas de O²⁻. (B) – campo octaédrico formado pela superposição de três esferas da posição B sobre três esferas na posição A. (C) – estrutura cristalina do coríndon perpendicular ao eixo “c” (D) – estrutura do coríndon em visão perspectiva. Fonte: Giuliani et al. (2014).

O cromo na estrutura do rubi é cercado por 6 oxigênios na forma de um octaedro distorcido, conseqüentemente forma-se um campo elétrico em torno do íon de cromo que recebe o nome de campo cristalino (Nassau, 2001,1976).

Quando o metal de transição está em coordenação octaédrica, com seis ligantes idênticos situados ao longo do plano cartesiano, os elétrons em todos os orbitais 3d são repelidos por íons carregados negativamente e se dividem em dois grupos de orbitais, o grupo t_{2g} contendo 3 orbitais degenerados (de mesma energia – d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e o grupo e_g com dois orbitais degenerados ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), onde o subscrito “t” significa “*three fold degeneracy*” (triplamente degenerados) e “e” significa “*two fold degeneracy*” (duplamente degenerados) (Nassau, 2001; Burns, 1993; Yoder, 2006). Não é objeto deste trabalho abordar o significado do restante dos subscritos.

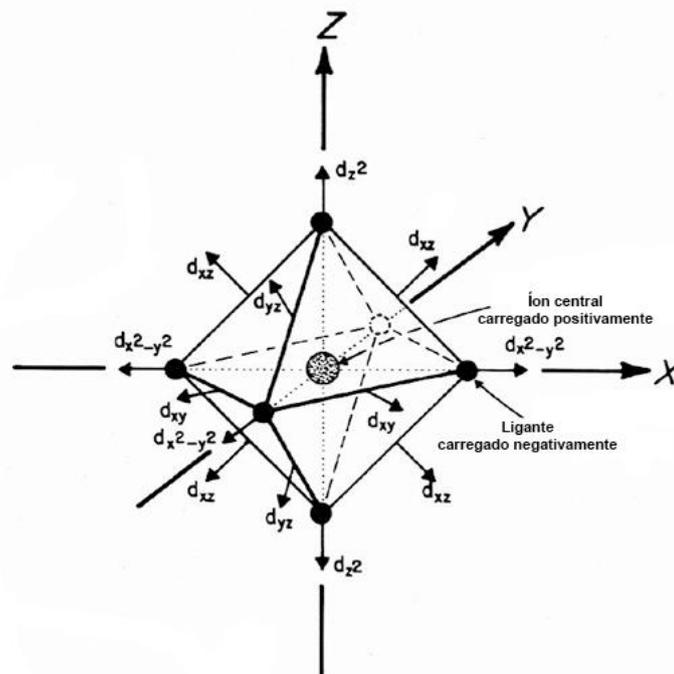


Figura 3. Interação dos orbitais-d do íon central com seis ligantes em arranjo octaédrico. Adaptado de Nassau (2001).

Os lobos do grupo de orbitais e_g apontam em direção aos ligantes, como conseqüência os elétrons desses orbitais são mais repelidos que os elétrons nos orbitais t_{2g} , que por se situarem entre os ânions também são repelidos, porém com menos força. A diferença de energia entre os grupos de orbitais t_{2g} e e_g é designada por Δ_0 (Burns, 1993; Klein, 2001).

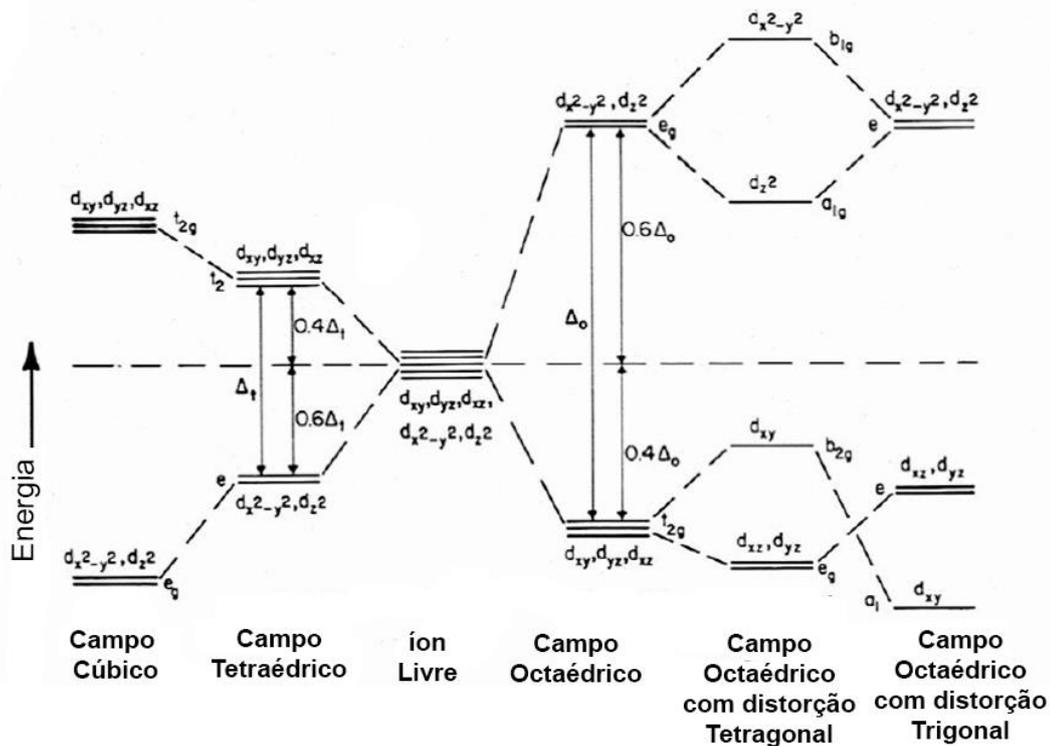


Figura 4. divisão dos cinco orbitais-d em diversos campos ligantes. Adaptado de Nassau (2001)

A magnitude de Δ_0 depende da simetria dos ligantes, da valência do cátion, da natureza dos ligantes, da distância Inter atômica entre o metal e os ligantes, pressão e temperatura (Burns, 1993).

A consequência de um campo cristalino dividindo os orbitais em conjuntos de energia distintas é que um elétron de um conjunto inferior de energia (no caso o t_{2g}) pode “pular” para um orbital no conjunto de maior energia (e_g). Para que essa transição ocorra é necessária uma energia exatamente igual à diferença de energia entre os conjuntos de orbitais, no caso Δ_0 (Yoder, 2006).

Em um mineral como o peridoto, membro da série das olivinas, constituído por um tetraedro independente de SiO_2 ligado a Mg^{2+} e Fe^{2+} em coordenação octaédrica, a diferença de energia entre os conjuntos de orbitais é fornecida em parte pela região infravermelha e parcialmente pelo espectro visível no componente vermelho da luz branca. A absorção da componente vermelha ocorre para que haja transição de um elétron do conjunto t_{2g} para o conjunto e_g , resulta na cor verde-amarelada transmitida pelo cristal (Klein, 2001).

No rubi, no entanto, a transição dos elétrons desemparelhados de um conjunto de orbitais para outro não é tão simples. Enquanto o ferro cromóforo no peridoto possui coordenação octaédrica, no rubi, o cromo ao substituir os íons de alumínio

provoca uma distorção no campo elétrico ao redor do átomo de cromo, gerando um campo octaédrico trigonalmente distorcido. Isso causa uma diferença de energia nos orbitais alterando ainda mais sua energia. Essa distorção na coordenação octaédrica ocorre devido às diferenças na carga elétrica do cromo e sua distribuição de elétrons em relação ao alumínio.

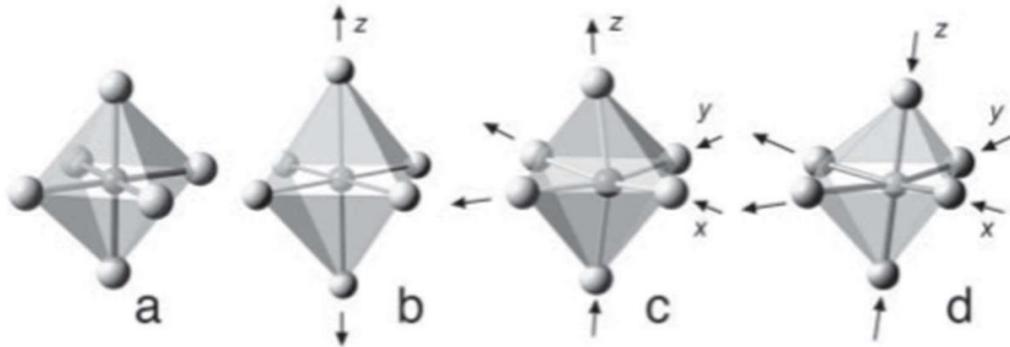


Figura 5. Diferentes tipos de empacotamento octaédrico. (a) Sem distorção, (b) distorção tetragonal. (c) distorção trigonal e (d) distorção ortorrômbica. Fonte: Stoyanov et al. (2007).

A distorção do campo octaédrico move os ligantes Z, X e Y de forma que os orbitais d_{xy} se distanciam do íon central, perdendo energia. A perda de energia dos orbitais d_{xy} faz com o que o grupo t_{2g} , antes triplamente degenerado, se divida em dois orbitais degenerados de maior energia (d_{xz} e d_{yz}) e um orbital de menor energia (d_{xy}). Os orbitais do grupo e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_z^2) não são afetados pela distorção do campo cristalino e se mantêm degenerados.

Dividindo-se os orbitais em 3 níveis distintos de energia os elétrons desemparelhados no nível de menor energia podem se excitados para pularem para uma variedade de orbitais distintos.

A teoria do campo ligante estabelece resultados quantitativos referentes à absorção e transmissão de luz que ocorrem com a transição dos elétrons nos diferentes níveis de energia.

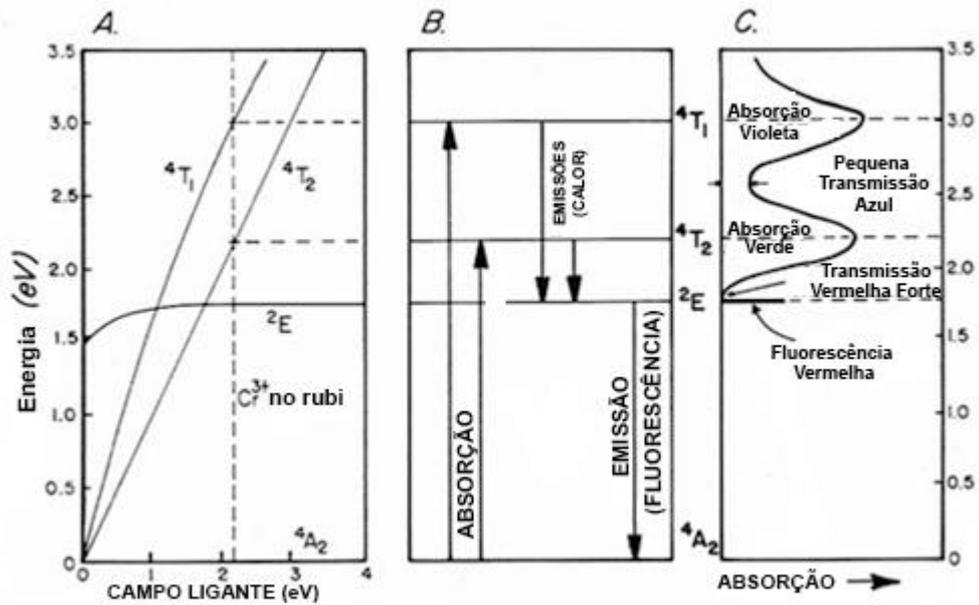


Figura 6. (A) diagrama do Cr^{3+} em campo octaédrico distorcido, (B) níveis de energia e transições no rubi, (C) o espectro de absorção resultante e fluorescência no rubi. Adaptado de Nassau (2001).

O efeito da força do campo ligante nos níveis de energia resultantes é mostrado na figura acima, nomeados de acordo com termos de espectroscopia nos níveis $4A_2$, $2E$, $4T_2$ e $4T_1$.

Quando os elétrons não estão excitados, eles se situam no nível $4A_2$, que é o estado de menor energia, estado fundamental ou *ground level*. De acordo com as regras de seleção, não há transição de $4A_2$ para $2E$, somente de $4A_2$ para $4T_2$ ou para $4T_1$. Essas duas transições correspondem a energia da luz verde-amarelada (2.2 eV) e violeta (3 eV), respectivamente, absorvidas quando a luz branca passa pelo rubi. A luz remanescente é predominante vermelha, originando, a cor vermelha do rubi (Nassau, 1976, 2001).

As regras da seleção também se aplicam quando os elétrons retornam ao nível fundamental (*ground level*). Em vez de retornar para o nível fundamental em um salto, os elétrons retornam primeiro para o nível $2E$, emitindo energia de 1,2eV do nível $4T_1$ e 0,4eV retornando do nível $4T_2$. Ambas as energias correspondem à porção infravermelha do espectro e resultam na liberação de uma quantidade significativa de calor pelo rubi. A partir do nível $2E$ os elétrons retornam ao nível fundamental $4A_2$, liberando energia de 1,79eV e causando emissão de luz vermelha, produzindo a fluorescência forte e característica do rubi que adiciona ainda mais à sua cor vermelha (Hughes, 1990).

2.3.3 Outros elementos cromóforos

O coríndon como mineral alocromático, pode possuir, além do cromo, uma série de elementos cromóforos em sua estrutura. Em um rubi sintético de composição controlada em laboratório, os elementos cromóforos são cuidadosamente adicionados para causar a cor desejada. No entanto, no coríndon natural sua composição está sempre relacionada ao tipo de depósito geológico que o originou. Essa assinatura química dá a cada coríndon uma composição única com diferentes impurezas e elementos cromóforos em diferentes concentrações. A cor resultante do coríndon se dá com a soma da absorção de luz de cada cromóforo presente, originando os vários tipos de coríndon conhecidos: rubi, que é vermelho, safira azul, safira amarela, safira rosa, safira verde, safira laranja etc.

De acordo com Dubinsky *et al.* (2020), o coríndon possui seis principais cromóforos: Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, $\dot{h}\text{-Fe}^{3+}$ e $\dot{h}\text{-Cr}^{3+}$. Além desses elementos, Emmett *et al.* (2017) aponta a presença de Si como papel importante na coloração de coríndon devido às interações de Si e outros íons na compensação de carga na estrutura do cristal.

Como visto anteriormente, o elemento traço Cr^{3+} é uma causa direta de cor no coríndon, originando a coloração vermelha do rubi ou rosada em safiras. Elementos traços também podem interagir uns com outros criando cromóforos, como o caso do par $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$.

O ferro e o titânio podem substituir o alumínio na estrutura do coríndon. O ferro ferroso e o titânio tetravalente podem interagir entre si, se localizados próximos uns aos outros. Um elétron pode saltar do Fe^{2+} para o Ti^{4+} quando estimulado por raios de luz, absorvendo luz visível no processo nas regiões amarela e vermelha do espectro, causando a cor azul na safira (Hughes, 1990).

O vanádio trivalente, substituindo o Al^{3+} na estrutura do coríndon, pode causar cores esverdeadas ou arroxeadas no cristal.

2.3.4 Compensação de cargas

A compensação de cargas na estrutura cristalina pode dar origem a defeitos cristalinos como a formação de buracos de elétrons (\dot{h}), que associados a outros elementos podem ser fortes absorvedores de luz. No coríndon natural, a presença de buracos de elétron associados com o ferro ou cromo causa intensas cores amarelas e laranjas no coríndon (Dubinsky *et al.*, 2020).

No coríndon, por exemplo, quando a concentração de Mg na estrutura ultrapassa a soma das concentrações de Si e Ti, o excesso de Mg é compensado por buracos de elétron em condições oxidantes ou vacâncias de oxigênio em condições redutoras (Emmett *et al.*, 2017).

Defeitos de compensação de carga ocorrem quando íons de um determinado estado de valência são substituídos por íons de um estado de valência diferente, resultando em um desequilíbrio de carga. Para compensar esse desequilíbrio de carga, outros íons na estrutura cristalina mudarão seu estado de valência para manter a neutralidade global de carga. Essa mudança no estado de valência pode resultar em um defeito na rede cristalina.

O defeito cristalino se refere a qualquer desvio em uma estrutura cristalina perfeita. Dessa forma, impurezas, vacâncias de íons, íons intersticiais, elétrons livres e buracos de elétrons são defeitos cristalinos (Emmett *et al.*, 2003).

Ao se discutir o efeito da compensação de cargas e formação de defeitos cristalinos no coríndon deve-se pensar na carga de um íon relativa à estrutura perfeita. No caso dos íons com cargas positivas em excesso em relação ao íon da estrutura original (exemplo Ti^{4+} substituindo o Al^{3+}) são denominados doadores pois necessitam doar um elétron extra para entrar na estrutura (carga relativa +1). Similarmente, íons com carga relativa de -1 são denominados receptores, pois devem ganhar um elétron para entrar na estrutura.

Da mesma forma essas propriedades também podem ser aplicadas a outros efeitos pontuais na estrutura do coríndon. Ou seja, vacâncias de oxigênio possuem carga relativa +2, e alumínios intersticiais +3, ambos doadores, enquanto oxigênios intersticiais (-2) e vacâncias de alumínio (-3) são receptores.

Um cristal deve ser eletricamente neutro, o que significa que a soma de todas as cargas relativas positivas e buracos de elétron devem ser iguais à soma das cargas relativas negativas e elétrons livres.

Existem várias maneiras das quais a compensação de carga pode ocorrer. Durante o crescimento do coríndon em baixa temperatura, pares de íons com cargas +2 e +4 podem ser incorporados perto uns dos outros na estrutura do cristal. A carga total do par (+6) é a mesma de dois íons de alumínio III, dessa forma, na substituição o cristal permanece eletricamente neutro.

Vacâncias e íons intersticiais também podem compensar cargas dos elementos traços. Uma vacância de oxigênio, por exemplo, pode compensar dois íons divalentes. Um oxigênio intersticial pode compensar dois íons tetravalentes. Da mesma forma, uma vacância de alumínio pode compensar três íons tetravalentes, e um íon de alumínio intersticial pode compensar três íons divalentes. Em casos especiais, um elétron livre (carga relativa -1) pode compensar um íon tetravalente, da mesma forma que um buraco de elétron (carga relativa +1) pode compensar um íon divalente (Dubinsky *et al.*, 2020). Um buraco de elétron no coríndon pode ser visto como um oxigênio de carga -1 ao invés de -2, esse íon é um forte absorvedor de luz (Kvapil *et al.*, 1973).

A forma com que os íons aliovalentes (de carga diferente à do íon que está substituindo na estrutura) são compensados pode ser um fator determinante na cor do coríndon.

2.4 Tratamento térmico e mudança de cor

O tratamento térmico pode ter uma variedade de efeitos em diferentes gemas, geralmente utilizado com a finalidade de clarear, escurecer, alterar a cor de um cristal ou melhorar sua transparência além de criar ou remover efeitos ópticos como de seda e asterismo. A taxa de aquecimento, a duração do tratamento e a presença de aditivos usados no processo dependem do material a ser tratado, variações consideráveis são esperadas quando o material é oriundo de diferentes locais (Nassau, 1981).

Nassau (1984) lista uma série de efeitos do tratamento térmico em diversos minerais, como a destruição de centros de cor, mudança na hidratação, agregação, difusão de gases, difusão de impurezas, precipitação ou solução de uma segunda fase, craqueamento, entre outros. No coríndon, o tratamento térmico pode ser utilizado para gerar alguns desses efeitos.

O tratamento térmico pode alterar a maneira de como a compensação de carga ocorre na estrutura do coríndon. Como dito anteriormente, a forma como ocorre a compensação de carga em um cristal pode afetar sua cor.

A compensação de carga tende a sempre ocorrer da forma mais fácil, por exemplo, durante a formação de um cristal de coríndon é bem mais provável que a carga de um íon tetravalente seja compensada por um íon bivalente do que por uma vacância ou íon intersticial, pois se utiliza muito mais energia térmica para criar um defeito cristalino na estrutura. Porém, quando o coríndon é aquecido a altas

temperaturas, a compensação por vacâncias, íons intersticiais ou buracos de elétrons se torna mais provável (Emmett *et al.*, 2003).

A difusão de gases, solução e precipitação de outras fases também possuem um papel fundamental na mudança de cor do coríndon por meio de tratamento térmico. Muitas safiras, por exemplo, possuem as impurezas ideais necessárias para produção de azul intenso, porém, a depender do estado de oxidação desses elementos essas gemas podem exibir pouca ou nenhuma coloração (Hughes, 1990). Gemas pálidas como as safiras *geuda* do Sri Lanka são tratadas de forma a utilizar das impurezas já presentes e disponibilizar os elementos cromóforos necessários para produzir cores desejáveis além de melhorar a transparência das gemas diminuindo efeitos como seda e nebulosidade nas gemas pela dissolução de inclusões.

O tratamento de safiras que contém alta concentração de agulhas de rutilo ocorre em atmosfera redutora. O calor dissolve o rutilo e disponibiliza o titânio em uma solução sólida, enquanto a atmosfera redutora converte o ferro férrico para o estado ferroso. O resfriamento rápido das gemas tratadas é realizado para prevenir o rutilo de se cristalizar novamente, mantendo o titânio disponível e formando o par $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, responsável pela coloração azul intensa nas safiras (Hughes, 1990). Nas safiras, o cromóforo $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ é muito mais eficiente que o cromo nos rubis, cerca de 100 a 1000 vezes mais intenso. Para se produzir um vermelho intenso em um rubi é necessário cerca de 1% de cromo, enquanto nas safiras apenas um centésimo dessa porcentagem do par ferro-titânio se faz necessário para produção do azul intenso (Nassau, 1984).

Stephan *et al.* (2020) realizaram experimentos com diversas amostras de coríndon com diferentes composições em atmosfera oxidante e obtiveram resultados interessantes como o desenvolvimento de amarelo e azul em safiras. Stephan e colaboradores concluíram que em atmosfera oxidante as amostras com alta concentração de ferro podem se tornar amarelas devido à mudança no estado de oxidação e formação do Fe^{3+} ; amostras com alta concentração de ferro e titânio e baixa concentração de magnésio se tornam azuis devido à formação dos pares $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$; amostras que continham ferro e alto conteúdo de magnésio e baixa concentração de titânio se tornam amarelas devido à formação de defeitos (Fe - Mg - O). Embora no último caso pode-se questionar se a formação da cor amarela esteja realmente ligada à formação de defeitos ou se ocorre pela compensação de cargas entre Mg^{2+} e

Ti⁴⁺, que formam pares que não geram cor, disponibilizando o Fe³⁺ na estrutura, o que explicaria a produção da cor amarela.

Themelis (1992) é uma das maiores fontes de experimentos com o coríndon, tendo utilizado de diversas variações de parâmetros para obtenção de resultados satisfatórios em rubi e safiras de todo o mundo. Em seu livro (*The heat treatment of Ruby and sapphire*, 1992) são listadas uma série de processos de mudanças de cor no coríndon como: redução do tom azulado e arroxeadado em rubi com experimentos em diferentes atmosferas, desenvolvimento da cor laranja em safiras da Tanzânia e do Sri Lanka, desenvolvimento da coloração rosa intensa em safiras de cor rosa clara ou laranja, produção de cor azul em safiras brancas, intensificação e clareamento de cor em geral, redução de zonação, desenvolvimento e remoção de asterismo e seda, entre outros.

A presença de fraturas além de impactar significativamente na transparência das gemas, através de dispersão, reflexão e bloqueios na passagem de luz, pode também afetar a coloração do material. Isso se dá porque a luz pode ser absorvida ou refletida de maneiras distintas ao passar pelas áreas fraturadas da gema. Dessa forma, agregado ao tratamento térmico, o preenchimento ou cura das fraturas pode ocasionar melhorias na transparência e até na cor dos minerais tratados.

O preenchimento de fraturas permite que a luz penetre nas gemas sem se dispersar nas linhas de fratura, melhorando sua transparência, além de minimizar a reflexão de luz na superfície das fraturas, especialmente se o material utilizado no preenchimento possuir o índice de refração próximo ao do mineral.

2.5 Depósitos de coríndon no mundo

Graças ao avanço tecnológico, nas últimas décadas o entendimento sobre a formação dos depósitos de coríndon tem se aprimorado significativamente. A compreensão dos variados modelos genéticos de depósitos de coríndon e sua relação com características físico-químicas dessas gemas tem sido fundamental para a compreensão da variação da qualidade do coríndon em diferentes regiões.

Depósitos de coríndon são relativamente abundantes no mundo, no entanto, localidades que produzam rubi e safiras de qualidade gemológica são bem menos comuns. O coríndon de qualidade gemológica é minerado quase exclusivamente em depósitos secundários ou aluvionares, a extração em rochas que contém coríndon,

em depósitos primários é bem menos comum, além de dificultar o processo de extração em relação aos demais (Hughes 1990).

Devido à raridade dessas gemas, as condições geológicas que as produziram devem ser excepcionais. Dessa forma há uma confluência de interesses econômicos, estéticos e acadêmicos em relação à gênese desses minerais (Stern *et al.*, 2013).

Desde 1990, o coríndon tem sido objeto de vários livros de referência e estudos sobre gemologia, mineralogia e geologia dos depósitos dessa gema (Giuliani *et al.*, 2014). Hughes (1990) elaborou uma revisão geral sobre geologia e gemologia do coríndon tratando de temas diversos como tratamentos em coríndon, gemas sintéticas, gênese e geologia dos depósitos de coríndon pelo mundo; Ward (1992) também fez uma revisão geral repleto de fotografias sobre o coríndon em seu livro "*Ruby and sapphire*". Temelis (1992) em seu livro "*The heat treatment of Ruby and sapphire*" documentou diversos parâmetros e métodos usados no tratamento térmico de coríndon; Bowersox & Chamberlain (1995), no livro "*gemstones of afghanistan*" fizeram uma revisão completa e informativa sobre os depósitos de espinélio e coríndon no Afeganistão; Kievlenko (2003) fez uma revisão sobre os depósitos de coríndon gemológico pelo mundo; Liccardo *et al.* (2006) elaborou uma revisão sobre os depósitos de coríndon no Brasil, fazendo a caracterização mineralógica e composicional de rubi e safiras das ocorrências brasileiras de modo a traçar a assinatura geoquímica desse material e interpretar a gênese dos depósitos; Temelis (2008) escreveu o primeiro estado da arte no livro "*gems and mines of Mogok*"; Graham *et al.* (2008) elaborou uma revisão sobre os depósitos de coríndon-gema nos campos basálticos da margem oeste do Pacífico; Stern *et al.* (2013) relacionou em seu artigo "*plate tectonics gemstones*" a formação de depósitos de rubi e jadeíta a processos tectônicos de colisão e subducção; Giuliani *et al.* (2014) no livro "*the geology of gem deposits*", escreveu um capítulo intitulado "*the geology and genesis of gem corundum deposits*", que faz uma revisão geral dos modelos genéticos de coríndon-gema, geologia dos depósitos de coríndon no mundo, bem como modelos de classificação dos depósitos, revisado por Giuliani *et al.* (2020) no artigo "*Ruby deposits: a review and geologic classification*".

2.6 Geologia dos depósitos de coríndon

O coríndon se forma em ambientes geológicos máficos e silicosos, mas é sempre associado a rochas empobrecidas em sílica e enriquecidas em alumínio. Na

presença de sílica, o alumínio é geralmente incorporado por alumossilicatos como feldspatos e micas (Giuliani *et al.*, 2014).

O coríndon gemológico é raro pois necessita da existência de diversas condições como (i) um ambiente que possa disponibilizar alumínio, ou a circulação de um fluido metassomático contendo alumínio; (ii) um fluido parental emitido, seja da rocha hospedeira ou através da circulação de fluidos exóticos de média a alta temperatura; (iii) espaço suficiente para o crescimento do cristal; (iv) incorporação de elementos traços, especialmente cromo, vanádio e ferro do fluido parental à cela unitária do mineral e (v) ausência de deformação cristalina interna durante ou após o crescimento do cristal (Giuliani *et al.*, 2020).

2.7 Classificações dos depósitos de coríndon

2.7.1 Classificação tectônica

Stern *et al.* (2013) associa a distribuição global de rubis e safiras à ambientes geológicos colisionais, considerando o coríndon nesses depósitos como uma “gema de tectônica de placas” e considera três tipos principais de depósitos primários de coríndon.

Os depósitos ígneos são associados a lavas e diques com baixo teor de sílica, como sienitos alojadores de safira no Quênia e álcali-basaltos no leste da Ásia e Austrália (Simonet *et al.*, 2004, Graham *et al.*, 2008). No entanto, como essas lavas e diques com conteúdo de coríndon entraram em erupção ou foram encaixados longe das margens de placas, essas gemas não podem ser exclusivamente atribuídas à tectônica das placas e conseqüentemente não são consideradas pelo autor como “gemas de tectônica de placas”. O vulcanismo alcalino pode refletir o rifteamento e fusão por descompressão, que é um efeito distante da tectônica de placas. Giuliani *et al.* (2020) associa intimamente os depósitos de coríndon a todas as fases do Ciclo de Wilson (geodinâmica de rift, colisão e subducção).

O coríndon-gema de origem metamórfica é associado a colisões continentais e conseqüentemente, indicadores da tectônica de placas. Nos depósitos metamórficos o coríndon gemológico resulta do metamorfismo em fácies anfíbolito-granulito de uma mistura de protólitos ricos em alumínio e pobres em sílica, podendo se formar também devido ao metassomatismo de rochas ricas em alumossilicatos e rochas pobres em sílica.

O terceiro tipo de depósito considerado por Stern *et al.* (2013) é associado à fusão parcial de folhelhos ricos em Al e carbonatos pobres em Si. Stern e colaboradores consideram que existem protólitos e condições adequadas de pressão e temperatura onde as margens passivas (com carbonatos e folhelhos) são subductadas em zonas de colisão continental.

A maioria dos depósitos metamórficos e de anatexia se formaram em associação à grandes colisões continentais, especialmente a Orogenia Alpina, no Cenozoico, que gerou depósitos de coríndon em todo o Sul da Ásia e colisões do Leste africano e Antártica durante o Ediacariano-cambriano que produziu depósitos de coríndon gemológico na África, Índia, Madagascar e Sri Lanka (Stern *et al.*, 2013).

2.7.2 Classificação litológica

A classificação litológica é necessária para se agrupar depósitos gemológicos de acordo com suas características comuns e destacar seus mecanismos gerais de formação (Simonet *et al.*, 2008).

Giuliani *et al.* (2014) classifica os depósitos de coríndon em três principais tipos com base na litologia da rocha hospedeira: Assembleias magmáticas-metamórficas (Tipo I) subdivididos em álcali-basaltos (IA) e Kimberlitos (IB). Rochas metamórficas (Tipo II), são subdivididas em metamórficas *strictu sensu* (Tipo IIA), separados em máficas-ultramáficas (IIA1) e mármore (IIA2), - e rochas hospedeiras metassomáticas (Tipo IIB), que se subdividem em plumasita-metassomáticas (IIB1) e metassomatismo estrutural de zonas de cisalhamento, dobras e falhas (IIB2). E sedimentar (Tipo III) que inclui depósitos sedimentares secundários de fontes como álcali-basaltos e kimberlitos (IIIA) e fontes metamórficas (IIIB).

2.8 Principais períodos de formação de depósitos de coríndon

Associando-se os depósitos de coríndon gemológico a eventos tectônicos, consideram-se quatro períodos principais de formação desses depósitos.

Os depósitos mais antigos são arqueanos (2,97-2,6Ga). Um exemplo é o depósito anortosítico na Groelândia. O depósito ocorre no contato entre dois tipos litológicos, rochas ultramáficas e anortositos, o rubi ocorre em anfibolitos flogopita-calcíticos no contato entre as litologias, formado pela interação metassomática entre as rochas e fluidos gerados por intrusões pegmatíticas. A idade do rubi é correlacionada à idade das intrusões pegmatíticas, em torno de 2,71Ga (Keulen *et al.*, 2020).

O segundo período de formação de coríndon foi durante a orogenia Pan-Africana (750-450Ma) e inclui os depósitos primários de rubi e safira do cinturão gemológico do Leste Africano, Madagascar, Índia e Sri Lanka, que são ligados a processos colisionais entre Gondwana Leste e Oeste durante os eventos tectono-metamórficos Pan-Africanos (Kröner, 1984). Os depósitos metamórficos de rubi e safira do sul de Madagascar possuem inúmeras similaridades geológicas com os depósitos do Leste Africano, Sri Lanka e Sul da Índia (Giuliani *et al.*, 2014).

O terceiro período corresponde à Orogenia cenozoica Alpina, com eventos tectônicos registrados nos Alpes, Himalaia e Ródope (55Ma – Quaternário). Exemplos incluem depósitos metamórficos de rubi na Suíça, Grécia, no Sudeste e Ásia Central. No Himalaia, os depósitos de rubi em mármore ocorrem em blocos metamórficos afetados por eventos tectônicos durante a colisão entre as placas indiana e asiática (Giuliani *et al.*, 2020). Acerca da formação do coríndon nesses depósitos, diversas hipóteses são propostas (Garnier *et al.*, 2008):

(i) durante o metamorfismo regional de rochas calcárias ricas em alumínio; (ii) intrusão de granitóides e pegmatitos em mármore; (iii) metamorfismo de alta pressão em carbonatos impuros em séries evaporíticas e (iv) durante o metamorfismo de lentes evaporíticas intercaladas em mármore, resultando na formação de sais fundidos que reagem com mármore e suas impurezas para produzir fluidos ricos em alumínio (Garnier, 2008, Giuliani, 2003)

Os depósitos do eoceno-pleistoceno são consistentes com eventos tectônicos extensionais ativos no cinturão metamórfico que se estende do Afeganistão ao Vietnã (Giuliani *et al.*, 2020).

O quarto período principal é dominado pela extrusão de álcali-basaltos durante o Cenozoico (65Ma-Quaternário). O coríndon gemológico ocorre em todo o mundo em forma de xenocristais ou em xenólitos ou enclaves incorporados por magmas basálticos durante sua ascensão. Esses depósitos de safira e rubi ocorrem da Tasmânia ao leste da Austrália, sudeste asiático e leste da China até o leste da Rússia. São também encontrados na Nigéria, Camarões, Noruega e Madagascar (Giuliani *et al.*, 2020).

A associação entre eventos magmáticos e tectônicos durante o Cenozoico e a ocorrência de coríndon mostra que o coríndon magmático nos campos basálticos majoritariamente se cristalizou em um ambiente tectônico extensional. Estudos de tectonismo na região da Austrália sugerem que muitos dos coríndons cristalizados em

magmas são relacionados a vulcanismos basálticos episódicos em regime tectônico extensional, associados à abertura dos mares de Tasman e Coral (Sdrolas *et al.*, 2003; Graham *et al.*, 2008).

Os depósitos magmáticos nos basaltos intraplaca se diferenciam dos depósitos metamórficos-metassomáticos de rubis e safiras em mármore, pegmatitos dessilicificados e xistos, associados temporal e regionalmente a eventos tectônicos colisionais (Giuliani *et al.*, 2005; Garnier, 2008; Graham *et al.*, 2008).

2.9 Coríndon no Brasil

Dotado de uma das províncias gemológicas mais importantes do mundo (Svisero & Franco, 1991), o Brasil é um dos países com maior variedade de gemas, ficando em 12^o lugar no ranking dos exportadores de gemas coradas nos anos de 2014 e 2015 (IBGM, 2015).

Porém, o rubi, uma das gemas mais valiosas e cobiçadas no mundo, é produzido principalmente na Ásia e no leste africano, sendo os principais depósitos localizados em Mianmar, Tailândia e Vietnã.

2.9.1 Ocorrências de coríndon no Brasil

Ocorrências dispersas de coríndon nas suas variedades gemológicas, rubi ou safira, são noticiadas no panorama minerário brasileiro há décadas sem que, no entanto, essas gemas tenham obtido destaque, ora devido à produção reduzida, ora em virtude de baixa qualidade para o mercado de gemas. Recentemente, porém, com a natural evolução do conhecimento geológico e do nível de informação a respeito do subsolo nacional, têm surgido novas ocorrências que apresentam grande potencial para modificação deste quadro (Liccardo, 2003). A figura 7, abaixo, mostra as principais ocorrências de coríndon no Brasil.

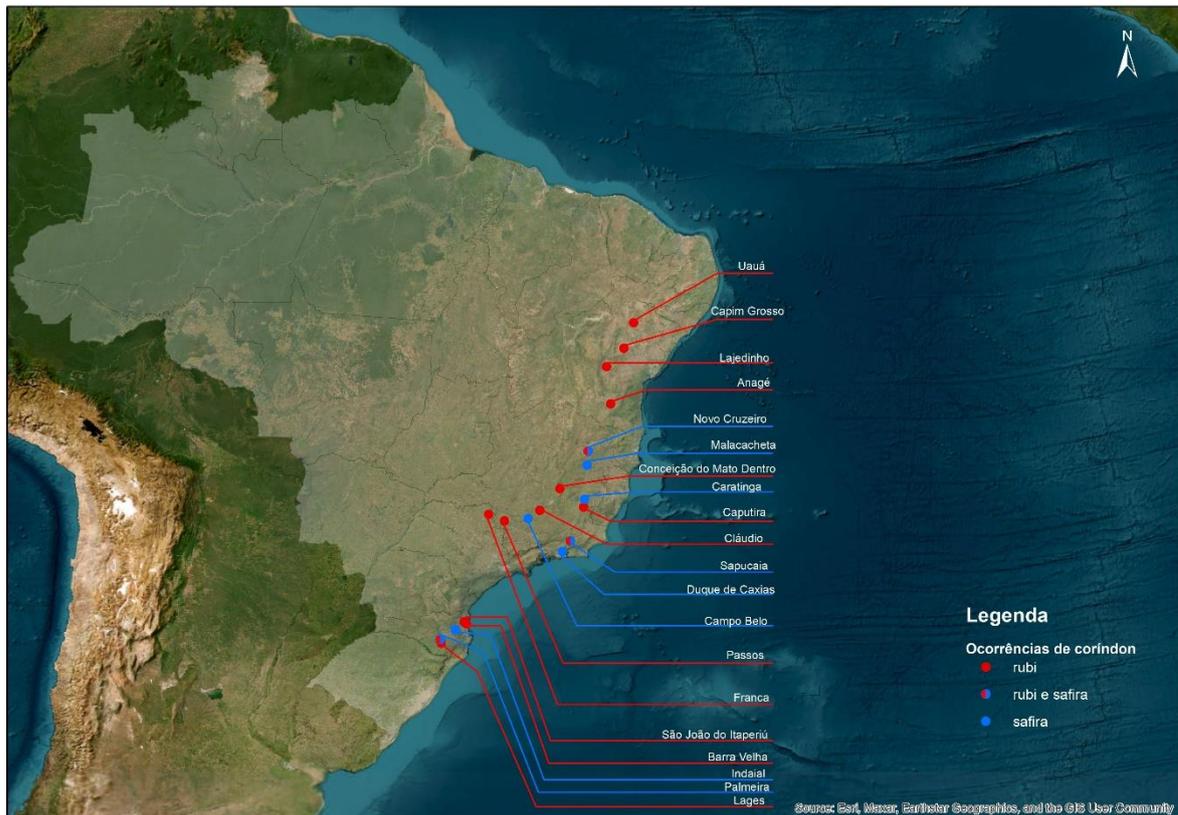


Figura 7. Ocorrências de coríndon no Brasil.

Atualmente existem mais de 30 ocorrências de coríndon no Brasil, a maioria em depósitos aluvionares. Ocorrências importantes de coríndon se concentram principalmente em Minas Gerais com cristais de qualidade gemológica comprovada em Indaiá, além de ocorrências em Palmeiras e Sapucaia, (com amostras de rubi, safira e safira violeta) Malacacheta, Campo Belo, Claudio, Novo Cruzeiro, Conceição do Mato Dentro, Caputira, Datas, Passos e Bom Jesus da Penha. Na Bahia, há registro de ocorrências antigas em Anagé e Capim Grosso, e mais recentemente em Lajedinho, Catingal e Uauá. No Rio de Janeiro, a ocorrência no depósito de Xerém em Duque de Caxias foi importantíssima durante a década de 1960, com a produção de safiras de boa qualidade e cristais de coríndon de mais de dois quilos (Cornejo & Bartorelli, 2020). Em Santa Catarina as ocorrências importantes de coríndon se concentram na porção nordeste do estado, inseridas no complexo granulítico de Santa Catarina, com rubi e safiras que exibem interessantes efeitos ópticos de seda e asterismo, em Barra Velha e São João do Itaperiú.

Themelis (1992) realizou uma revisão geral das principais ocorrências mundiais e experimentos com tratamento térmico de rubi e safira e menciona algumas ocorrências de coríndon no Brasil, e destaca três ocorrências principais: (i) Caratinga, MG, com ocorrências de safira em depósitos aluvionares – material translúcido a

transparente com potencial gemológico; (ii) Malacacheta, MG, com presença de safira transparente; (iii) Jaurú, MS, fragmentos de safira com propriedades similares às safiras do Sri Lanka encontradas juntamente com diamantes em depósitos aluvionares do rio Coxim.

2.9.2 Contexto geológico dos depósitos brasileiros

A ocorrência predominante de coríndon em depósitos secundários no Brasil dificulta a investigação de sua origem. O estudo da associação de minerais pesados, das inclusões sólidas e da composição química, especialmente dos elementos traços têm sido as principais ferramentas utilizadas para essa investigação (Schwarz & Stern 2000).

Liccardo *et al.* (2006) conduziu a caracterização geoquímica de diversas ocorrências brasileiras de rubi e safiras buscando estabelecer a assinatura química desses cristais e conseqüentemente interpretar a gênese desses depósitos no Brasil.

As ocorrências localizadas na região leste de Minas Gerais possuem características geológicas semelhantes, situadas em terrenos metamórficos de alto grau constituídos por gnaisses, granulitos e enderbitos. Em Campo Belo, região centro-sul de Minas Gerais, a ocorrência está presente em depósitos aluviais sobre rochas granulíticas, com a presença de corpos ultramáficos. Já em Malacacheta, localizada no centro-norte do estado, as safiras são encontradas em depósitos aluviais associados a terrenos altamente intemperizados, onde não há afloramentos de rochas encaixantes. No contexto regional, as rochas são metamórficas de médio a alto grau, apresentando também corpos graníticos e metaultramáficos. (Liccardo, 1999, Liccardo & Jordt-Evangelista, 2000, Liccardo *et al.*, 2005).

Em Lajedinho, no sul da Bahia, o coríndon é encontrado em depósitos sedimentares recentes associados a gnaisses de fácies granulito. Na região central do estado, em Catingal, o mineral ocorre como porfiroblastos em paragnaisses de fácies granulito e protólito pelítico (Liccardo *et al.*, 2006). A paragênese mineral é composta de coríndon, álcali-feldspato, plagioclásio, biotita e sillimanita. Essa é uma das poucas ocorrências em que o coríndon é encontrado em rocha inalterada, sendo a outra, a do Rio do Peixe (sul de Tocantins), onde cristais de coríndon centimétricos são encontrados em pegmatitos associados a complexos alcalinos (biotita-nefelina sienito e diorito).

Em Coxim, no leste do Mato Grosso do Sul, o coríndon é encontrado em depósitos aluvionares como mineral-satélite em minerações de diamante. Não há evidências que indiquem possíveis rochas encaixantes, ocorrendo regionalmente somente rochas sedimentares que poderiam conter tanto o coríndon quanto o diamante (Liccardo & Addad, 2001).

3. Contexto geológico local

3.1 Depósito de Barra velha

O local de origem do rubi estudado encontra-se na região de Barra Velha, SC, e está inserido em um domínio gnáissico de alto grau metamórfico, de idades arqueanas e paleoproterozoicas, que constitui parte do Complexo Granulítico de Santa Catarina (Hartmann, 1979).

Silva e Dias (1981) inserem o complexo Granulítico de Santa Catarina a uma área cratônica Arqueana. Litologicamente, a região é representada por ortognaisses granulíticos bandados a maciços, de composição tonalito-granodiorítica, com frequentes variações a sequências de natureza básica a ultrabásica, afetadas por intensos processos tectônicos (Chodur *et al.*, 2021). Adicionalmente ocorrem milonitos granulíticos, blastomilonitos de derivação granulítica, ultramafitos, gnaisses cálcio-silicatados, gnaisses kinzigíticos, anortositos, quartzitos, formações ferríferas e gnaisses cataclásticos (Chodur, 1997).

Cordani (1979) concluiu que a região de Barra Velha permaneceu estável durante o Ciclo Brasileiro, sendo afetada por metamorfismo de fácies granulito ao final do Arqueano e de fácies anfíbolito durante o Transamazônico. Os efeitos termotectônicos advindos deste domínio se manifestaram por meio de reativações localizadas em zonas de falhas e bordas, culminando em uma granitogênese tardi-pós-orogênica a anorogênica. Consequentemente, diversos corpos graníticos foram gerados na região.

Os depósitos sedimentares cenozoicos regionais são uma característica marcante da região, sobrepondo-se às rochas do Complexo Granulítico. Esses depósitos podem ser classificados como de encosta (colúvio-aluvionares) e fluviais. Os depósitos fluviais e aluviais atuais são predominantemente constituídos por sedimentos de granulometrias variadas, que vão desde argilas até grânulos, por seixos e calhaus. Esses depósitos são encontrados nos vales e planícies de inundação de diversos rios da região. As rampas colúviais, por sua vez, são constituídas de sedimentos detríticos grosseiros e mal selecionados, formando-se ao longo das baixas vertentes e ocorrendo regionalmente de maneira expressiva. Nesses compartimentos, destaca-se a acumulação de depósitos de rubi, que ocorrem onde o gradiente diminui no limite do terreno acidentado (Chodur 1993, Chodur *et al.*, 2021).

A figura 8 indica os principais locais de ocorrência de coríndon em Santa Catarina bem como áreas de pesquisa desse mineral.

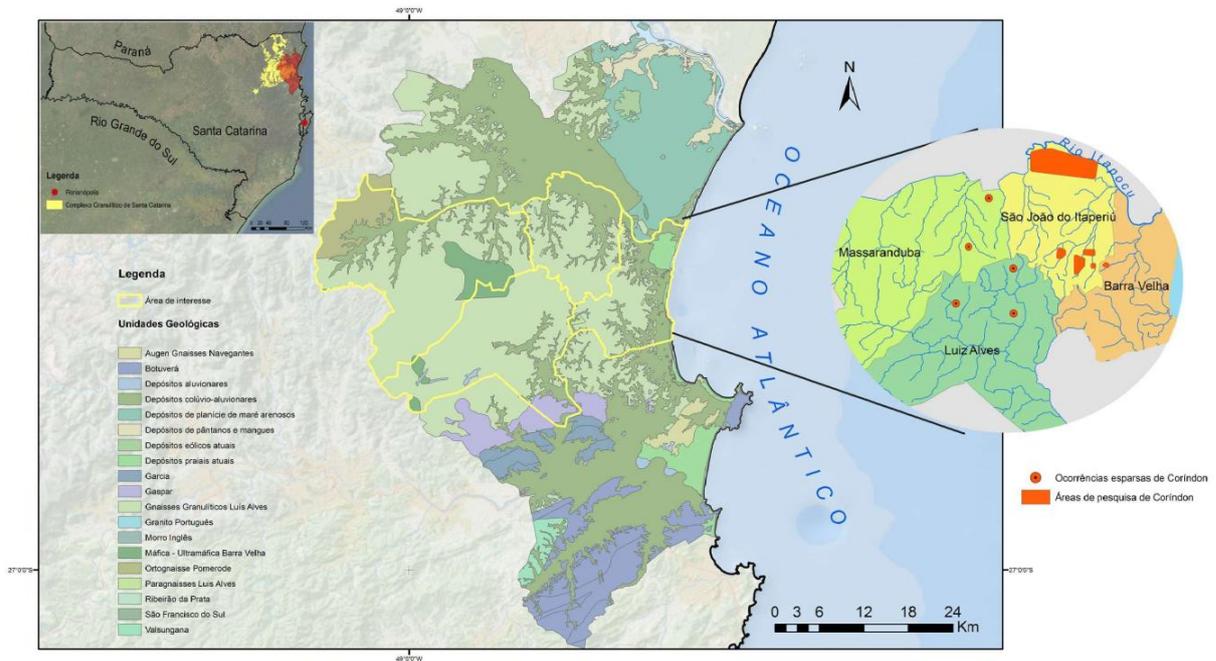


Figura 8. Mapa geológico de Santa Catarina, destacando os principais pontos de ocorrência de coríndon nos municípios de Barra Velha, São João do Itaperiú, Massaranduba e Luiz Alves.

Os depósitos secundários portadores de coríndon são encontrados nos aluviões quaternários do Rio Itapocu e em diversos de seus afluentes, assim como em colúvios. Esses depósitos ocorrem em rampas colúviais, aluviões, coluviões e terraços aluviais, originando-se a partir das rochas do Complexo. São comumente encontrados em zonas aplainadas que favorecem os processos deposicionais, e são caracterizados por sua distribuição geográfica ampla, embora descontínua. A presença e a quantidade desses depósitos variam de acordo com a topografia do substrato em que se encontram localizados.

O coríndon se concentra principalmente nos depósitos rudáceos existentes no sopé das elevações, sendo encontrados também nas planícies aluvionares da região, de forma dispersa, nas fácies constituídas por níveis de cascalhos. Em alguns locais, o coríndon também pode ser encontrado na superfície de solos de cobertura existentes nas porções mais elevadas, principalmente em canais de escoamento de águas pluviais (Chodur *et al.*, 2021).

3.2 Geologia e gênese do depósito de Barra Velha

A gênese do coríndon é geralmente associada a ambientes geológicos associados a metamorfismo de fácies anfíbolito a granulito em cinturões metamórficos

com litologias ricas em alumínio e/ou empobrecidas em sílica, rochas afetadas por processos metassomáticos e vulcanismo basáltico alcalino em ambientes de rift continental (Giuliani *et al.*, 2014).

O arredondamento praticamente inexistente tanto dos grãos de quartzo quanto do material lítico associado, atestam um transporte de curta distância. A ausência quase completa de argila nos níveis mais profundos de cascalho, é compatível com a extração seletiva de material fino sob fluxo concentrado em vertentes pouco protegidas pela vegetação. O fato de se encontrar coríndon e fragmentos de quartzo nos solos argilosos atuais que recobrem os cascalhos, mostra que o mineral continua sendo depositado pelos processos atuais (Chodur, 1997).

Elaborar um modelo genético da rocha hospedeira de coríndon na ausência de um depósito primário é um desafio. O conhecimento acerca da formação de depósitos globais de coríndon sempre foi escasso devido à existência de poucos dados genéticos de depósitos primários de coríndon, seja pela presença majoritária de depósitos secundários, ou pela inacessibilidade de diversos depósitos localizados em zona de conflito ou com acesso geográfico restrito.

Existem duas interpretações para os processos genéticos do coríndon de Barra Velha. Análises microtermométricas em inclusões fluidas no coríndon de Barra Velha realizadas por Chodur (1997) apontam correlações entre a formação do coríndon em fácies granulito, com a presença de inclusões fluidas carbônicas, com temperatura de fusão de $-56,6^{\circ}\text{C}$, que reflete ambiente anidro, típico de metamorfismo em fácies granulito. Chodur (1997) sugere que a granulitização que afetou as rochas da região tenha afetado também sedimentos aluminosos pré-existentes, gerando o coríndon a partir de minerais aluminosos. As porções de rochas ultramáficas existentes como lentes e intercalações nos gnaisses atuaram como fontes de cromo, fato evidenciado pela variação de cores exibidas pelos cristais.

Para Jordt-Evangelista e Liccardo (2002) a rocha fonte de coríndon não existe mais. Durante o Ciclo Brasileiro, a ocorrência de eventos tectônicos provocou um extenso fraturamento nas rochas, o qual frequentemente foi preenchido por veios de quartzo, desencadeando uma dessilicificação das encaixantes nas regiões de contato. As porções de granulito mais ricas em alumínio poderiam ter cristalizado o coríndon, com a saída de quartzo (enriquecimento residual) e, ao mesmo tempo, esse processo tornaria as rochas mais suscetíveis ao intemperismo. O mecanismo de dessilicificação, portanto, representa um fator crucial para a formação localizada de

coríndon nas antigas rochas granulíticas, explicando a ausência deste mineral nas rochas presentes atualmente na região, uma vez que o acúmulo de alumínio teria sido restrito às áreas de metassomatismo.

Liccardo (2003) não descarta um metassomatismo entre o granulito do Complexo e rochas ultramáficas descritas regionalmente intercaladas aos gnaisses. Vários fatores culminam para essa interpretação genética dos depósitos de coríndon como a difusão de cromo das rochas ultramáficas, causando coloração vermelha no rubi e nas safiras rosa da região, proximidade dos depósitos e espécimes com baixo grau de transporte à zonas de fraturamento e falhas (processos genéticos-tectônicos) associados à presença de blocos angulosos de quartzo, a presença de argila caulínica nos depósitos, possivelmente fruto de alteração de auréolas de feldspato, que originalmente teriam envolvido os cristais de coríndon nas zonas de contato.

A gênese metassomática do coríndon se dá durante processos hidrotermais e/ou bi-metassomáticos, no contato entre duas litologias contrastantes (granito ou pegmatito contra rochas máficas-ultramáficas, mármore ou gnaiss). As reações bi-metassomáticas são relacionadas à infiltração de soluções pós-magmáticas originadas de granitos ou de outros eventos magmáticos ou metamórficos. O mecanismo de dessilicificação envolve a difusão de sílica, de uma rocha rica em sílica para uma litologia contrastante (rochas máficas-ultramáficas), em uma taxa mais rápida que a difusão de alumínio (Korzhisky, 1964). Processos similares de formação metassomática de coríndon por dessilicificação foram estudados por Bridges (1982) nos depósitos de Transvaal, Africa do Sul.

4. Metodologia

4.1 Aquisição do material

Os exemplares de coríndon utilizados na realização deste trabalho foram cedidos pelo geólogo Nelson Chodur. O coríndon cedido foi objeto de estudo para elaboração da tese de doutorado intitulada “Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina” e, portanto, caracterizado química e mineralogicamente em 1997, durante o desenvolvimento do trabalho citado.

A amostragem do coríndon (Chodur, 1997) no depósito de Barra Velha foi realizada principalmente em solos e sedimentos derivados de gnaisses granulíticos e de demais litotipos encontrados, como ultramafitos e quartzitos, nas proximidades da Lavra do Escalvado, principal área de lavra na região. Após a aquisição, foi feita a seleção do material cedido para separar o material de maior qualidade, pois muitos cristais são intensamente fraturados, opacos ou muito pequenos.

4.2 Etapa pré-tratamento

A etapa pré-tratamento consistiu na avaliação e preparação do material para o tratamento térmico e futura comparação. A análise do material foi realizada por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura acoplada com EDS, espectrofotometria e registros fotográficos.

A preparação das amostras para o tratamento incluiu corte e polimento de alguns exemplares para análise e tratamento químico com imersão em ácido sulfúrico durante 48h para limpeza do material.

4.2.1 Microscopia óptica

O imageamento por microscópio auxiliou a seleção das amostras a serem submetidas ao tratamento térmico. As amostras selecionadas para o tratamento térmico devem levar em consideração a morfologia dos cristais, a presença de inclusões e fraturas.

As imagens foram obtidas manualmente no laboratório de microfósseis calcários da UFRGS utilizando o software Zen 2.6 lite (blue edition) e o estereomicroscópio da marca Zeiss, modelo Discovery V8 Stereo com a câmera digital Axiocam 105 color acoplada.

Através de imageamento com aumento de até 50 vezes foi possível identificar diversas características inerentes ao coríndon de Barra Velha, como zonação de cor, planos de partição, inclusões, microfissuras, entre outras características.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS (Energy Dispersive System)

O emprego das técnicas de MEV e EDS é amplamente utilizado na caracterização de materiais, bem como de inclusões em minerais. Como tais métodos são não-destrutivos, o uso dessas técnicas é ideal para caracterização química e mineralógica de minerais-gema (Duarte *et al*, 2003).

Embora o material de Barra Velha já tenha sido caracterizado em trabalhos anteriores, para avaliação das amostras de rubi a serem tratadas as técnicas de MEV e EDS foram aplicadas para a avaliação da composição química, análise de inclusões e análise morfológica do material, para tal utilizou-se o equipamento *Jeol JSM 5800 Scanning Microscope*, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.2.3 Espectrofotômetro

Selecionou-se um total de 9 amostras para análise de colorimetria. Para melhores resultados, algumas amostras foram cortadas em lâminas perpendiculares ao eixo “c” e posteriormente polidas.

Para as análises colorimétricas utilizou-se espectrofotômetro do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com padrão de espaço de cores CIE $L^* a^* b^*$ 1964, iluminante D65, com observador a 10° na faixa do espectro eletromagnético de 360 a 830nm.

Para o tratamento dos dados de colorimetria utilizou-se o *software Origin* com o *plugin Chromaticity Diagram*. O tratamento dos dados foi realizado com a importação dos dados de fotoluminescência gerados pela análise do espectrofotômetro, em seguida os eixos x,y e z do diagrama são calculados e convertidos para base CIE 1931 e plotados no diagrama de cromaticidade.

O espaço de cores CIE Lab* é particularmente útil em aplicações que envolvem comparação, correspondência e medição precisas de cores e têm se provado uma ferramenta útil na espectrofotometria de gemas.

A uniformidade perceptual deste espaço de cores o faz adequado para avaliar e comunicar a diferença entre cores, independentemente das peculiaridades da visão individual, dessa forma, embora a mudança de cor causada por tratamento em gemas possa ser diferente de pessoa para pessoa, a quantificação dessa mudança pode ser avaliada por meio de análise colorimétrica.

4.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico das amostras foi realizado no Instituto de Física da UFRGS utilizando Forno de Câmara de Alta Temperatura com Carregamento Inferior – BLF. As condições de tratamento ocorreram em atmosfera oxidante, temperatura máxima de 1600°C e rampa de aquecimento e resfriamento padronizada para todas as amostras. A rampa de aquecimento consistiu em aumento de 2,2°C por minuto durante 12h, mantendo-se por 4h em temperatura fixa de 1600°C. Para o resfriamento das amostras a rampa de resfriamento foi de 2,7 °C/min durante 8h, temperatura constante de 300°C durante 30 minutos e desligamento do forno até o resfriamento completo em temperatura ambiente. Das amostras avaliadas 08 foram selecionadas para o tratamento térmico comum e 02 para o tratamento térmico flux healing. Foi utilizado cadinho de alumina com “cama” de pó de alumina para evitar choque térmico do material.

4.4 Flux Healing

Para o tratamento térmico flux healing as amostras foram envoltas em uma pasta composta por mistura de bórax e água deionizada e levadas ao forno, obedecendo os mesmos parâmetros das amostras tratadas pelo método anterior. O tratamento com bórax foi experimental devido a possibilidade de oxidação do forno, dessa forma apenas duas amostras foram tratadas utilizando este método.

4.5 Etapa pós-tratamento

A etapa pós-tratamento consistiu nos passos comparativos entre o material pré-tratado e pós-tratado, nesse caso, análises com espectrofotômetro foram realizadas novamente, bem como os registros fotográficos.

5. Resultados

Assim como na metodologia, os resultados foram separados nas etapas anterior e posterior ao tratamento térmico.

5.1 Etapa pré-tratamento: caracterização do rubi de Barra Velha

A caracterização do coríndon de Barra Velha é o processo essencial que precede o tratamento dessa gema. Para se avaliar os parâmetros e a forma de tratamento a ser aplicada é interessante se ter uma avaliação completa das características e aspectos gemológicos do material a ser tratado.

5.1.1 Estrutura, morfologia e cristalografia

A morfologia dos cristais ocorre frequentemente como prismas hexagonais $\{11\bar{2}0\}$, bipirâmides hexagonais $\{22\bar{4}3\}$, romboedros $\{10\bar{1}1\}$ e pinacoides basais $\{0001\}$ na forma de cristais euédricos e subédricos e fragmentos irregulares centimétricos.

Análises com lupa binocular e imagens de microscopia eletrônica evidenciam a superfície rugosa do rubi de Barra Velha e revelam a presença de canais circulares milimétricos vazios ou preenchidos por minerais secundários (Fig. 9).

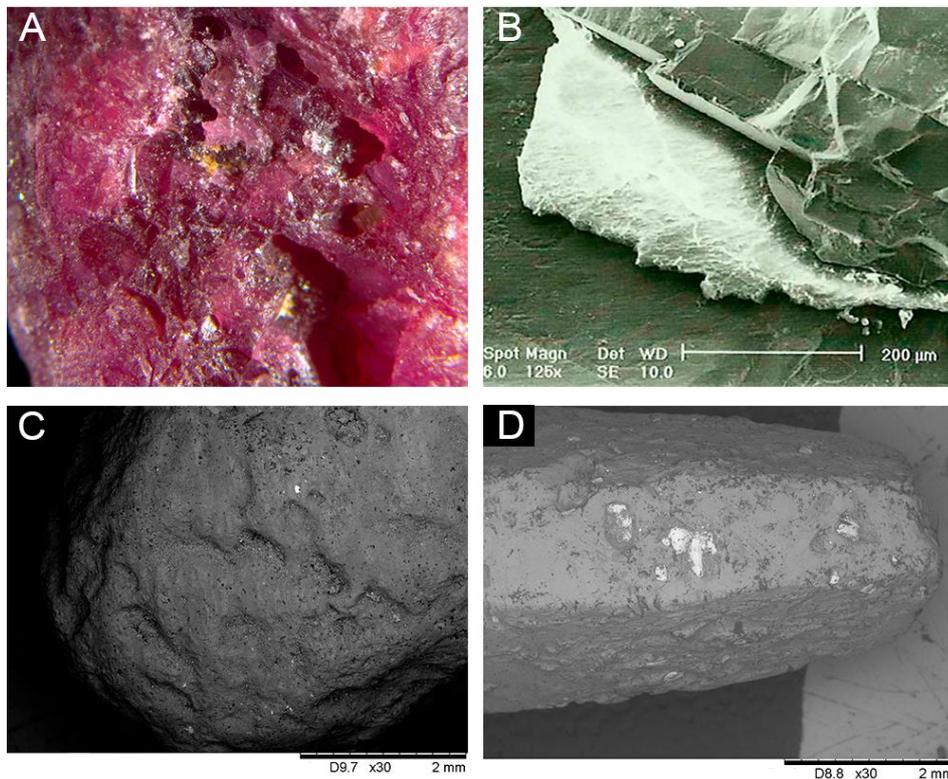


Figura 9. Superfície rugosa do coríndon de Barra Velha, com presença de canais circulares observado através de microscópio óptico (A) e imageamento eletrônico (B,C e D). Presença de diásporo ao logo de plano de geminação no coríndon (B). Fonte: (A,C,D) – o Autor, (B) – Chodur *et al.* (2021).

Observa-se também, nas estrias do rubi, a presença de mineral com clivagem pronunciada (diásporo) ao longo dos planos de geminação.

5.1.2 Inclusões

A caracterização química das amostras de rubi estudadas foi realizada por Chodur (1997) através de análises de microsonda eletrônica e fluorescência de raios X revelando os principais elementos cromóforos: Ti, Cr, Fe e V, sendo o Ferro e Cromo os principais determinantes na coloração dos cristais, com amostras apresentando teor de até 0,83% de cromo em coloração vermelha intensa. Caracterização química adicional por EDS revelou inclusões de rutilo, monazita, óxidos de ferro, clorita e diásporo (Fig. 10).

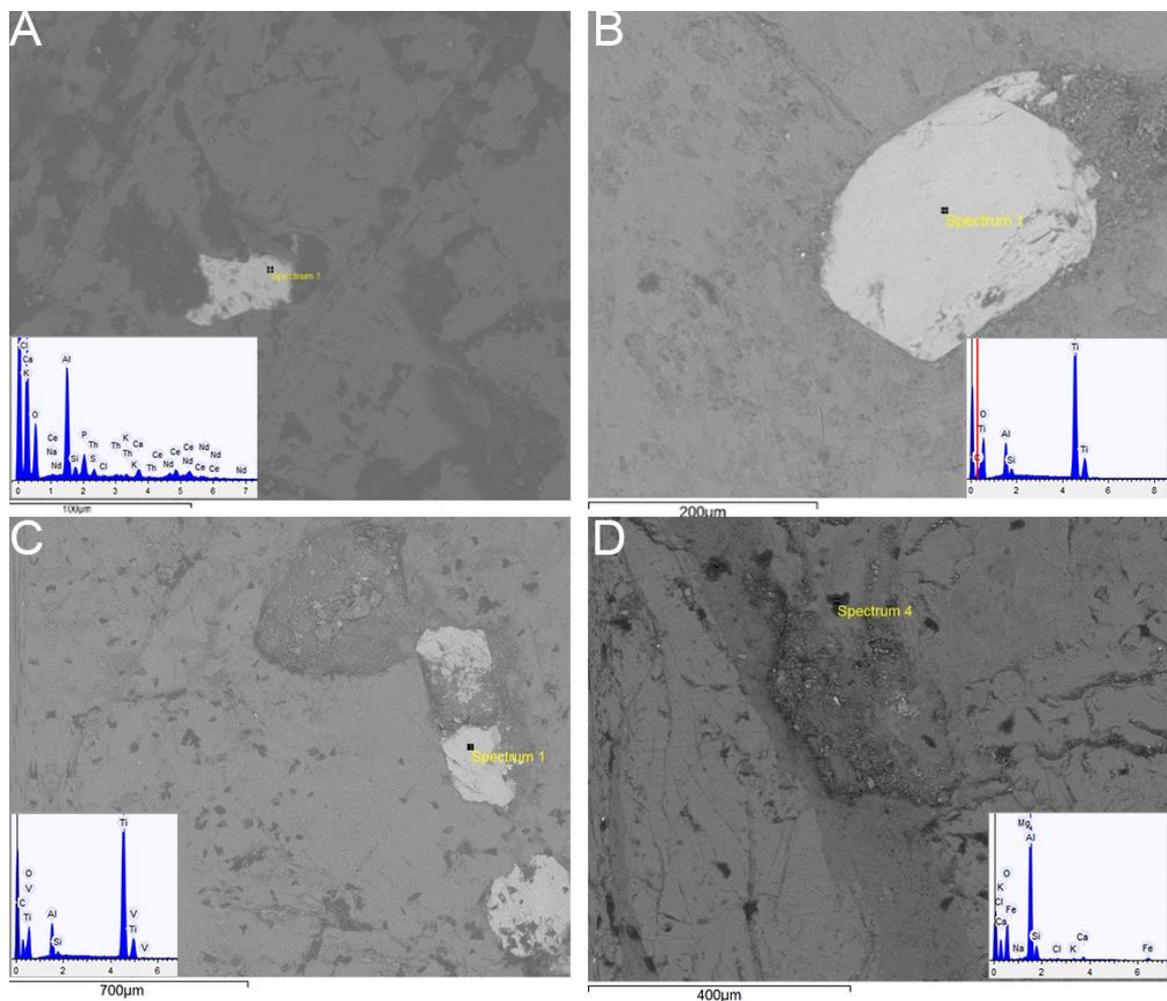


Figura 10. Imagem eletrônica e espectro EDS (energia dispersiva) de inclusões encontradas nas amostras de rubi. A) inclusão de monazita B) e C) inclusões de rutilo e D) inclusão de clorita.

5.1.3 Geminação e partição

No coríndon, a geminação polissintética é observada frequentemente nas faces romboédricas ($10\bar{1}1$) e, mais raramente ao longo do pinacoide basal (0001). O rubi de

Barra Velha não destoa dessa tendência, apresentando maclas polissintéticas que são nitidamente discerníveis por meio das estrias paralelas que surgem nas faces de alguns cristais, principalmente ao longo dos planos romboédricos. Em menor incidência, essas maclas também podem ser identificadas ao longo dos planos basais. A figura 11 abaixo representa em cristais modelo e amostras de rubi a geminação polissintética exibida nos cristais de coríndon estudados. A figura 12 evidencia essas feições em imageamento eletrônico das amostras.

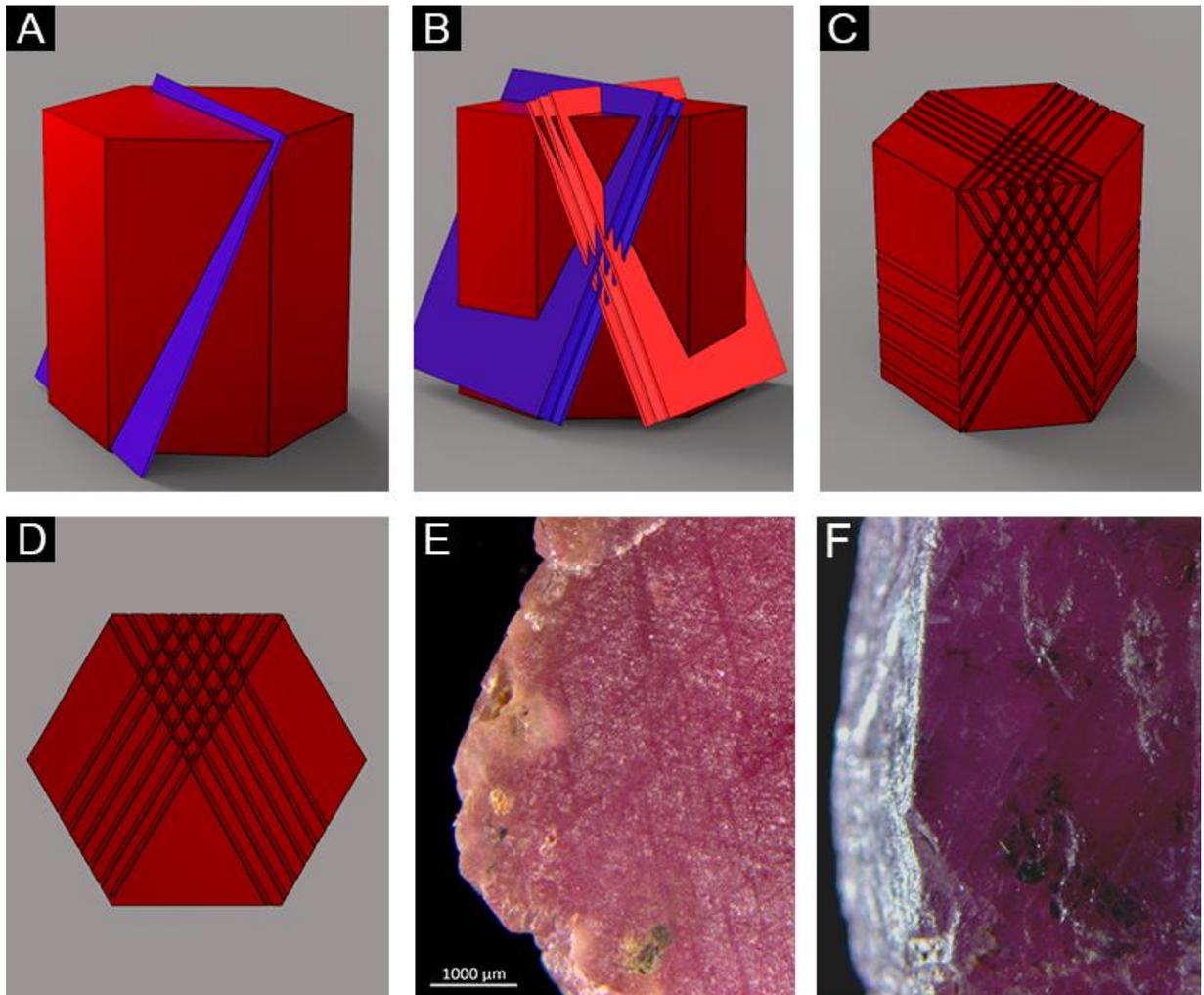


Figura 11. Geminação e partição nos cristais de rubi de Barra Velha. (A) representação do plano de geminação em uma face do cristal; (B) representação da intercessão dos planos de geminação; (C) Projeção dos planos de geminação nas faces do cristal, gerando geminação polissintética; (D) Representação de geminação romboédrica (polissintética) vista perpendicularmente ao eixo cristalográfico “c” do cristal; (E) Imagem de lupa binocular evidenciando geminação romboédrica na face basal de um cristal de rubi; (F) geminação romboédrica em face lateral do prisma hexagonal de um cristal de rubi.

É comum que ocorra alteração do coríndon nas junções dos planos de geminação romboédricos, essa alteração forma uma fase mineral de óxido de alumínio hidratado $\text{AlO}(\text{OH})\cdot\gamma$ (bohemita), ou no caso do rubi de barra velha, o diásporo $\text{AlO}(\text{OH})\cdot\alpha$ (Chodur, 1997).

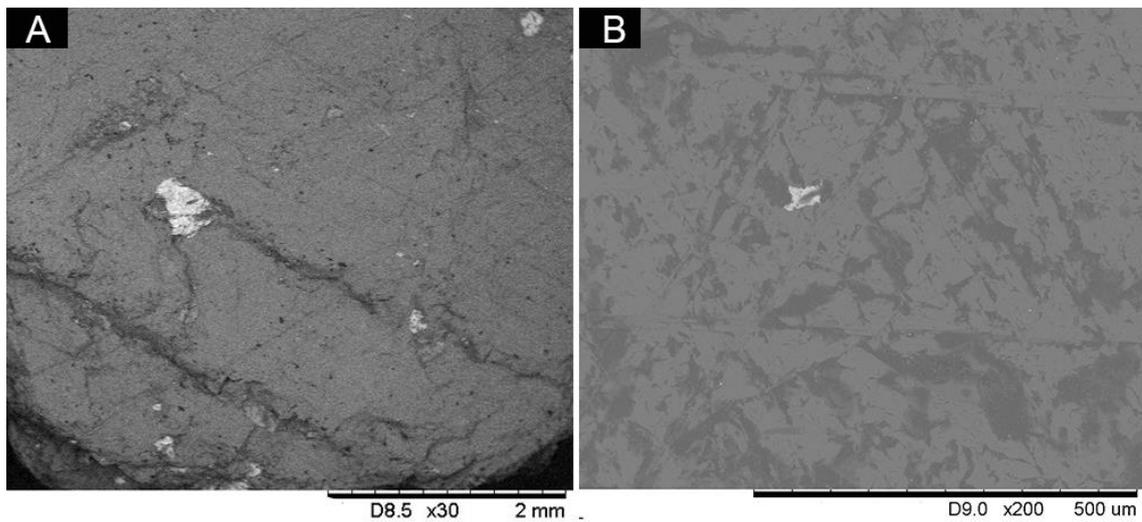


Figura 12. Imagem eletrônica da superfície dos cristais de coríndon de Barra Velha evidenciando planos de geminação romboédrica

A ocorrência de diásporo nas junções da geminação polissintética do coríndon gera uma superfície de menor dureza ao longo dos planos geminados conhecida como falsa clivagem ou partição.

5.1.4 Aspectos gemológicos

Os principais atributos de uma gema que caracterizam seus aspectos gemológicos são a cor, transparência, brilho, dureza e efeitos ópticos.

5.1.4.1 Cor

O coríndon de Barra Velha ocorre em uma variedade de cores: cinza, azulado, rosado, preto, branco e tons variados de vermelho. A cor mais desejada exibida em algumas amostras do rubi de Barra Velha é o vermelho intenso. Estima-se que cerca de 10% do rubi do depósito de Barra Velha apresente potencial gemológico (Chodur *et al.*, 2021). A figura 13 apresenta a variação de cor das amostras selecionadas para o tratamento térmico.

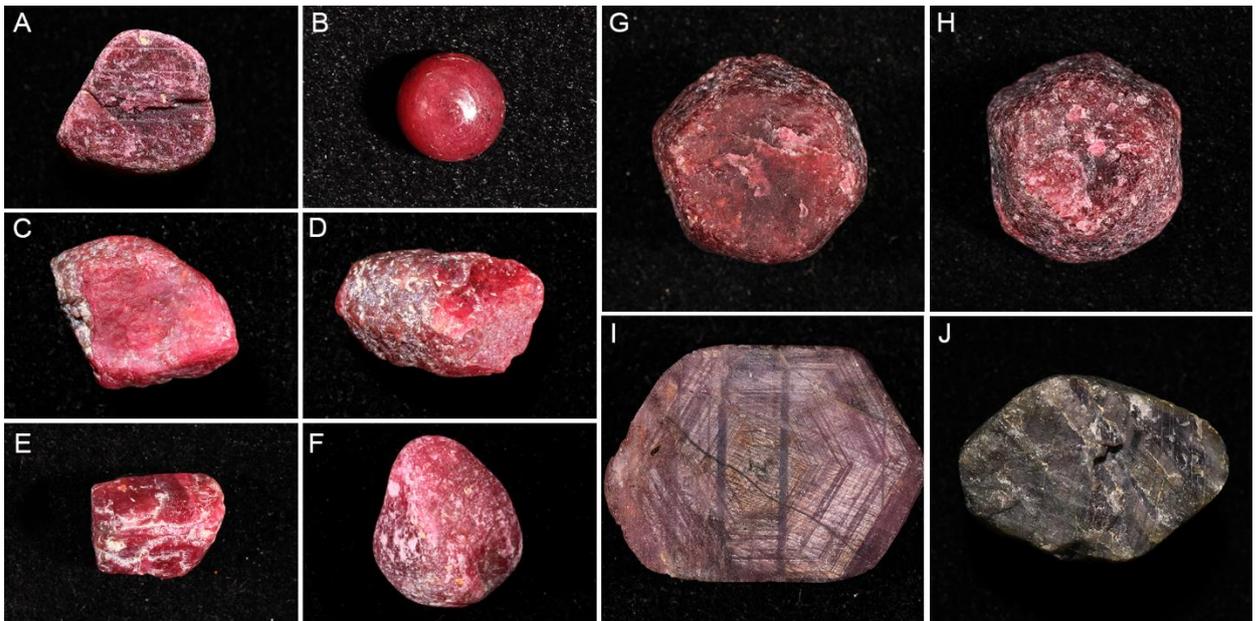


Figura 13. Amostras de coríndon selecionadas para tratamento térmico. (a) amostra C01; (b) amostra C04; (c) amostra C05; (d) amostra C06; (e) amostra C07; (f) amostra C08; (g) amostra C02; (h) amostra C03; (i) amostra C09 e (j) amostra c10.

Análises de colorimetria quantificaram a cor das amostras selecionadas no espaço de cores CIE Lab* (tabela 1), onde:

(i) *L (Luminosidade) - mede a luminosidade ou o brilho de uma cor e varia de 0 (preto) a 100 (branco); (ii) a* (eixo verde-vermelho) - mede a diferença entre os valores de vermelho e verde em uma cor, onde valores positivos representam tons de vermelho, enquanto valores negativos representam tons de verde; e (iii) b* (eixo azul-amarelo) - mede a diferença entre os valores de azul e amarelo em uma cor, sendo valores positivos os tons de amarelo, enquanto valores negativos representam tons de azul. A tabela 1 quantifica os parâmetros colorimétricos medidos sob iluminante D65, equivalente à iluminação da luz do dia, nas amostras antes do tratamento térmico.

Tabela 1. Parâmetros colorimétricos das amostras sob iluminante D65.

Amostra	Iluminante	L*	a*	b*
C01	D65	46,3525	4,9681	0,8132
C02	D65	42,1076	3,6354	2,8884
C03	D65	35,3226	5,7167	3,3739
C04	D65	39,7993	1,7283	2,3227
C05	D65	39,0367	0,4759	0,7776
C06	D65	41,5673	1,6299	0,2616
C08	D65	40,7246	4,1566	1,7953
C09	D65	42,7571	1,7561	3,0566
C10	D65	45,2055	0,4180	3,1703

A zonação de cor no rubi de Barra Velha é comum, atribuída a feições primárias de crescimento, resultantes da difusão, principalmente do cromo e titânio (Chodur, 1997). A zonação é melhor observada perpendicularmente ao eixo “c”, em bandas de espessuras variadas de morfologia hexagonal (Fig.14).

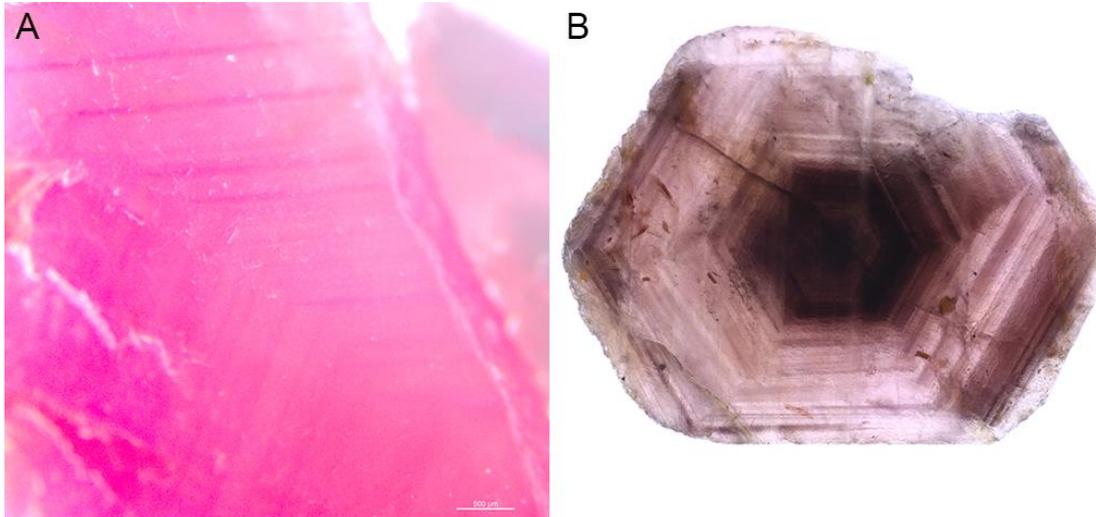


Figura 14. Zonação de cor em cristais de coríndon de Barra Velha.

5.1.4.2 Transparência

Quanto à classificação de pureza, o rubi é classificado como uma gema do grupo II pelo IBGM, isto é, normalmente apresenta pequenas inclusões ou imperfeições internas. (IBGM, 2009). Dessa forma, é esperado que o rubi tenha pelo menos algumas inclusões, o coríndon livre de inclusões praticamente não existe. Inclusões típicas no rubi incluem agulhas de rutilo, agulhas de bohemita, inclusões de cristais, inclusões “fingerprint”, zonação de crescimento, zonação de cor e bandamento de cor.

O coríndon de Barra Velha apresenta uma faixa estreita de transparência, de opaco a translúcido. Essa transparência limitada é resultante das inúmeras inclusões presentes na estrutura desses cristais (Fig 15).

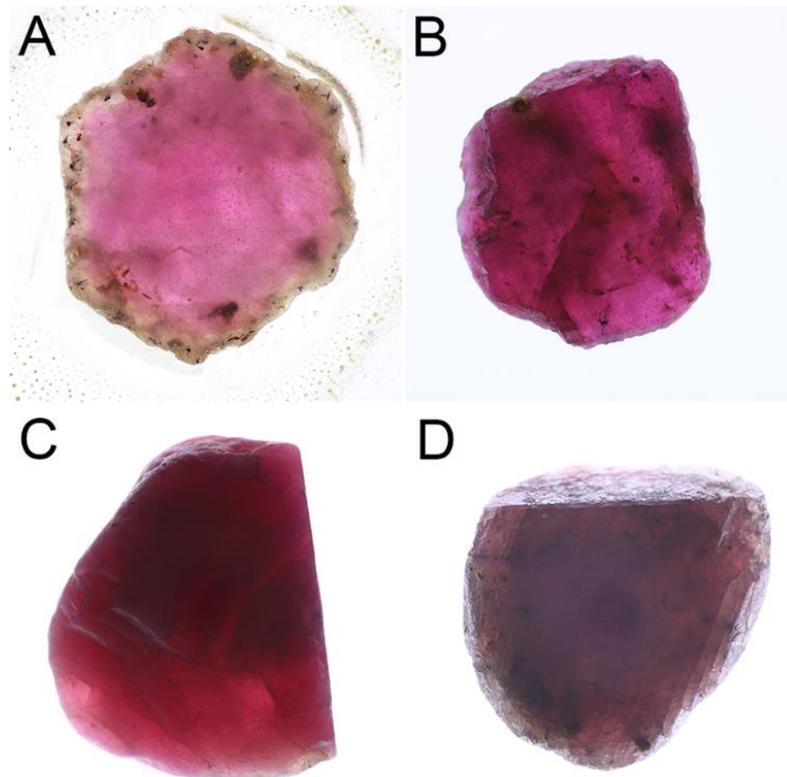


Figura 15. Faixa de transparência das amostras de rubi observadas contra luz incidente. (A) Lâmina da amostra de coríndon cortada perpendicularmente ao eixo c, mesmo em espessura diminuída a amostra exibe caráter translúcido devido a inúmeras inclusões. (B) Amostra de coríndon com inúmeras inclusões minerais, fraturas internas e planos de partição pronunciados. (C e D) Amostra observada contra luz incidente em diferentes direções, exibindo feições de zonação de cor e planos de partição.

Feições internas observadas nas amostras de coríndon de barra velha são: zonação de crescimento, inclusões minerais, feições aciculares, geminações e fraturas internas.

5.1.4.3 Brilho

De forma geral as amostras possuem brilho vítreo, o efeito seda em alguns espécimes atribuí ao coríndon o brilho sedoso, por vezes metalizado em tons dourados e prateados (fig. 16).

5.1.4.4 Efeitos ópticos especiais

O efeito mais visível no coríndon de Barra Velha é o efeito de seda, que atribui um brilho sedoso ao coríndon em tons metalizados dourados e prateados (Fig 16).

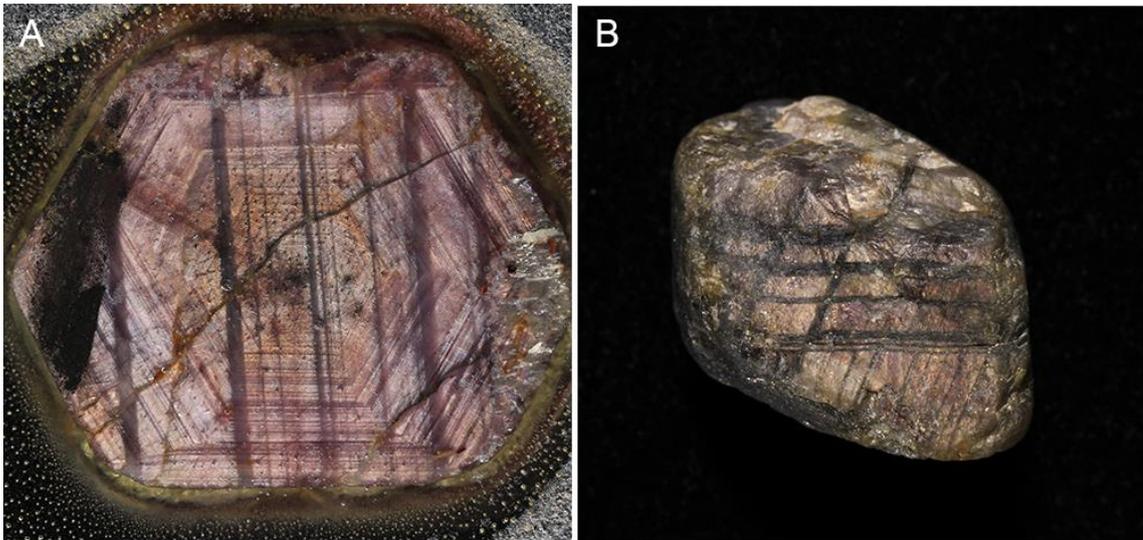


Figura 16. Brilho sedoso com tons metalizados exibido na superfície de amostras de coríndon.

5.2 Etapa pós-tratamento

A etapa pós-tratamento consistiu em procedimento comparativo entre o material tratado e não tratado. Embora a mudança na coloração das amostras seja nítida através de comparação fotográfica, as análises colorimétricas do espectrofotômetro foram capazes de quantificar em parâmetros cromáticos os efeitos da mudança de cor para uma avaliação mais objetiva do tratamento.

5.2.1 Avaliação visual dos aspectos gemológicos

Os resultados do tratamento térmico no coríndon de Barra Velha podem ser divididos em três grupos de cores: (i) amostras que obtiveram saturação mais pura do matiz vermelho (C02, C03); (ii) amostras que desenvolveram tom mais claro rosado (C01, C05, C06, C07, C08); (iii) amostras que produziram coloração azulada (C09, C10). A amostra C04 teve fraturamento intenso durante o tratamento, o que prejudicou sua cor e aspecto geral. A figura 17 abaixo mostra o resultado do tratamento térmico nas amostras de coríndon.

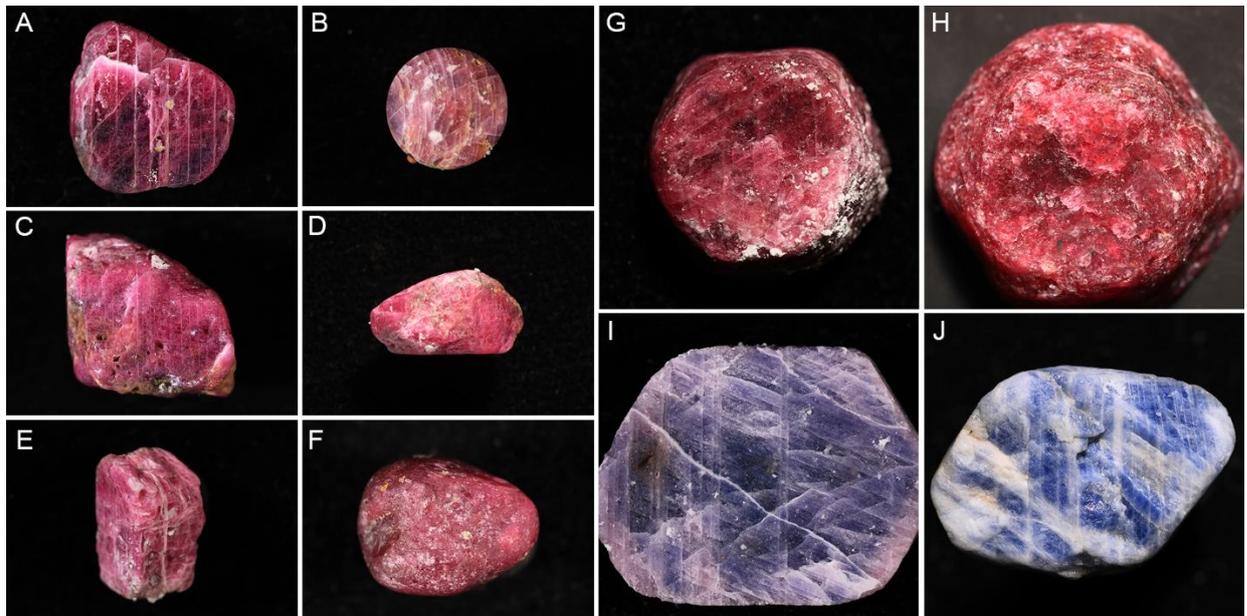


Figura 17. Amostras de coríndon submetidas ao tratamento térmico. (A) amostra C01; (B) amostra C04; (C) amostra C05; (D) amostra C06; (E) amostra C07; (F) amostra C08; (G) amostra C02; (H) amostra C03; (I) amostra C09 e (J) amostra C10. As amostras C08 e C03 (F e H respectivamente) foram submetidas ao tratamento térmico *flux healing*.

Os parâmetros colorimétricos das amostras foram também medidos após o tratamento térmico para comparação e quantificação da variação da cor nas amostras tratadas (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros colorimétricos das amostras tratadas sob iluminante D65. As amostras indicadas com asterisco (*) foram submetidas ao tratamento *flux healing*.

Amostra	Iluminante	L*	a*	b*
C01	D65	47,8189	5,6532	-0,5902
C02	D65	41,9711	6,2683	2,1500
C03*	D65	33,8377	3,6192	2,0489
C04	D65	3,8904	5,3178	3,2753
C05	D65	73,7982	5,2393	-1,1070
C06	D65	44,0696	8,3606	-0,6648
C08*	D65	36,2324	3,0697	1,8294
C09	D65	59,3983	-1,3711	-5,9057
C10	D65	54,6969	-0,9400	-9,7146

6. Discussão

É um desafio prever os resultados do tratamento térmico de amostras de minerais naturais. Embora oriundos do mesmo depósito, os espécimes podem apresentar diversos elementos cromóforos em diferentes concentrações, fatores como presença de inclusões e fraturas podem desempenhar papel chave no sucesso do tratamento térmico. Utilizando o método de tratamento de alta temperatura (acima dos 1200°C) embora se espere resultados mais eficientes, o risco é sempre mais alto.

De maneira geral a mudança de cor das amostras após o tratamento térmico ocorreu de forma positiva. Através da análise dos gráficos de parâmetros cromáticos fica evidente a tendência de algumas amostras ao vermelho ou rosa mais puro e nas amostras C09 e C10 a produção da coloração azul (Fig. 18).

O clareamento ou escurecimento das amostras é evidenciado com o aumento ou diminuição do parâmetro L^* , respectivamente. Observa-se que de maneira geral, as amostras passaram a exibir tons mais claros após o tratamento térmico.

Tabela 3. Valores do parâmetro L^* nas amostras antes e após o tratamento térmico. O aumento do valor numérico de L^* significa clareamento da amostra enquanto sua diminuição indica escurecimento.

	Sem tratamento	Tratamento térmico
Amostra	L^*	L^*
C01	46,3525	47,8189
C02	42,1076	41,9711
C03*	35,3226	33,8377
C04	39,7993	63,8904
C05	39,0367	73,7982
C06	41,5673	44,0696
C08*	40,7246	36,2324
C09	42,7571	59,3983
C10	45,2055	54,6969

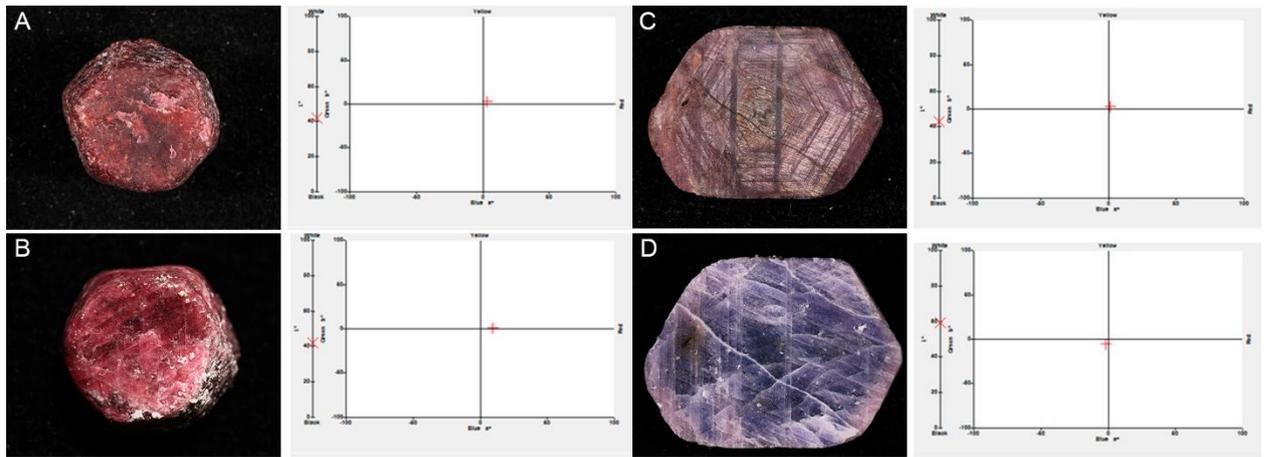


Figura 18. Parâmetros colorimétricos das amostras C02 e C09 antes (A) e após o tratamento térmico (B). O quantitativo da mudança de cor pode ser observado nos gráficos pelo deslocamento da cruz nos eixos cartesianos. A amostra C09 (A e B) apresentou deslocamento significativo em direção ao eixo vermelho, enquanto a amostra C10 apresentou maior deslocamento no eixo y, em direção ao azul.

Os dados de fotoluminescência obtidos via espectrofotômetro convertidos e plotados no diagrama de cromaticidade CIE 1931 permitem melhor visualização da variação de cor nos cristais após o tratamento térmico (Fig. 19). As linhas do diagrama representam a alteração das coordenadas cromáticas das amostras. A mudança de cor das amostras no diagrama exibe dois padrões visíveis, amostras que desenvolveram coloração azulada e amostras que se deslocaram majoritariamente no eixo y em direção ao matiz rosado mais puro, afastando-se da região laranja, verde e amarela do diagrama.

Analisando-se os parâmetros colorimétricos indicados nas tabelas 1 e 2 a alteração na absorção de luz fica evidente. Após o tratamento térmico os valores de b^* (eixo azul-amarelo) das amostras C09 e C10 se tornam negativos enquanto nas demais amostras a alteração mais significativa está no aumento geral dos valores de a^* (eixo verde-vermelho).

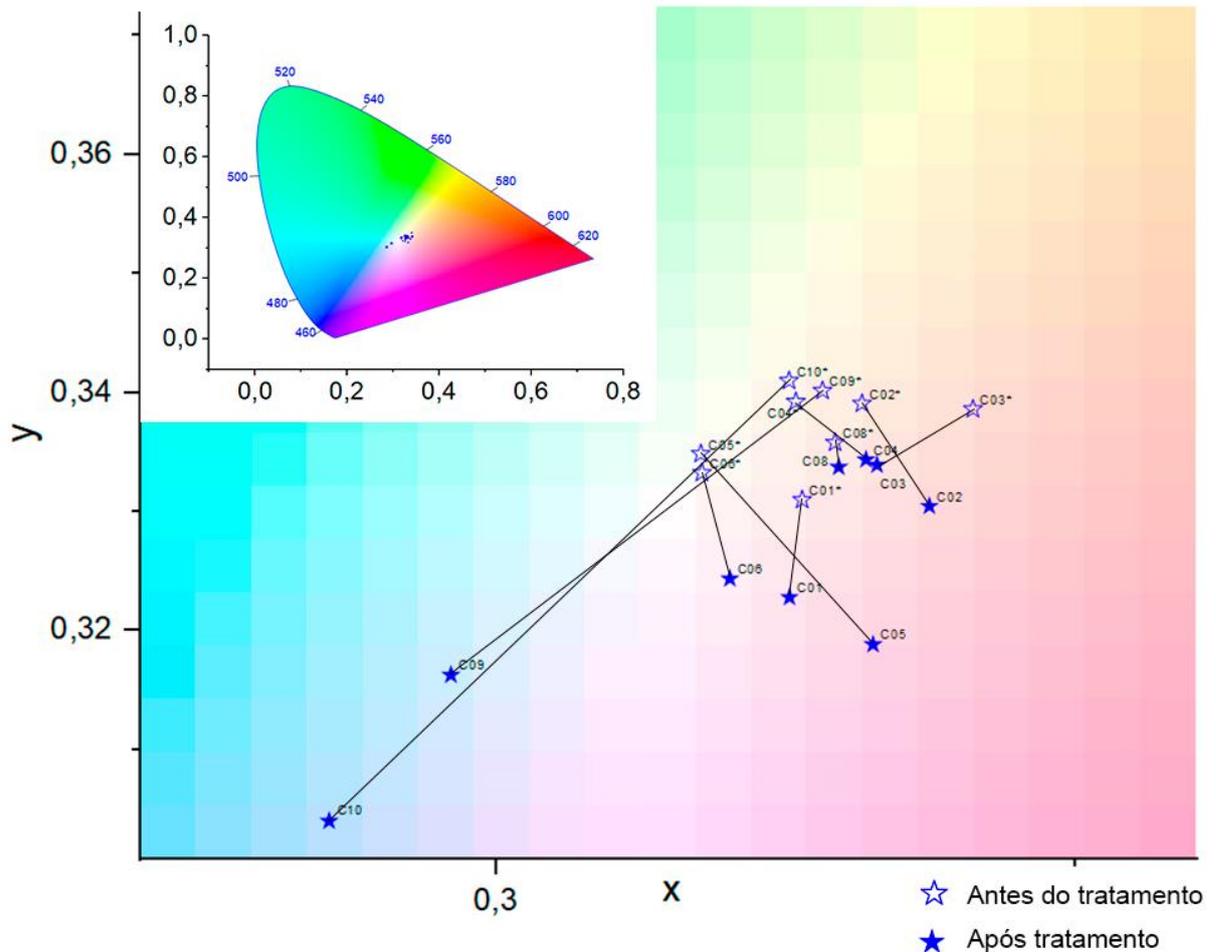


Figura 19. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 exibindo padrão de cores das amostras antes e após o tratamento térmico.

A ausência de avaliação química antes e após o tratamento não permite que se chegue a uma conclusão assertiva sobre o comportamento dos elementos cromóforos após o tratamento térmico, porém como se trata de procedimento antigo e vastamente estudado, com base em experimentos anteriores é possível estabelecer um padrão de comportamento dos elementos causadores de cor em amostras de coríndon tratadas termicamente.

O principal elemento cromóforo no rubi e em safiras rosa é o Cr^{3+} , dessa forma a presença de elementos cromóforos adicionais pode ser um fator impeditivo para a pureza do matiz vermelho ou rosado nesses minerais. A presença de inclusões de rutilo e óxidos de ferro nas amostras apontam que outro cromóforo associado é a transferência de carga intervalente do par $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, responsável pela coloração azul (Nassau, 2001).

O aquecimento do coríndon em atmosfera oxidante pode alterar o mecanismo de troca de cargas, aumentando a mobilidade de íons de O^{2-} que são difundidos na superfície do cristal ocupando vacâncias de oxigênio e causando a separação do par

$\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$. Adicionalmente, a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} além de impedir a formação do par com o titânio tetravalente reduzindo a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ no cristal, forma íons Fe^{3+} , cromóforo responsável pela cor amarela no coríndon (Winotai & Wichan, 2000, Nassau, 2001, Achiwawanich *et al.*, 2006).

A produção de cor azul no coríndon é geralmente atingida em atmosfera redutora para o processo contrário. O objetivo é reduzir o ferro férrico e aumentar a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ no cristal para formar os pares cromóforos $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ (Nassau 1981).

As amostras C09 e C10, no entanto, mesmo tratadas sob atmosfera oxidante desenvolveram coloração azulada após o tratamento (Fig. 20). Não coincidentemente ambas as amostras apresentavam efeito de seda, característico da reflectância gerada pela presença de agulhas de rutilo no cristal. A dissolução das agulhas de rutilo ocorre na faixa entre 1200° e 1350° graus (Hughes *et al.*, 2017), a disponibilidade de titânio gerada pela dissolução das agulhas gera condição ideal para a formação do par $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$. Mesmo em ambiente oxidante a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ foi grande o suficiente para formar os pares cromóforos necessários para produção de coloração azul.

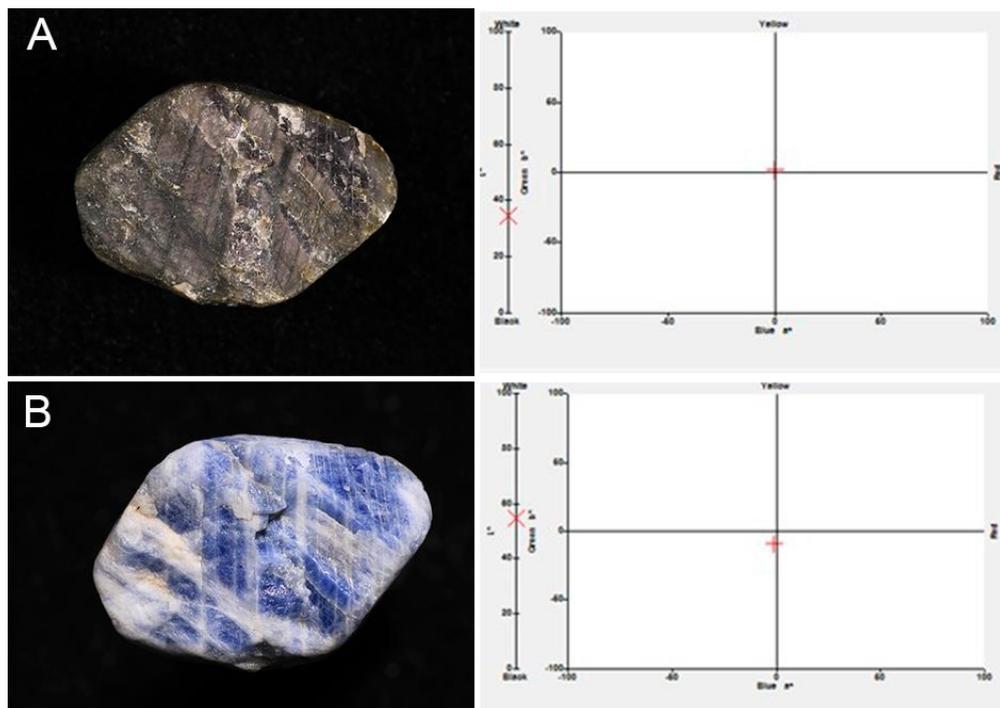


Figura 20. Parâmetros colorimétricos da amostra C10 antes (A) e após o tratamento térmico (B). Nota-se a produção do matiz azul, clareamento do tom da amostra e remoção do efeito de seda causado por inclusões de agulhas de rutilo no cristal. A dissolução das agulhas de rutilo é diretamente ligada à disponibilização de titânio na estrutura cristalina e formação do par cromóforo $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, responsável pela produção da cor azul no coríndon.

Uma das características mais marcantes observadas após o tratamento das amostras além da notável mudança da coloração foi o surgimento e aumento das

fraturas do material (Fig. 21). A seleção de material previamente fraturado e temperaturas altas utilizadas no tratamento e presença de inúmeras inclusões sólidas contribuíram significativamente no fraturamento intenso das amostras. A expansão das inclusões sólidas no interior dos cristais durante o aquecimento pode causar fraturamento e aumentar fraturas pré-existentes.



Figura 21. Amostra C09 intensamente fraturada após o tratamento térmico.

Vale ressaltar que a seleção do material fraturado foi feita com o intuito de tratar as fraturas com o método de *flux healing*, que embora descontinuado para mais amostras, foi aplicado nas amostras C03 e C08.

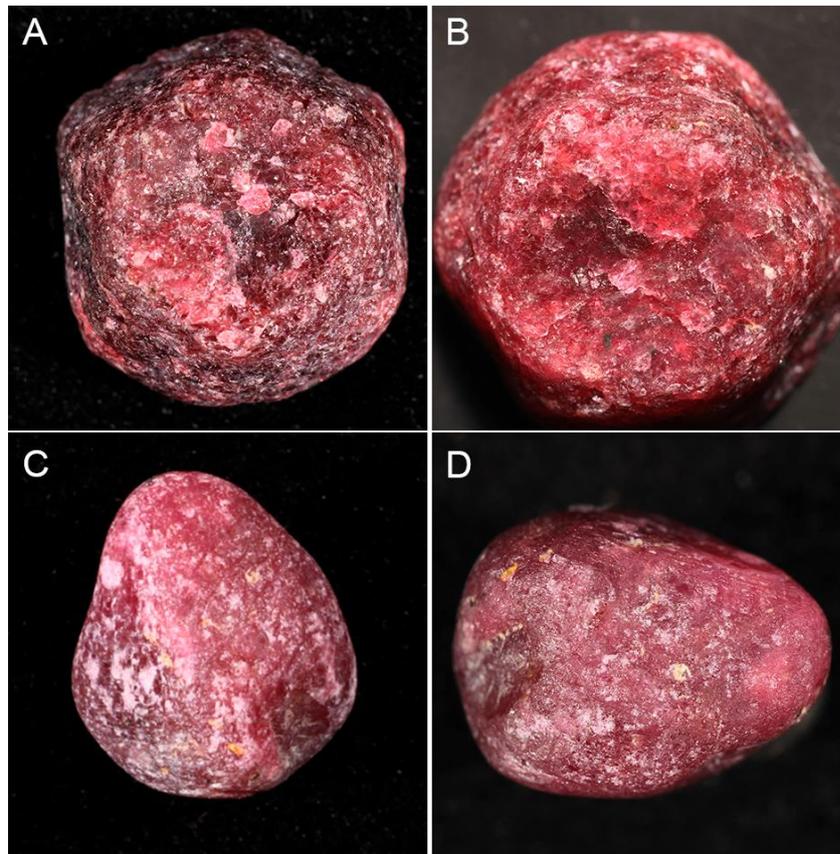


Figura 22. Registro fotográfico antes e após o tratamento das amostras C03 (A) e C08 (B) pelo método *flux healing*. Nota-se evidente melhoramento de cor com o preenchimento das fraturas pelo *flux*.

Ao contrário das demais amostras tratadas por tratamento térmico puro, as amostras submetidas ao método de *flux healing* além de não apresentarem fraturamento adicional, tiveram algumas de suas fraturas curadas pelo bórax (Fig 22). A dissolução das inclusões de diásporo nos planos de partição impediu a formação das faixas esbranquiçadas na região dos planos, como observado nas demais amostras.

O tratamento com *flux* possui diversas funções. Podendo além de preencher fraturas que atingem a superfície, igualar o índice de refração médio do coríndon mascarando as fraturas, dissolver inclusões alojadas em fraturas e dissolver as camadas amorfas de diásporo e bohemita cristalizadas ao longo dos planos de partição (Emmet, 1999). A figura 23 esquematiza o processo de *flux healing*.

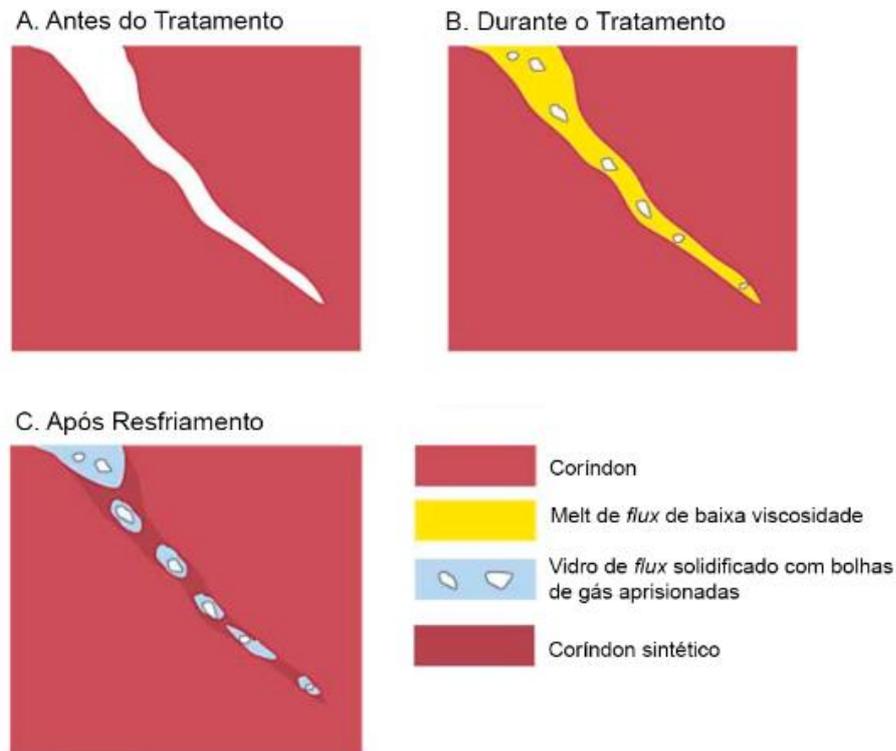


Figura 23. Processo de *flux healing* nas amostras de coríndon. (A) etapa antes do tratamento mostrando fratura que atinge a superfície. (B) Durante o tratamento, o *flux* percola a fratura e dissolve as paredes da fratura. (C) Durante o resfriamento o coríndon dissolvido se recristaliza na fratura em forma de sintético contendo bolsões de vidro de *flux* cristalizados com bolhas de gás. Modificado de Temelis (2004).

Os planos de partição das amostras foram, de forma geral, negativamente impactados pelo tratamento térmico, salvas as amostras submetidas ao tratamento *flux healing*. Os planos pouco visíveis antes do tratamento se tornaram esbranquiçados e opacos (Fig. 24), possivelmente fruto da mudança de textura e opacidade das inclusões de diásporo alojadas nos planos de geminação.

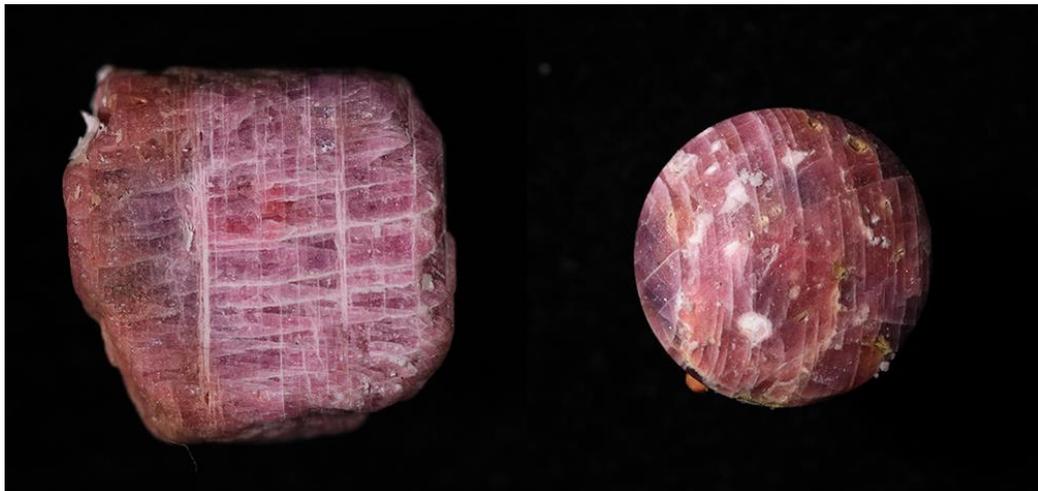


Figura 24. Faixas esbranquiçadas e opacas nos planos de geminação polissintética dos cristais tratados devido a mudanças texturais nas inclusões de diásporo alojadas na partição dos cristais.

A redistribuição dos elementos cromóforos nos cristais após o tratamento térmico diminuiu consideravelmente a zonação nas amostras. A remoção de efeitos ópticos como o efeito de seda também ocorreu de forma significativa (Fig. 25).

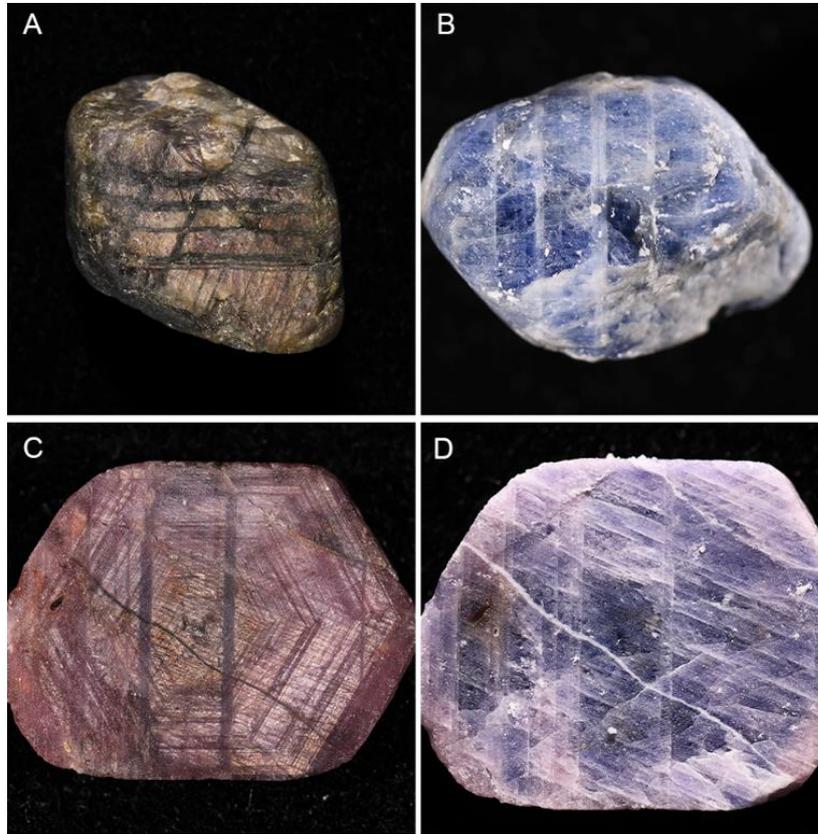


Figura 25. Remoção do efeito de seda e zonação nas amostras após o tratamento térmico.

O efeito de seda no coríndon é comumente associado à presença de agulhas de rutilo na forma de inclusões no cristal. A dissolução dessas inclusões em altas temperaturas foi capaz de remover o efeito nas amostras.

Adicionalmente, observou-se nas amostras locais exibindo tons amarronzados e amarelados, principalmente ao longo de fraturas. Essas características possivelmente são fruto da oxidação de Fe^{2+} , difundido na superfície do cristal, onde se cristaliza na forma de óxido.

Pó de alumina remanescente do tratamento ainda pode ser detectado nas amostras tratadas, recomenda-se polimento das amostras para retirada tanto do resíduo de alumina, quanto para a retirada do bórax cristalizado na superfície dos cristais.

7. Conclusão

Através do tratamento térmico do coríndon de Barra Velha é possível alterar significativamente a saturação e matiz do material. As amostras de forma geral se tornaram mais claras, porém intensamente fraturadas. Uma melhor seleção do material deve ser feita antes de submeter o material a altas temperaturas para que a mudança de coloração ocorra sem resultar no fraturamento intenso das amostras. Adicionalmente, recomenda-se o método de flux healing para curar amostras fraturadas.

8. Referências

- Achiwawanich, S., Brack, N., James, B.D., Liesegang, J. 2006. Surface analysis of heat-treated Mong Hsu rubies. *Applied Surface Science*, 252: 8646-8650.
- Bowersox, G.W., Chamberlain, B.E. 1995. *Gemstones of Afghanistan*. Tucson, Geoscience Press, 244p.
- Bridges, C.R. 1982. Gemstones of East Africa. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL GEMOLOGICAL SYMPOSIUM. D.M. Eash, p. 263–275.
- Burns, R.G. 1993. *Mineralogical applications of crystal field theory*. New York, Cambridge University Press. 551p.
- Chodur, N.L. 1997. Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina. São Paulo, 210p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Chodur, N.L., Giannini, P.C.F., Kogut, J.S., Bartosiewicz, A. 1993. Sedimentologia dos depósitos rudáceos com coríndon em aluviões quaternários da bacia de drenagem do Rio Itapocu, SC. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1993, Curitiba. p93.
- Chodur, N.L., Liccardo, A., Duarte, L.C., Juchem, P.L, Villani, G.T. Coríndon em Santa Catarina: Geologia e gemologia. In: Jelinek, A.R., Sommer, C.A.(Ed.). *Contribuições à geologia do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. Porto Alegre, Compasso Lugar Cultura, p. 439-453.
- Cordani, U.G. 1979. Geochronological investigations on the precambrian granulitic terrain of Brazil. *Precambrian Research*, 9(3/4) 255-274.
- Cornejo, C., Bartoreli, A. 2020. *Coleções Minerais do Brasil*. São Paulo, Solaris Edições Culturais, 792p.
- Duarte, L.C., Juchem, P.L., Pulz, G.M., Brum, T.M., Chodur, N., Liccardo, A., Fischer, A., Acauan, R.B. 2003. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, 30(2): 3-15.
- Dubinsky, E.V., Stone-Sundberg, J., Emmett, J.L. 2020. A quantitative description of the causes of color in corundum. *Gems and gemology*, 56: 2-28.
- Emmett, J.L. 1999. Fluxes and heat treatment of ruby and sapphire. *Gems and gemology*, Symposium proceedings issue, 90-92.
- Emmett, J.L., Scarratt, K., McClure, S.F., Moses, T. Douthit, T.R., Hughes, R., Novak, S., Shingley, J.E., Wang, W., Bordelon, O., Kane, R.E. 2003. Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems and gemology*, 39: 84-135.
- Emmett, J.L., Stone-Sundberg, J., Guan, Y., Sun, Z. 2017. The role of silicon in corundum color. *Gems and gemology*, 53: 42-47.
- Garnier, V., Giuliani, G., Ohnenstetter, D., Fallick, A.E., Dubessy, J., Banks, D., Hoàng, Q.V., Ihomme, T.H., Maluski, H., Pêcher, A., Bakhsh, K.A., Pham, V.L., Phan, T.T., Schwarz, D. 2008. Marble-hosted ruby deposits from central and Southeast Asia: towards a new genetic model. *Ore Geology*, 34: 169-191.

- Giuliani, G., Dubessy, J., Banks, D., Hoangq, V., Ihomme, T., Pironon, J., Garnier, V., Phan, T.T., Pham, V.L., Ohnenstetter, D., Schwarz, D. 2003. CO₂-H₂S-CO₂S₈-AlO(OH) bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam. *Chem. Geol.*, 194: 167-185.
- Giuliani, G., Ohnenstetter, D., Fallick, A.E., Groat, L., Fagan, J. 2014. The Geology and Genesis of Gem Corundum Deposits. In: Groat, L. (Ed.). *The geology of gem deposits*. Vancouver, Mineralogical association of Canada, p. 29-112.
- Giuliani, G., Groat, L.A., Fallick, A.E., Pignatelli, I., Pardieu, V. 2020. Ruby deposits: a review and geological classification. *Minerals*, 10: 1-83.
- Giuliani, G., Fallick, A.E., Garnier, V., Francelanord, CH., Ohnenstetter, D., Schwarz, D. 2005. Oxygen isotope composition as a tracer for the origins of rubies and sapphires. *Geology*, 33: 249-252.
- Graham, I., Sutherland, I., Zaw, K., Nechaev, V. & Khanchuk, A. 2008. Advances in our understanding of the gem corundum deposits of the West Pacific Continental Margins Intraplate Basaltic Fields. *Ore Geol.*, 34: 200-215.
- Hartmann, L.A., Silva, L.C., Orlandi Filho, V. 1979. O complexo granulítico de Santa Catarina: Descrição e implicações genéticas. *Acta geológica Leopoldensia*, 3(6): 93-112.
- Hughes, R.W. 1990. *Corundum*. London, Butterworth-Hernemman Ltd, 314p.
- Hughes, R.W., Galibert, O. 1998. the fracture healing/filling of Mong Hsu ruby. *Australian Gemmologist*, 20(2): 70-74.
- Hughes, R.W., Manorotkul, W., Hughes, E.B. 2017. *Ruby and sapphire: a collector's guide*. Bangkok, GIT, 384p.
- IBGM. Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. 2009. Boletim referencial de preços de diamantes e gemas de cor. 6ª. ed., Brasília, IBGM, 203p.
- IBGM. Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. 2018. O setor em grandes números 2015. São Paulo, IBGM, 22p.
- Jordt-Evangelista, H., Liccardo, A. 2002. Gênese de coríndon em terrenos metamórficos de alto grau, Região de Catilngal, BA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41, 2002, João Pessoa, Anais.
- Keulen, N., Thomsen, T.B., Schumacher, J.C., Poulsen, M.D., Kalvig, P., Vennemann, T., Salimi, R. 2020. Formation, origin and geographic typing of corundum (ruby and pink sapphire) from the Fiskenaæsset complex, Greenland. *Lithos*, 0: 366-367.
- Kröner, A. 1984. Late Precambrian plate tectonics and orogeny: A need to redefine the term Pan-African. *African Geology*, 23-28.
- Kievlenko, E.Y. 2003. *Geology of Gems*. Littleton, Ocean Pictures Ltd, 432p.
- Klein, C. 2001. *Manual of Mineral Science, 22nd Edition (Manual of Mineralogy)*. New York, John Wiley & Sons, 641p.
- Korzinskii, D.S. 1964. An outline of metasomatic processes. *Int. Geol.* 6: 10-12.
- Kvapil, J., Perner, B., Sulovsky, J., Kvapil, J. 1973. Colour centre formation in corundum doped with divalent ions. *Kristall und Technik*, 8 (1-3): 247-251.

- Liccardo A. 1999. Safiras de Indaiá, MG - Mineralogia.Geologia e Gemologia. Ouro Preto, 126p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Liccardo, A. 2003. Coríndon no Brasil: ocorrências, mineralogia e gênese. Ouro Preto, 174p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Liccardo, A., Addad, J.E. 2001. As safiras nos depósitos de diamante aluvionar da região do Rio Coxim, Mato Grosso do Sul, Brasil. *Geoc.*, 31: 635-638.
- Liccardo, A., Jordt-Evangelista, H., Oliveira, E.F. 2006. Coríndon no Brasil: Química, inclusões, espectroscopia e aspectos genéticos. *Revista brasileira de geociências*, 36: 157-166.
- Liccardo, A., Jordt-Evangelista, H. 2000. Ocorrências de coríndon na porção leste de Minas Gerais. *Geonomos*, 8: 39-45.
- Liu, Y., Lu, T., Mu, T., Chen, H., Ke, J. Color measurement of a ruby. 2012. *Wiley Periodicals*, 38: 328-333.
- Mansoor, M., Mansoor, M., Mansoor, M., Themelis, T., Şahin, F. 2021. Sintered transparent polycrystalline ceramics: the next generation of fillers for clarity enhancement in corundum. *Synthesis and Sintering*, 1: 183-188.
- Nassau, K. 1976. The origins of color in minerals and gems. *Gems and gemology*, 12: 354-361.
- Nassau, K. 1981. Heat treating ruby and sapphire: technical aspects. *Gems and gemology*, 17: 121-131.
- Nassau, K. 2001. The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color. New York, John Wiley & Sons, 454p.
- Nassau, K. 1984. Gemstone Enhancement. London, Butterwoths, 221p.
- Reed, S. J. B. 1996. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy Geology. New York, Cambridge University Press, 201 p.
- Schumman, W. 2013. Gemstones of the World. New York, Sterling Publishing Company, Inc, 319p.
- Schwartz, D., Stern, W.B. 2000. Chemical fingerprinting as a tool for characterization of gem corundum from different genetic environments. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31. Rio de Janeiro.
- Sdrolas, M., Muller, R.D., Gaina, C. 2003. Tectonic evolution of the southwest Pacific using constraints from backarc basins. *Geological Society of America Special Paper*, 372: 343-359.
- Silva, L.C., Dias, A.A. 1981. Os segmentos mediano e setentrional do Escudo Catarinense: Organização e evolução tectônica. *Acta geológica Leopoldensia* 5(11): 121-140.
- Stern, R.J, Tsujimori, T., Harlow, G., Groat, L.A. 2013. Plate tectonic gemstones. *Geology*, 41(7): 723-726.
- Stephan, T., Huaysan, B., Muller, S. 2020. Heat treatment experiments of corundum: development of a before/after collection. *Gemguide*, 0: 1-6

- Simonet, C., Paquette, J.L., Pin, C., Lasnier, B., Fritsch, E. 2004. The Dusi (Garba Tula) sapphire deposit, Central Kenya: A unique Pan-African corundum-bearing monzonite. *Journal of African Earth Sciences*, 38: 401–410
- Simonet, C., Fritsch, E., Lasnier, B. 2008. A classification of gem corundum deposits aimed towards gem exploration. *Ore Geology Reviews*, 34: 127-133.
- Stoyanov, E., Langenhorst, F., Steinle-Neumann, G. 2007. The effect of valence state and site geometry on Ti L_{3,2} and O K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases. *American Mineralogist*, 92: 577-586.
- Svisero, D., Franco, R.R. 1991. Provincia gemológica brasileira. DNPM, 9-16.
- Themelis, T. 1992. The heat treatment of ruby and sapphire. USA, Gemlab Inc. 236p.
- Themelis T. 2004. Flux-enhanced Rubies & Sapphires. Bangkok, Themelis Publisher, 48p.
- Themelis, T. 2008. Gems and Mines of Mogok. Thailand, Themelis Publisher, 352p.
- USGS. U.S Geological Survey. 2008. Weight of Production of Emeralds, Rubies, Sapphires, and Tanzanite from 1995 through 2005. Reston, USGS, 9p.
- Vertriest, W., Saeseaw, S. 2019. A decade of ruby from Mozambique: a review. *Gems and gemology*, 55(2): 162-183.
- Yoder, C.H. 2006. Ionic compounds: applications of chemistry to mineralogy. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. 187p.
- Ward, F. 1992. Rubies and Sapphires. Bethesda, Gem Book Publishers, 64p.
- Winotai, P. Wichan, T. 2000. Heat treatments of Tanzania Ruby as monitored by ESR spectroscopy. *International Journal of Modern Physics*, 14 (16): 1693-1700

9. Artigo

9.1 Confirmação de submissão do Artigo

naoresponda@ufrgs.br

Guilherme Tunes Villani:

Obrigado por submeter o manuscrito, "Tratamento térmico do coríndon da Região de Barra Velha, SC" ao periódico Pesquisas em Geociências. Com o sistema de gerenciamento de periódicos on-line que estamos usando, você poderá acompanhar seu progresso através do processo editorial efetuando login no site do periódico:

URL da

Submissão: <https://seer.ufrgs.br/index.php/PesquisasemGeociencias/authorDashboard/submission/135817>

Usuário: gv040994

Se você tiver alguma dúvida, entre em contato conosco. Agradecemos por considerar este periódico para publicar o seu trabalho.

Pesquisas em Geociências - Comissão Editorial

Eduardo G. Barboza

Editor Chefe

Pesquisas em Geociências

<http://www.seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Tratamento térmico do coríndon da Região de Barra Velha, SC

Heat treatment of Corundum from Barra Velha Region, SC

Guilherme Villani¹, Lauren Duarte,¹ Maria de Fátima Bitencourt,¹Rommulo Vieira,¹ Natália Wouters ¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, Brasil.
guilhermetvillani@gmail.com

Resumo: O rubi é a variedade do coríndon de maior valor comercial devido à sua cor vermelha intensa, causada pela presença de cromo em sua composição química. Os rubis mais valiosos apresentam uma cor vermelha pura, sem tons secundários de rosa ou laranja. Devido à raridade de gemas de alto padrão, a indústria de gemas desenvolveu diversas técnicas de tratamento para melhorar a aparência e qualidade de gemas, tornando-as mais atraentes e valiosas. Os tratamentos em gemas são fundamentais para disponibilizar gemas de qualidade para um mercado mais amplo. O aquecimento controlado das gemas é utilizado para melhorar a cor e transparência de uma variedade de minerais-gema, incluindo rubi, safiras e topázios. Essa forma de tratamento é amplamente aceita pelo mercado internacional, desde a descoberta dos fatores que causam mudança de cor nos minerais, os métodos de tratamento têm sido aprimorados com o avanço tecnológico, isso ocorre com a finalidade de obedecer a certas condições para que os resultados se tornem cada vez mais previsíveis e estáveis. originado dos depósitos de Barra Velha, SC. Caracterizados como pedras de qualidade baixa, o presente trabalho avaliou se o tratamento térmico para este material ofereceria potencial para que estas gemas possam ser inseridas no contexto nacional de produção de rubis de qualidade. Caracterizados como pedras de qualidade baixa, o presente trabalho visou avaliar se através do tratamento desse material, o rubi de Barra Velha ofereceria potencial para ser inserido no contexto nacional de produção de rubis de qualidade. O tratamento foi realizado em 10 amostras de rubi em forno elétrico em temperaturas de até 1600°C com taxa de aquecimento, resfriamento e atmosfera controladas de forma a criar um padrão único de parâmetros para todas as amostras tratadas e obter condições estáveis para criação de defeitos cristalinos, difusão de oxigênio na estrutura cristalina e mudanças na compensação de cargas. Além do tratamento térmico convencional, foi realizado tratamento flux healing em 02 amostras, o que além da mudança de cor ocasionou melhoramento na transparência dos cristais. A alteração de cor e melhoramento da

qualidade gemológica dos cristais é identificada visualmente pela mudança nos padrões de absorção de luz, quantificada por análises no espectrofotômetro.

Palavras-chave: Tratamento térmico, rubi, Barra Velha, gemologia.

Abstract: Ruby is the variety of corundum with the highest commercial value due to its intense red color, caused by the presence of chromium in its chemical composition. The most valuable rubies exhibit a pure red color, without secondary shades of pink or orange. Due to the rarity of high-quality gemstones, the gem industry has developed various treatment techniques to enhance the appearance and quality of gems, making them more attractive and valuable. Gem treatments are essential to provide quality gems to a broader market. Controlled heating of gems is used to improve the color and transparency of a variety of gem minerals, including ruby, sapphire, and topaz. This form of treatment is widely accepted in the international market, and since the discovery of the factors that cause color change in minerals, treatment methods have been enhanced with technological advancements, with the aim of adhering to certain conditions to make the results increasingly predictable and stable. Originating from the Barra Velha deposits in Santa Catarina, Brazil, these rubies are characterized as low-quality stones. This study aimed to evaluate whether heat treatment of this material could offer the potential for these gems to be included in the national context of producing quality rubies. The treatment was performed on 10 ruby samples in an electric furnace at temperatures of up to 1600°C with controlled heating, cooling rates, and atmosphere to create a unique set of parameters for all treated samples and achieve stable conditions for the creation of crystal defects, oxygen diffusion in the crystal structure, and changes in charge compensation. In addition to conventional thermal treatment, flux healing treatment was performed on 02 samples, which not only changed the color but also improved the transparency of the crystals. The change in color and improvement in gemological quality of the crystals is visually identified by changes in light absorption patterns, quantified through spectrophotometer analysis.

Keywords: Heat treatment, ruby, Barra Velha, gemology.

1. Introdução

O caráter sensorial e cognitivo da percepção da cor e do seu entorno molda a interação do ser humano com o universo. Os estímulos provocados em nosso cérebro pela percepção de cor variam de efeitos psicológicos como alteração do humor a emoções como a sensação de conforto. A cor talvez seja a primeira coisa que nos instiga a questionar sua natureza. É comum que as primeiras perguntas que façamos aos nossos pais sejam relacionadas às cores do arco-íris, do azul do céu, do verde das folhas.

Não existe uma regra geral ou teoria que explique todas as causas de cor (Nassau, 2001). A Teoria do Quanta relaciona as cores produzidas por objetos incandescentes, chamas e auroras às excitações, transições de níveis de energia e vibrações moleculares. A teoria dos orbitais moleculares e suas interações com a luz explica as cores da maior parte das substâncias orgânicas além de algumas gemas e minerais. A teoria das Bandas elucida a origem das cores nas superfícies de metais e ligas, bem como formação de centros de cor em minerais como a ametista. A cor do céu, do pôr do Sol, do jogo de cores na superfície das opalas é associada a fatores geométricos na teoria da Ótica Física; A teoria do campo cristalino explica a cor da maioria dos pigmentos inorgânicos e de grande parte dos minerais, incluindo o rubi, objeto do estudo, e relaciona a origem da cor com a presença de metais de transição nos constituintes principais de uma substância (cor idiocromática) ou em impurezas químicas contidas no mineral (cor alochromática) (Nassau, 1976).

A cor é a característica mais importante das gemas (Schumann, 2013). Nas gemas coradas a cor é fator de maior influência em sua valoração, representando cerca de 50% do seu valor. A cor é de tamanha importância que define a nota inicial da gema, que pode ser premiada ou prejudicada de acordo com outros fatores como pureza e lapidação (IBGM, 2009).

Variações de um mesmo mineral podem exibir diversas colorações, conferindo diferentes valores a depender da raridade e demanda daquela cor específica. O coríndon puro é um óxido de alumínio, Al_2O_3 . Dessa forma, o único cátion no coríndon puro é o Al^{3+} e o único ânion é o O^{2-} . Nenhum desses íons arranjados na estrutura cristalina absorve luz na região visível do espectro. A cor do coríndon é, portanto, determinada por impurezas de elementos traços em solução na estrutura cristalina (Emmett et al., 2017). A presença de impurezas na estrutura cristalina do coríndon dá origem às suas variações como o rubi (vermelho – cromo) e safira (azul – ferro + titânio). O termo safira por si só, se refere ao coríndon azul, para outras cores a safira é acompanhada pela coloração da gema: safira amarela, safira verde etc. (Hughes, 1990).

O rubi é a variedade do coríndon de maior valor comercial devido a sua cor vermelha intensa e vibrante causada pela presença de cromo em sua composição química. Além de sua beleza, o rubi é também valorizado por sua durabilidade e resistência a arranhões, tornando-o uma pedra preciosa popular para uso em joias de alta qualidade.

Os rubis mais valiosos apresentam cor vermelha profunda e pura, sem quaisquer tons secundários de rosa ou laranja. Esses rubis são conhecidos como "*pigeon's blood*" ou "sangue de pombo", e são extremamente valorizados no mercado de gemas (Schumann, 2013).

Devido à raridade de gemas de alto padrão, a indústria desenvolveu diversas técnicas de tratamento para melhorar a aparência e qualidade de gemas, tornando-as mais atraentes e valiosas. Esses tratamentos incluem aquecimento, difusão química,

preenchimento de fissuras, entre outros. Sem os tratamentos, pedras de menor qualidade ficariam de fora do mercado.

O tratamento térmico é o mais utilizado atualmente, sendo uma das técnicas mais antigas e amplamente aplicadas. O aquecimento controlado das pedras preciosas é utilizado para melhorar a cor e transparência de uma variedade de gemas, incluindo rubi, safiras e topázios. Essa forma de tratamento é amplamente aceita pelo mercado internacional. Estima-se que cerca de 95% de todo o coríndon comercializado é tratado termicamente (Nassau, 1981).

Desde a descoberta dos fatores que causam mudança de cor nas gemas, os métodos de tratamento térmico têm sido aprimorados com o avanço tecnológico. Isso ocorre com a finalidade de obedecer a certas condições para que os resultados se tornem cada vez mais previsíveis e estáveis. Os fatores importantes que especificam as condições para o tratamento de uma gema são: (i) temperatura máxima alcançada; (ii) o tempo no qual a temperatura máxima é mantida; (iii) a taxa de aquecimento; (iv) a taxa de resfriamento; (v) a natureza química da atmosfera; (vi) pressão e (vii) natureza do material em contato com a gema (Nassau, 1984).

É importante considerar a complexidade decorrente da vasta presença de impurezas e defeitos estruturais em algumas gemas. Materiais provenientes de fontes distintas podem reagir de forma diferente a um tratamento específico. Desse modo, é quase certo que o tratamento de uma gema natural formada em um depósito qualquer trará resultados distintos do tratamento de uma gema oriunda de outro depósito ou de uma gema sintética, que, embora possua a mesma composição, é livre de impurezas indesejadas (Nassau, 1984).

Existem diferentes tipos de tratamentos que visam melhorar a qualidade do rubi, além do tratamento térmico puro. Entre os mais utilizados estão o preenchimento com vidro, a difusão de impurezas e a cura com solvente, ou *flux healing* (Mansoor et al., 2021).

Nassau (1984) lista uma série de efeitos do tratamento térmico em diversos minerais, como a destruição de centros de cor, mudança na hidratação, agregação, difusão de gases, difusão de impurezas, precipitação ou solução de uma segunda fase, craqueamento, entre outros. No coríndon, o tratamento térmico pode ser utilizado para gerar alguns desses efeitos.

O tratamento térmico pode alterar a maneira de como a compensação de carga ocorre na estrutura do coríndon. A forma como ocorre a compensação de carga em um cristal pode afetar sua cor, dando origem a defeitos cristalinos como a formação de buracos de elétrons, que associados a outros elementos podem ser fortes absorvedores de luz (Dubinsky et al., 2020).

A compensação de carga tende a sempre ocorrer da forma mais fácil, por exemplo, durante a formação de um cristal de coríndon é bem mais provável que a carga de um íon tetravalente seja compensada por um íon bivalente do que por uma vacância ou íon intersticial, pois se utiliza muito mais energia térmica para criar um defeito cristalino na estrutura. Porém, quando o coríndon é aquecido a altas temperaturas, a compensação por vacâncias, íons intersticiais ou buracos de elétrons se torna mais provável (Emmett et al., 2003).

A difusão de gases, solução e precipitação de outras fases também possuem um papel fundamental na mudança de cor do coríndon por meio de tratamento térmico. Muitas safiras, por exemplo, possuem as impurezas ideais necessárias para produção de azul intenso, porém, a depender do estado de oxidação desses elementos essas gemas podem exibir pouca ou nenhuma coloração (Hughes, 1990).

Gemas pálidas como as safiras geuda do Sri Lanka são tratadas de forma a utilizar das impurezas já presentes e disponibilizar os elementos cromóforos necessários para produzir cores desejáveis além de melhorar a transparência das gemas diminuindo efeitos como seda e nebulosidade nas gemas pela dissolução de inclusões.

Esta pesquisa visou o tratamento térmico em ambiente controlado do coríndon originado dos depósitos de Barra Velha, localizado na porção nordeste de Santa Catarina. Caracterizados por Chodur (1997) como pedras de qualidade baixa, de cor não atrativa e baixa transparência, o projeto visou avaliar se através do tratamento desse material, seria possível alterar a cor e transparência do coríndon de Barra Velha potencializando sua inserção no contexto nacional de produção de rubi e safiras de qualidade.

2. Área de Estudo

2.1 Contexto Geológico

Depósitos de coríndon são relativamente abundantes no mundo, no entanto, localidades que produzam rubi e safiras de qualidade gemológica são bem menos comuns. O coríndon gemológico é minerado quase exclusivamente em depósitos secundários ou aluvionares, a extração em rochas que contém coríndon, em depósitos primários é bem menos comum, além de dificultar o processo de extração em relação aos demais (Hughes 1990).

O coríndon gemológico é raro pois necessita da existência de diversas condições como (i) um ambiente que possa disponibilizar alumínio, ou a circulação de um fluido metassomático contendo alumínio; (ii) um fluido parental emitido, seja da rocha hospedeira ou através da circulação de fluidos exóticos de média a alta temperatura; (iii) espaço suficiente para o crescimento do cristal; (iv) incorporação de elementos traços, especialmente cromo, vanádio e ferro do fluido parental à cela unitária do mineral e (v) ausência de deformação cristalina interna durante ou após o crescimento do cristal (Giuliani *et al.*, 2020).

Dotado de uma das províncias gemológicas mais importantes do mundo (Svisero & Franco, 1991), o Brasil é um dos países com maior variedade de gemas, ficando em 12^o lugar no ranking dos exportadores de pedras coradas nos anos de 2014 e 2015 (IBGM, 2015). Porém, o rubi, uma das pedras mais valiosas e cobiçadas no mundo, é produzido principalmente na Ásia e no leste africano, sendo os principais depósitos localizados em Mianmar, Tailândia e Vietnã.

Ocorrências dispersas de coríndon nas suas variedades gemológicas, rubi ou safira, são noticiadas no panorama minerário brasileiro há décadas sem que, no entanto, essas gemas tenham obtido destaque, ora devido à produção reduzida, ora em virtude de baixa qualidade para o mercado de gemas. Recentemente, porém, com a natural evolução do conhecimento geológico e do nível de informação a respeito do subsolo nacional, têm surgido novas ocorrências que apresentam potencial para modificação deste quadro (Liccardo, 2003).

Recentemente o território baiano foi foco de estudos acerca do potencial econômico do coríndon da região. Em 2012, a Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (Sá, 2012) com o objetivo de integrar o conhecimento gemológico do estado da Bahia realizou estudo de mineralizações de coríndon no território baiano. Em 2021 Correa (2021) avaliou a gemologia, geologia e potencial socioeconômico do coríndon

da Bahia. No Rio de Janeiro, recentemente conduziu-se investigação de proveniência de safiras da Serra da Mantiqueira (Duarte *et al.*, 2020).

A ocorrência predominante de coríndon em depósitos secundários no Brasil dificulta a investigação de sua origem. O estudo da associação de minerais pesados, das inclusões sólidas e da composição química, especialmente dos elementos traços têm sido as principais ferramentas utilizadas para essa investigação.

Liccardo *et al.* (2006) conduziram a caracterização geoquímica de diversas ocorrências brasileiras de rubi e safira buscando estabelecer a assinatura química desses cristais e conseqüentemente interpretar a gênese desses depósitos no Brasil.

As ocorrências localizadas na região leste de Minas Gerais possuem características geológicas semelhantes, situadas em terrenos metamórficos de alto grau constituídos por gnaisses, granulitos e enderbitos. Em Campo Belo, região centro-sul de Minas Gerais, a ocorrência está presente em depósitos aluviais sobre rochas granulíticas, com a presença de corpos ultramáficos. Já em Malacacheta, localizada no centro-norte do estado, as safiras são encontradas em depósitos aluviais associados a terrenos altamente intemperizados, onde não há afloramentos de rochas encaixantes. No contexto regional, as rochas são metamórficas de médio a alto grau, apresentando também corpos graníticos e metaultramáficos. (Liccardo, 1999, Liccardo & Jordt-Evangelista, 2000, Liccardo *et al.*, 2005).

Em Lajedinho, no sul da Bahia, o coríndon é encontrado em depósitos sedimentares recentes associados a gnaisses de fácies granulito. Na região central do estado, em Catingal, o mineral ocorre como porfiroblastos em paragneisses de fácies granulito e protólito pelítico (Liccardo *et al.*, 2006). A paragénese mineral é composta de coríndon, álcali-feldspato, plagioclásio, biotita e sillimanita. Essa é uma das poucas ocorrências em que o coríndon é encontrado em rocha inalterada, sendo, a outra, a do Rio do Peixe (sul de Tocantins), onde cristais de coríndon centimétricos são encontrados em pegmatitos associados a complexos alcalinos (biotita-nefelina sienito e diorito).

Em Coxim, no leste do Mato Grosso do Sul, o coríndon é encontrado em depósitos aluvionares como mineral-satélite em minerações de diamante. Não há evidências que indiquem possíveis rochas encaixantes, ocorrendo regionalmente somente rochas sedimentares que poderiam conter tanto o coríndon quanto o diamante (Liccardo & Addad, 2001).

Em Barra Velha, SC, a região de ocorrência de coríndon está inserida em um domínio gnáissico de alto grau metamórfico, de idades arqueanas e paleoproterozoicas, que constitui parte do Complexo Granulítico de Santa Catarina (Hartmann *et al.*, 1979). A figura 1 abaixo mostra as principais ocorrências de coríndon no Brasil.

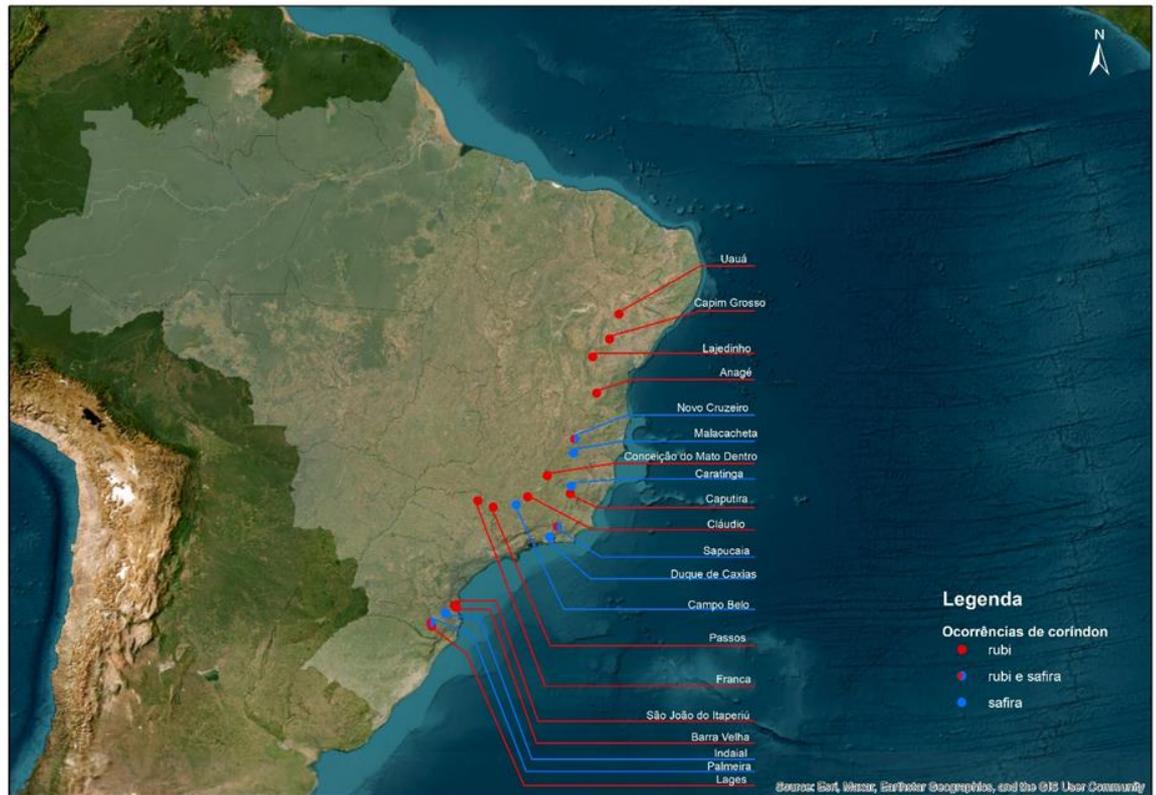


Figura 26. Ocorrências de Coríndon no Brasil.

Figure 1. Corundum occurrences in Brazil.

Silva e Dias (1981) inserem o complexo Granulítico de Santa Catarina a uma área cratônica Arqueana. Litologicamente, a região é representada por ortognaisses granulíticos bandados a maciços, de composição tonalito-granodiorítica, com frequentes variações a sequências de natureza básica a ultrabásica, afetadas por intensos processos tectônicos (Chodur *et al.*, 2021). Adicionalmente ocorrem milonitos granulíticos, blastomilonitos de derivação granulítica, ultramafitos, gnaisses cálcio-silicatados, gnaisses kinzigíticos, anortositos, quartzitos, formações ferríferas e gnaisses cataclásticos (Chodur, 1997).

Cordani (1979) concluiu que a região de Barra Velha permaneceu estável durante o Ciclo Brasileiro, sendo afetada por metamorfismo de fácies granulito ao final do Arqueano e de fácies anfífolito durante o Transamazônico. Os efeitos termotectônicos advindos deste domínio se manifestaram por meio de reativações localizadas em zonas de falhas e bordas, culminando em uma granitogênese tardi-pós-orogênica a anorogênica. Conseqüentemente, diversos corpos graníticos foram gerados na região.

Os depósitos sedimentares cenozoicos regionais são uma característica marcante da região, sobrepondo-se às rochas do Complexo Granulítico. Esses depósitos podem ser classificados como de encosta (colúvio-aluvionares) e fluviais. Os depósitos fluviais e aluviais atuais são predominantemente constituídos por sedimentos de granulometrias variadas, que vão desde argilas até grânulos, por seixos e calhaus. Esses depósitos são encontrados nos vales e planícies de inundação de diversos rios da região. As rampas colúviais, por sua vez, são constituídas de sedimentos detríticos grosseiros e mal selecionados, formando-se ao longo das baixas vertentes e ocorrendo regionalmente de maneira expressiva. Nesses compartimentos, destaca-se a acumulação de depósitos de coríndon, que ocorrem

onde o gradiente diminui no limite do terreno acidentado (Chodur *et al.*, 1993, Chodur *et al.*, 2021). A figura 2 destaca os principais locais de ocorrência de coríndon em Santa Catarina bem como áreas de pesquisa desse mineral.

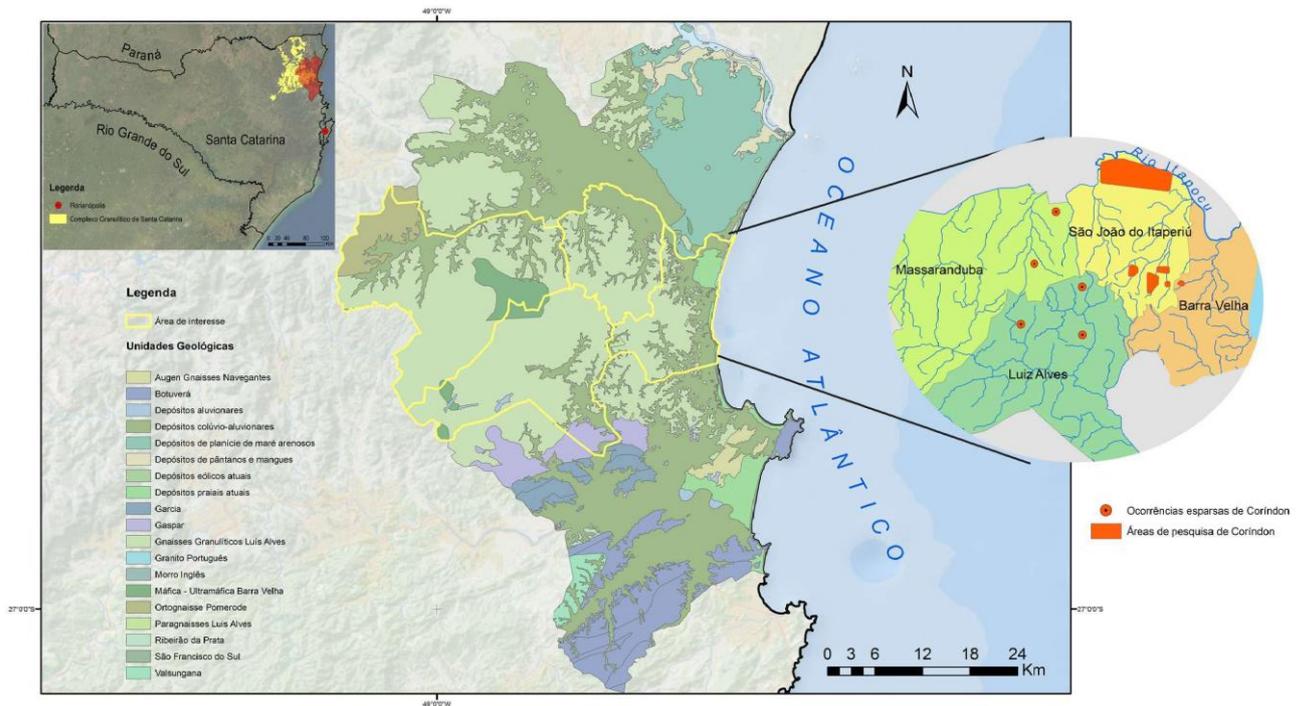


Figura 27. Mapa geológico de Santa Catarina, destacando os principais pontos de ocorrência de coríndon nos municípios de Barra Velha, São João do Itaperiú, Massaranduba e Luiz Alves.

Figure 2. Geological map of Santa Catarina, highlighting the main corundum occurrences in the municipalities of Barra Velha, São João do Itaperiú, Massaranduba and Luiz Alves.

Os depósitos secundários portadores de coríndon são encontrados nos aluviões quaternários do Rio Itapocu e em diversos de seus afluentes, assim como em colúvios. Esses depósitos ocorrem em rampas coluviais, aluviões, coluviões e terraços aluviais, originando-se a partir das rochas do Complexo. São comumente encontrados em zonas aplainadas que favorecem os processos deposicionais, e são caracterizados por sua distribuição geográfica ampla, embora descontínua. A presença e a quantidade desses depósitos variam de acordo com a topografia do substrato em que se encontram localizados.

O coríndon se concentra principalmente nos depósitos rudáceos existentes no sopé das elevações, sendo encontrados também nas planícies aluvionares da região, de forma dispersa, nas fácies constituídas por níveis de cascalhos. Em alguns locais, o coríndon também pode ser encontrado na superfície de solos de cobertura existentes nas porções mais elevadas, principalmente em canais de escoamento de águas pluviais (Chodur *et al.*, 2021).

2.2 Geologia e gênese do depósito de Barra Velha

A gênese do coríndon é geralmente adjunta a ambientes geológicos associados a metamorfismo de fácies anfíbolito a granulito em cinturões metamórficos com litologias ricas em alumínio e/ou empobrecidas em sílica, rochas afetadas por processos metassomáticos e vulcanismo basáltico alcalino em ambientes de rift continental (Giuliani *et al.*, 2014).

Os depósitos sedimentares portadores de coríndon da região de Barra Velha estão associados ao Complexo Granulítico de Santa Catarina, e constituem-se

basicamente de rampas coluviais, aluviões, coluviões e terraços aluviais (Chodur, 1997). As rochas primárias fontes do coríndon nunca foram encontradas na região, porém considera-se que o coríndon tenha se formado nos depósitos metamórficos no terreno onde estão inseridos (Chodur *et al.*, 2021).

O arredondamento praticamente inexistente tanto dos grãos de quartzo quanto do material lítico associado, atestam um transporte de curta distância. A ausência quase completa de argila nos níveis mais profundos de cascalho, é compatível com a extração seletiva de material fino sob fluxo concentrado em vertentes pouco protegidas pela vegetação. O fato de se encontrar coríndon e fragmentos de quartzo nos solos argilosos atuais que recobrem os cascalhos, mostra que o mineral continua sendo depositado pelos processos atuais (Chodur, 1997).

Elaborar um modelo genético da rocha hospedeira de coríndon na ausência de um depósito primário é um desafio. O conhecimento acerca da formação dos depósitos globais de coríndon sempre foi escasso devido à existência de poucos dados genéticos de depósitos primários, seja pela presença majoritária de depósitos secundários, ou pela inacessibilidade de diversos depósitos localizados em zonas de conflito ou com acesso geográfico restrito.

Existem duas interpretações para os processos genéticos do coríndon de Barra Velha. Análises microtermométricas em inclusões fluidas no coríndon de Barra Velha realizadas por Chodur (1997) apontam correlações entre a formação do coríndon em fácies granulito, com a presença de inclusões fluidas carbônicas, com temperatura de fusão de $-56,6^{\circ}\text{C}$, que reflete ambiente anidro, típico de metamorfismo em fácies granulito. Chodur (1997) sugere que a granulitização que afetou as rochas da região tenha afetado também sedimentos aluminosos pré-existentes, gerando o coríndon a partir de minerais aluminosos. As porções de rochas ultramáficas existentes como lentes e intercalações nos gnaisses atuaram como fontes de cromo, fato evidenciado pela variação de cores exibidas pelos cristais.

Para Jordt-Evangelista e Liccardo (2002) a rocha fonte de coríndon não existe mais. Durante o Ciclo Brasileiro, a ocorrência de eventos tectônicos provocou um extenso fraturamento nas rochas, o qual frequentemente foi preenchido por veios de quartzo, desencadeando uma dessilicificação das encaixantes nas regiões de contato. As porções de granulito mais ricas em alumínio poderiam ter cristalizado o coríndon, com a saída de quartzo (enriquecimento residual) e, ao mesmo tempo, esse processo tornaria as rochas mais suscetíveis ao intemperismo. O mecanismo de dessilicificação, portanto, representa um fator crucial para a formação localizada de coríndon nas antigas rochas granulíticas, explicando a ausência deste mineral nas rochas presentes atualmente na região, uma vez que o acúmulo de alumínio teria sido restrito às áreas de metassomatismo.

Liccardo (2003) não descarta um metassomatismo entre o granulito do Complexo e rochas ultramáficas descritas regionalmente intercaladas aos gnaisses. Vários fatores culminam para essa interpretação genética dos depósitos de coríndon como a difusão de cromo das rochas ultramáficas, causando coloração vermelha no rubi e nas safiras rosas da região, proximidade dos depósitos e espécimes com baixo grau de transporte à zonas de fraturamento e falhas (processos genéticos-tectônicos) associados à presença de blocos angulosos de quartzo, a presença de argila caulínica nos depósitos, possivelmente fruto de alteração de auréolas de feldspato, que originalmente teriam envolvido os cristais de coríndon nas zonas de contato.

A gênese metassomática do coríndon se dá durante processos hidrotermais e/ou bi-metassomáticos, no contato entre duas litologias contrastantes (granito ou pegmatito contra rochas máficas-ultramáficas, mármore ou gnaisse). As reações bi-

metassomáticas são relacionadas à infiltração de soluções pós-magmáticas originadas de granitos ou de outros eventos magmáticos ou metamórficos. O mecanismo de dessilicificação envolve a difusão de sílica, de uma rocha rica em sílica para uma litologia contrastante (rochas máficas-ultramáficas), em uma taxa mais rápida que a difusão de alumínio (Korzhinskii, 1964). Processos similares de formação metassomática de coríndon por dessilicificação foram estudados por Bridges (1982) nos depósitos de Transvaal na África do Sul.

2.3 Coríndon

Na estrutura do coríndon, o alumínio e o oxigênio combinam-se do mesmo modo que outros minerais como a hematita e a ilmenita. Esse grupo de minerais cuja razão oxigênio/metal(ais) é X_2O_3 , denomina-se grupo da hematita. A estrutura dos minerais do grupo da hematita são baseadas no empacotamento compacto hexagonal de átomos de oxigênio com os cátions em coordenação octaédrica entre eles (Hughes, 1990).

Apenas 2/3 dos espaços octaédricos são ocupados por íons de alumínio. A presença de 1/3 de octaédros de oxigênio sem o íon de Al^{3+} central é relacionada à valência eletrostática ou força de ligação entre as ligações $Al^{3+}-O^{2-}$ (Klein, 2001).

No empacotamento vertical do octaedro, cada octaedro compartilha uma face entre duas camadas adjacentes. O cátion Al^{3+} , no octaedro, tende a se mover em sentido oposto ao da face compartilhada por conta das forças repulsivas entre eles (Klein, 2001).

O coríndon cristaliza-se na subdivisão trigonal do sistema hexagonal, classe ditrigonal escalenoédrica $\bar{3}2/m$ e grupo espacial $R\bar{3}c$ com os seguintes elementos de simetria: um eixo ternário; três eixos binários perpendiculares aos eixos ternários; três planos de simetria perpendiculares aos eixos binários e interceptando-se nos eixos ternários; um centro de simetria.

A morfologia dos cristais é comumente piramidal algular em w , z , E , ou w . Cristais com forma de barrilete são comumente ásperos e arredondados, de tamanhos por vez consideráveis, variando de prismas curtos $\{0001\}$ com bases largas a piramidais angulares. Menos comumente, tabular achatado $\{0001\}$ ou romboédrico (Hughes *et al.*, 2017).

No coríndon de Barra Velha a morfologia dos cristais ocorre frequentemente como prismas hexagonais $\{11\bar{2}0\}$, bipirâmides hexagonais $\{22\bar{4}3\}$, romboedros $\{10\bar{1}1\}$ e pinacoides basais $\{0001\}$ na forma de cristais euédricos e subédricos e fragmentos irregulares centimétricos (Chodur, 1997).

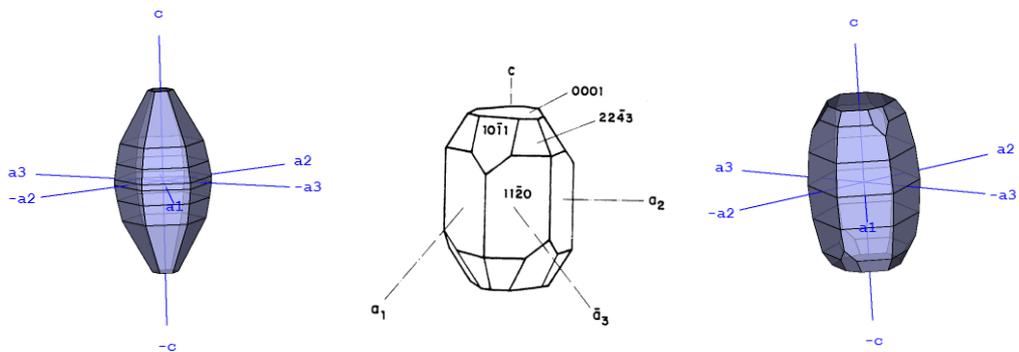


Figura 28. Cristais modelo exibindo formas cristalográficas comuns no coríndon. Fonte: Mindat, Chodur (1997).

Figure 3. Model crystals displaying common crystallographic forms in corundum. Source: Mindat, Chodur (1997).

3. Materiais e Métodos

3.1 Aquisição do material

Os exemplares de coríndon utilizados na realização deste trabalho foram cedidos pelo geólogo Nelson Chodur. O coríndon cedido foi objeto de estudo para elaboração da tese de doutorado intitulada “Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina” e, portanto, caracterizado química e mineralogicamente em 1997, durante o desenvolvimento do trabalho citado.

A amostragem do coríndon (Chodur, 1997) no depósito de Barra Velha foi realizada principalmente em solos e sedimentos derivados de gnaisses granulíticos e de demais litotipos encontrados, como ultramafitos e quartzitos, nas proximidades da Lavra do Escalvado, principal área de lavra na região. Após a aquisição, foi feita a seleção do material cedido para separar o material de maior qualidade, pois muitos cristais são intensamente fraturados, opacos ou muito pequenos.

3.2 Etapa pré-tratamento

A etapa pré-tratamento consistiu na avaliação e preparação do material para o tratamento térmico. A análise do material foi realizada por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura acoplada com EDS, espectrofotometria e registros fotográficos.

A preparação das amostras para o tratamento incluiu corte e polimento de alguns exemplares para análise e tratamento químico com imersão em ácido sulfúrico durante 48h no laboratório de geologia isotópica da UFRGS para limpeza do material.

3.2.1 Microscopia óptica

O imageamento por microscópio auxiliou a seleção das amostras a serem submetidas ao tratamento térmico. As amostras selecionadas para o tratamento térmico devem levar em consideração a morfologia dos cristais, a presença de inclusões e fraturas.

As imagens foram obtidas manualmente utilizando o software Zen 2.6 lite (blue edition) e o estereomicroscópio da marca Zeiss, modelo Discovery V8 Stereo com a câmera digital AxioCam 105 color acoplada.

Através de imageamento com aumento de até 50 vezes foi possível identificar diversas características inerentes ao coríndon de Barra Velha como a zonação de cor, planos de partição, inclusões, microfissuras, entre outras características.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS (*Energy Dispersive System*)

Embora o material de Barra Velha já tenha sido caracterizado em trabalhos anteriores, para avaliação das amostras de coríndon a serem tratadas as técnicas de MEV e EDS foram aplicadas para a avaliação da composição química, análise de inclusões e análise morfológica do material, para tal utilizou-se o equipamento *Jeol JSM 5800 Scanning Microscope*, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.2.3 Espectrofotômetro

Selecionou-se um total de 9 amostras para análise de colorimetria. Para melhores resultados, algumas amostras foram cortadas em lâminas perpendiculares ao eixo “c” e posteriormente polidas.

Para as análises colorimétricas utilizou-se espectrofotômetro do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com padrão de espaço de cores CIE $L^* a^* b^*$ 1964, iluminante D65 (equivalente à luz do dia), com observador a 10° na faixa do espectro eletromagnético de 360 a 830nm.

O espaço de cores CIE Lab* é particularmente útil em aplicações que envolvem comparação, correspondência e medição precisas de cores e têm se provado uma ferramenta útil na espectrofotometria de gemas.

A uniformidade perceptual deste espaço de cores o faz adequado para avaliar e comunicar a diferença entre cores, independentemente das peculiaridades da visão individual, dessa forma, embora a mudança de cor causada por tratamento em gemas possa ser diferente de pessoa para pessoa, a quantificação dessa mudança pode ser avaliada por meio de análise colorimétrica.

Para o tratamento dos dados de colorimetria utilizou-se o *software Origin* com o *plugin Chromaticity Diagram*. O tratamento dos dados foi realizado com a importação dos dados de fotoluminescência gerados pela análise do espectrofotômetro, em seguida os eixos x,y e z do diagrama são calculados e convertidos para base CIE 1931 e plotados no diagrama de cromaticidade.

3.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico das amostras foi realizado no Instituto de Física da UFRGS utilizando Forno de Câmara de Alta Temperatura com Carregamento Inferior – BLF. As condições de tratamento ocorreram em atmosfera oxidante, temperatura máxima de 1600°C e rampa de aquecimento e resfriamento padronizada para todas as amostras. A rampa de aquecimento consistiu em aumento de $2,2^\circ\text{C}$ por minuto durante 12h, mantendo-se por 4h em temperatura fixa de 1600°C . Para o resfriamento das amostras a rampa de resfriamento foi de $2,7^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 8h, temperatura constante de 300°C durante 30 minutos e desligamento do forno até o resfriamento completo em temperatura ambiente. Das amostras avaliadas 08 foram selecionadas para o tratamento térmico comum e 02 para o tratamento térmico *flux healing*. Foi utilizado cadinho de alumina com “cama” de pó de alumina para evitar choque térmico do material.

3.4 Flux Healing

Para o tratamento térmico *flux healing* as amostras foram envoltas em uma pasta composta por mistura de bórax e água deionizada e levadas ao forno, obedecendo os mesmos parâmetros das amostras tratadas pelo método anterior. O tratamento com bórax foi experimental devido a possibilidade de oxidação do forno, dessa forma apenas duas amostras foram tratadas utilizando este método.

3.5 Etapa pós-tratamento

A etapa pós-tratamento consistiu nos passos comparativos entre o material pré-tratado e pós-tratado, nesse caso, análises com espectrofotômetro foram realizadas novamente, bem como os registros fotográficos.

4. Resultados

Assim como na metodologia, os resultados foram separados na etapa anterior e posterior ao tratamento térmico.

4.1 Etapa pré-tratamento: caracterização do coríndon de Barra Velha

Análises com lupa binocular e imagens de microscopia eletrônica evidenciaram a superfície rugosa das amostras de coríndon de Barra Velha e revelaram a presença de canais circulares milimétricos vazios ou preenchidos por minerais secundários. Observou-se também, nas estrias do coríndon, a presença de mineral com clivagem pronunciada (diásporo) ao longo dos planos de geminação (Fig. 4).

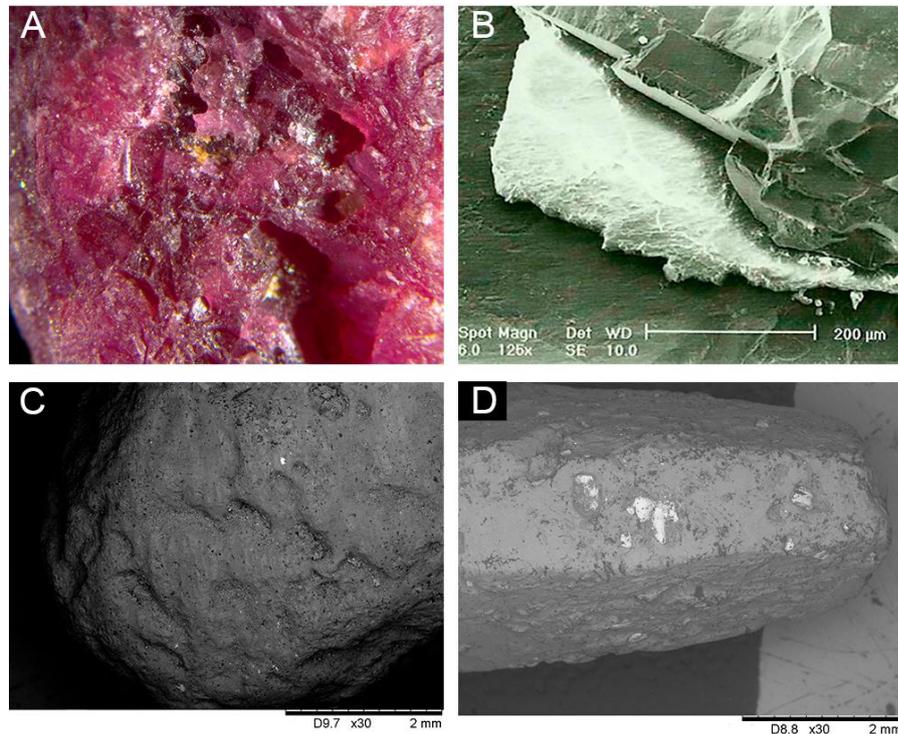


Figura 29. Superfície rugosa do coríndon de Barra Velha, com presença de canais circulares observado através de microscópio óptico (A) e imagem eletrônica (C e D). Presença de diásporo ao longo de plano de geminação no coríndon (B). Fonte: (A,C,D) – o Autor, (B) – Chodur et al. (2021).

Figure 4. Rough surface of corundum from Barra Velha, with the presence of circular channels observed through an optical microscope (A) and electron images (C and D). Presence of diasporo along the twinning plane in corundum (B). Source: (A, C, D) - The Author, (B) - Chodur et al. (2021).

A geminação deformacional no coríndon de Barra Velha ocorre comumente repetida em vários planos paralelos entre si, gerando padrões de geminação conhecidos como geminação polissintética (fig. 5). No coríndon, a geminação polissintética é observada frequentemente nas faces romboédricas ($10\bar{1}1$) e, mais raramente ao longo do pinacóide basal (0001). O coríndon de Barra Velha não é exceção, as maclas polissintéticas são evidenciadas pelas estrias paralelas visíveis nas faces de alguns cristais principalmente ao longo dos planos romboédricos, ocorrendo menos frequentemente ao longo dos planos basais. A figura 5 abaixo representa em cristais modelo e amostras de rubi a geminação polissintética exibida nos cristais de coríndon estudados. A figura 6 evidencia essas feições em imageamento eletrônico das amostras.

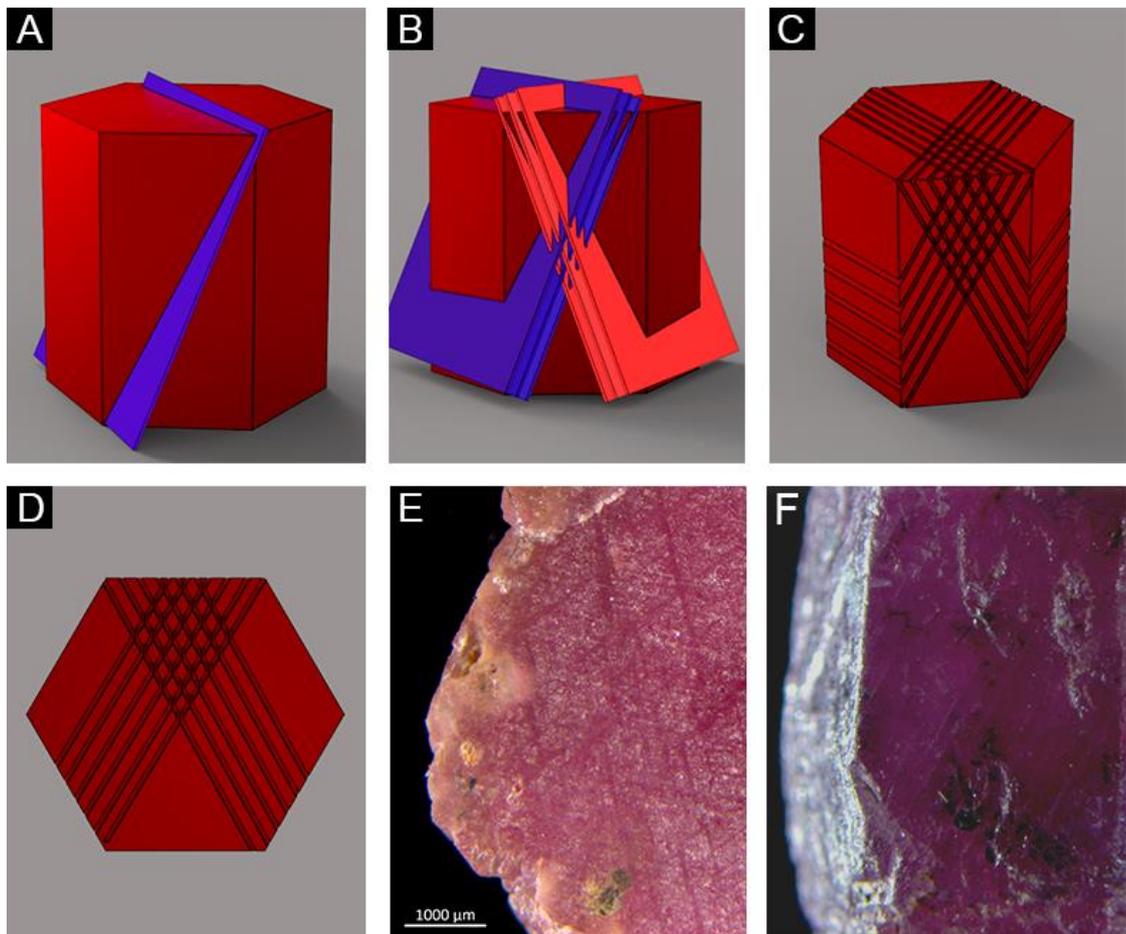


Figura 30. Geminação e partição nos cristais de coríndon de Barra Velha. A) representação do plano de geminação em uma face do cristal; B) representação da intercessão dos planos de geminação; C) Projeção dos planos de geminação nas faces do cristal, gerando geminação polissintética; D) Representação de geminação romboédrica (polissintética) vista perpendicularmente ao eixo cristalográfico "c" do cristal; E) Imagem de lupa binocular evidenciando geminação romboédrica na face basal de um cristal de coríndon; F) geminação romboédrica em face lateral do prisma hexagonal de um cristal de coríndon.

Figure 5. Twinning and partition planes in corundum crystals from Barra Velha. a) representation of the twinning plane on one face of the crystal; b) representation of the intersection of twinning planes; c) Projection of twinning planes on the crystal faces, generating polysynthetic twinning; d) Representation of rhombohedral twinning (polysynthetic) viewed perpendicular to the crystallographic axis "c" of the crystal; e) Binocular microscope image showing rhombohedral twinning on the basal face of a corundum crystal; f) Rhombohedral twinning on the lateral face of the hexagonal prism of a corundum crystal.

É comum que ocorra alteração do coríndon nas junções dos planos de geminação romboédricos, essa alteração forma uma fase mineral de óxido de alumínio hidratado $\text{AlO}(\text{OH})\text{-}\gamma$ (bohemia), ou no caso do rubi de barra velha, o diásporo $\text{AlO}(\text{OH})\text{-}\alpha$ (Chodur, 1997).

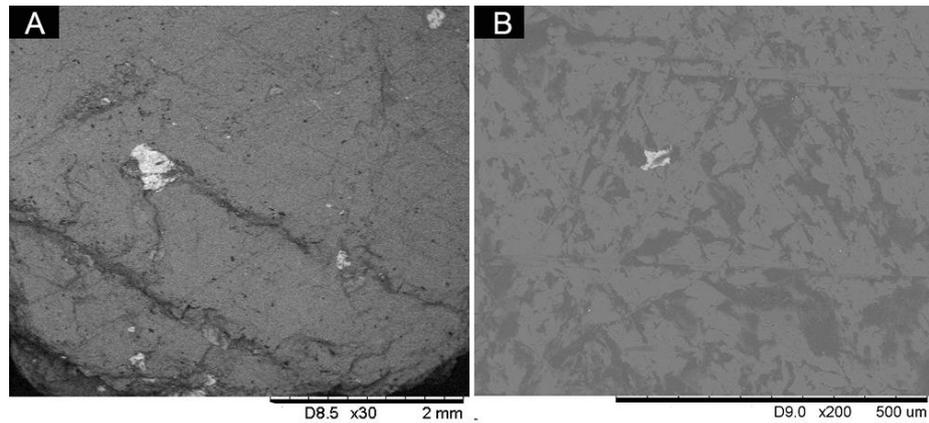


Figura 31. Imagem eletrônica da superfície dos cristais de coríndon de Barra Velha evidenciando planos de geminação romboédrica.

Figure 6. Electron image of the surface of Barra Velha corundum crystals highlighting rhombohedral twinning planes.

A ocorrência de diásporo na intersecção da geminação polissintética do coríndon gera uma superfície de menor dureza ao longo dos planos geminados conhecida como falsa clivagem ou partição.

Outras feições internas comumente observadas nas amostras de coríndon são: zonação de crescimento, inclusões minerais (rutilo, diásporo, biotita, clorita, monazita além de inclusões de pirita, pirrotita e óxidos de Fe e Mn, argilominerais, embora provavelmente de origem secundária), feições aciculares ocas, cristais negativos, geminação e fraturas.

As amostras exibem uma faixa estreita de transparência, de opaco a translúcido. Essa transparência limitada é resultante das inúmeras inclusões presentes na estrutura desses cristais, bem como fraturas, zonação de crescimento e bandamentos de cor (Fig. 7).

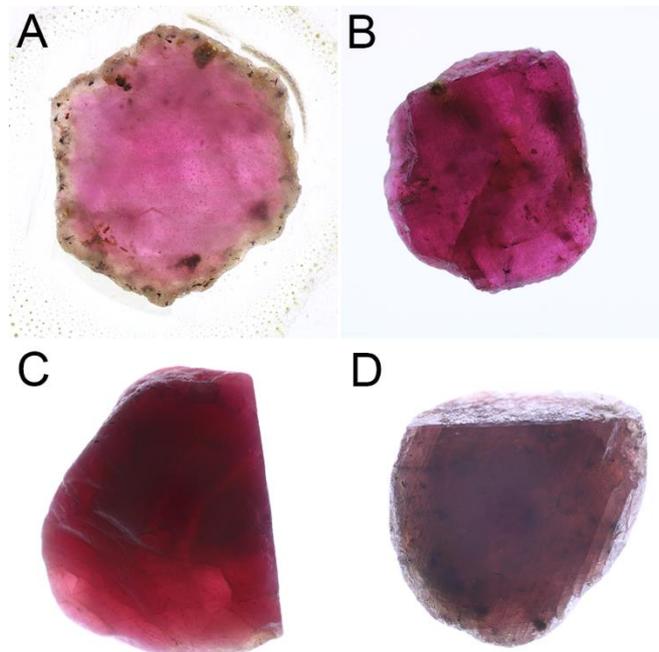


Figura 32. Faixa de transparência das amostras de rubi observadas em luz transmitida (A) Lâmina da amostra de coríndon cortada perpendicularmente ao eixo c, mesmo em espessura diminuída a amostra exibe caráter translúcido devido a inúmeras inclusões. (B) Amostra de coríndon com inúmeras inclusões minerais, fraturas internas e planos de partição pronunciados. (C e D) Amostra observada contra luz incidente em diferentes direções, exibindo feições de zonação de cor e planos de partição.

Figure 7. Transparency range of ruby samples observed in transmitted light. (A) Cross-section of the corundum sample cut perpendicular to the c-axis; even with reduced thickness, the sample exhibits translucency due to numerous inclusions. (B) Corundum sample with numerous mineral inclusions, internal fractures, and pronounced cleavage planes. (C and D) Sample observed against incident light from different directions, displaying color zoning features and cleavage planes.

As cores variam: cinza, azulado, rosado, preto, branco e tons variados de vermelho. A cor mais desejada exibida em algumas amostras do rubi de Barra Velha é o vermelho intenso. Estima-se que cerca de 10% do rubi do depósito de Barra Velha apresente potencial gemológico (Chodur, *et al.*, 2021). A figura 8 apresenta a variação de cor das amostras selecionadas para o tratamento térmico.

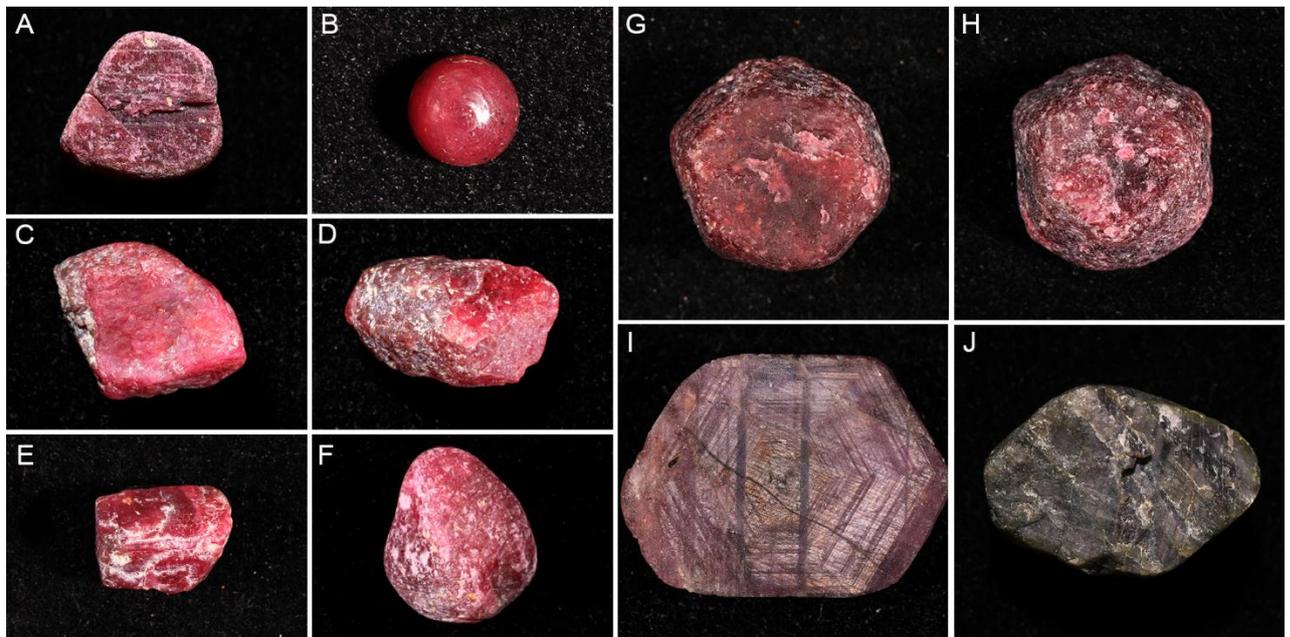


Figura 33. Variação de cor das amostras de coríndon selecionadas para o tratamento térmico.

Figure 8. Color variation of the selected corundum samples for the heat treatment.

Análises de colorimetria quantificaram a cor das amostras selecionadas no espaço de cores CIE Lab* (tabela 1), onde:

(i) *L (Luminosidade) - mede a luminosidade ou o brilho de uma cor e varia de 0 (preto) a 100 (branco); (ii) a* (eixo verde-vermelho) - mede a diferença entre os valores de vermelho e verde em uma cor, onde valores positivos representam tons de vermelho, enquanto valores negativos representam tons de verde; e (iii) b* (eixo azul-amarelo) - mede a diferença entre os valores de azul e amarelo em uma cor, sendo valores positivos os tons de amarelo, enquanto valores negativos representam tons de azul. A tabela 1 quantifica os parâmetros colorimétricos medidos sob iluminante D65, equivalente à luz do dia, nas amostras antes do tratamento térmico.

Tabela 4. parâmetros colorimétricos das amostras sob iluminante D65.

Table 1. Colorimetric parameters of the samples under D65 illuminant.

Amostra	Iluminante	L*	a*	b*
C01	D65	46,3525	4,9681	0,8132
C02	D65	42,1076	3,6354	2,8884
C03	D65	35,3226	5,7167	3,3739
C04	D65	39,7993	1,7283	2,3227
C05	D65	39,0367	0,4759	0,7776

C06	D65	41,5673	1,6299	0,2616
C08	D65	40,7246	4,1566	1,7953
C09	D65	42,7571	1,7561	3,0566
C10	D65	45,2055	0,4180	3,1703

A zonação de cor no rubi de Barra Velha é comum, atribuída a feições primárias de crescimento, resultantes da difusão, principalmente do cromo e titânio (Chodur, 1997). A zonação é melhor observada perpendicularmente ao eixo "c", em bandas de espessuras variadas de morfologia hexagonal (Fig. 9).

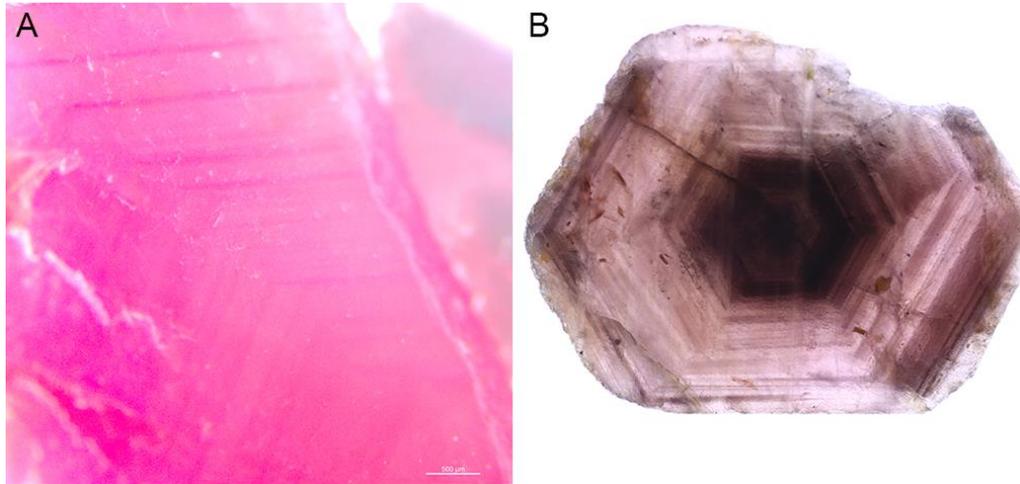


Figura 34. Zonação de cor nas amostras de coríndon.

Figure 9. Color zoning in corundum samples.

A caracterização química das amostras de coríndon estudadas foi realizada por Chodur (1997) através de análises de microsonda eletrônica e fluorescência de raios X revelando os principais elementos cromóforos: Ti, Cr, Fe e V, sendo o Ferro e Cromo os principais determinantes na coloração dos cristais, com amostras apresentando teor de até 0,83% de cromo em coloração vermelha intensa.

Caracterização química adicional por EDS revelou inclusões de rutilo, monazita, óxidos de ferro, clorita e diásporo (Fig. 10).

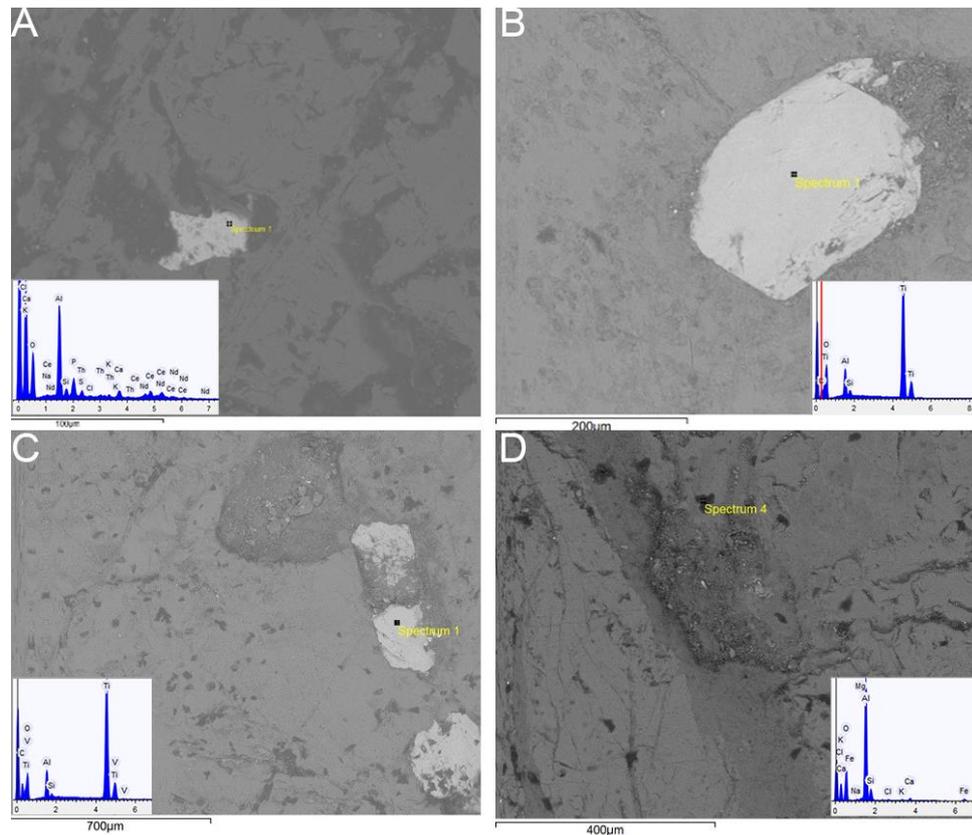


Figura 35. Imagem eletrônica e espectro EDS (energia dispersiva) de inclusões encontradas nas amostras de coríndon. A) inclusão de monazita B) e C) inclusões de rutilo e D) inclusão de clorita.

Figure 10. Electronic image and EDS (Energy Dispersive System) spectrum of inclusions found in corundum samples. A) Monazite inclusion B) and C) Rutile inclusions D) Chlorite inclusion.

4.1 Etapa pós-tratamento

A etapa pós-tratamento consistiu em procedimento comparativo entre o material tratado e não tratado. Embora a mudança na coloração das amostras seja nítida através de comparação fotográfica, as análises colorimétricas do espectrofotômetro foram capazes de quantificar em parâmetros cromáticos os efeitos da mudança de cor para uma avaliação mais objetiva do tratamento.

4.1.2 Avaliação visual dos aspectos gemológicos

Os resultados do tratamento térmico no coríndon de Barra Velha podem ser divididos em três grupos de cores: (i) amostras que obtiveram saturação mais pura do matiz vermelho (C02, C03); (ii) amostras que desenvolveram tom mais claro rosado (C01, C05, C06, C07, C08); (iii) amostras que produziram coloração azulada (C09, C10). A amostra C04 teve fraturamento intenso durante o tratamento, o que prejudicou sua cor e aspecto geral. A figura 11 abaixo mostra o resultado do tratamento térmico nas amostras de coríndon.

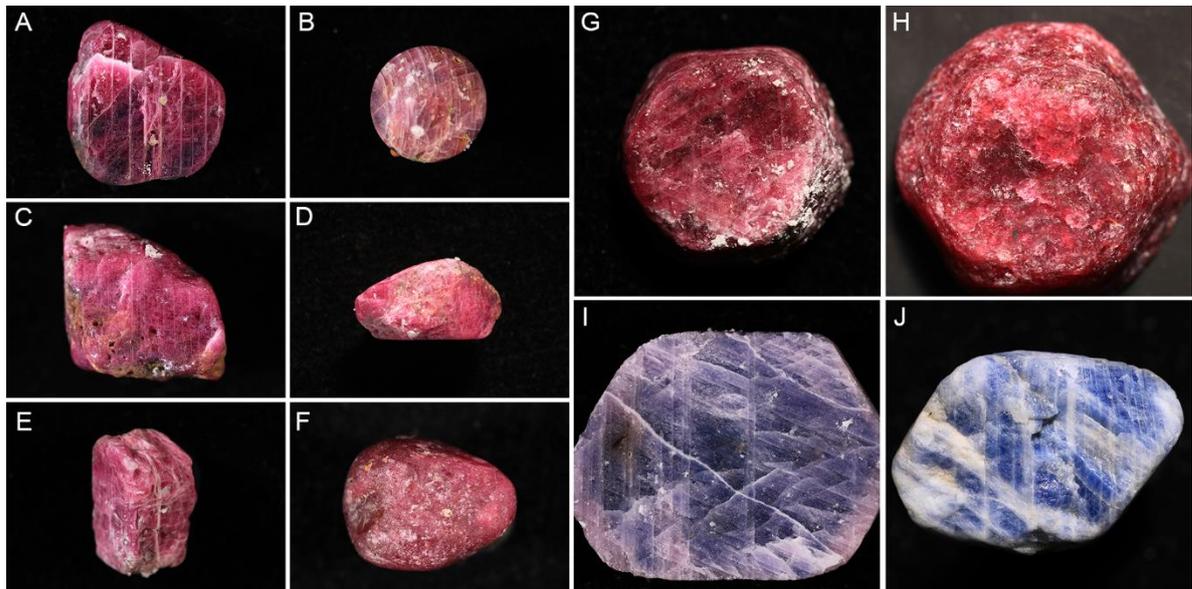


Figura 36. Amostras de coríndon submetidas ao tratamento térmico. (A) amostra C01; (B) amostra C04; (C) amostra C05; (D) amostra C06; (E) amostra C07; (F) amostra C08; (G) amostra C02; (H) amostra C03; (I) amostra C09 e (J) amostra C10. As amostras C08 e C03 (F e H respectivamente) foram submetidas ao tratamento térmico *flux healing*.

Figure 11. Corundum samples subjected to heat treatment. (a) sample C01; (b) sample C04; (c) sample C05; (d) sample C06; (e) sample C07; (f) sample C08; (g) sample C02; (h) sample C03; (i) sample C09; and (j) sample C10. Samples C08 and C03 (f and h respectively) underwent flux healing heat treatment.

Os parâmetros colorimétricos das amostras foram também medidos após o tratamento térmico para comparação e quantificação da variação da cor nas amostras tratadas (Tabela 2).

Tabela 5. Parâmetros colorimétricos das amostras tratadas sob iluminante D65. As amostras indicadas com asterisco (*) foram submetidas ao tratamento *flux healing*.

Table 2. Colorimetric parameters of the treated samples under D65 illuminant. The samples marked with an asterisk (*) underwent flux healing treatment.

Amostra	Iluminante	L*	a*	b*
C01	D65	47,8189	5,6532	-0,5902
C02	D65	41,9711	6,2683	2,1500
C03*	D65	33,8377	3,6192	2,0489
C04	D65	63,8904	5,3178	3,2753
C05	D65	73,7982	5,2393	-1,1070
C06	D65	44,0696	8,3606	-0,6648
C08*	D65	36,2324	3,0697	1,8294
C09	D65	59,3983	-1,3711	-5,9057
C10	D65	54,6969	-0,9400	-9,7146

5. Discussão

É um desafio prever os resultados do tratamento térmico de amostras de minerais naturais. Embora oriundos do mesmo depósito, os espécimes podem apresentar diversos elementos cromóforos em diferentes concentrações, fatores como presença de inclusões e fraturas podem desempenhar papel chave no sucesso

do tratamento térmico. Utilizando o método de tratamento de alta temperatura (acima dos 1200^o C) embora se espere resultados mais eficientes, o risco é sempre mais alto.

De maneira geral a mudança de cor das amostras após o tratamento térmico ocorreu de forma positiva. Através da análise dos gráficos de parâmetros cromáticos fica evidente a tendência de algumas amostras ao vermelho ou rosa mais puro e nas amostras C09 e C10 a produção da coloração azul (Fig. 12).

O clareamento ou escurecimento das amostras é evidenciado com o aumento ou diminuição do parâmetro L*, respectivamente. Observa-se que de maneira geral, as amostras passaram a exibir tons mais claros após o tratamento térmico.

Tabela 6. Valores do parâmetro L* nas amostras antes e após o tratamento térmico. O aumento do valor numérico de L* significa clareamento da amostra enquanto sua diminuição indica escurecimento.

Table 3. L* Parameter Values in Samples Before and After Heat Treatment. An increase in the numerical value of L* indicates sample lightening, while a decrease indicates darkening.

	Sem tratamento	Tratamento térmico
Amostra	L*	L*
C01	46,3525	47,8189
C02	42,1076	41,9711
C03*	35,3226	33,8377
C04	39,7993	63,8904
C05	39,0367	73,7982
C06	41,5673	44,0696
C08*	40,7246	36,2324
C09	42,7571	59,3983
C10	45,2055	54,6969

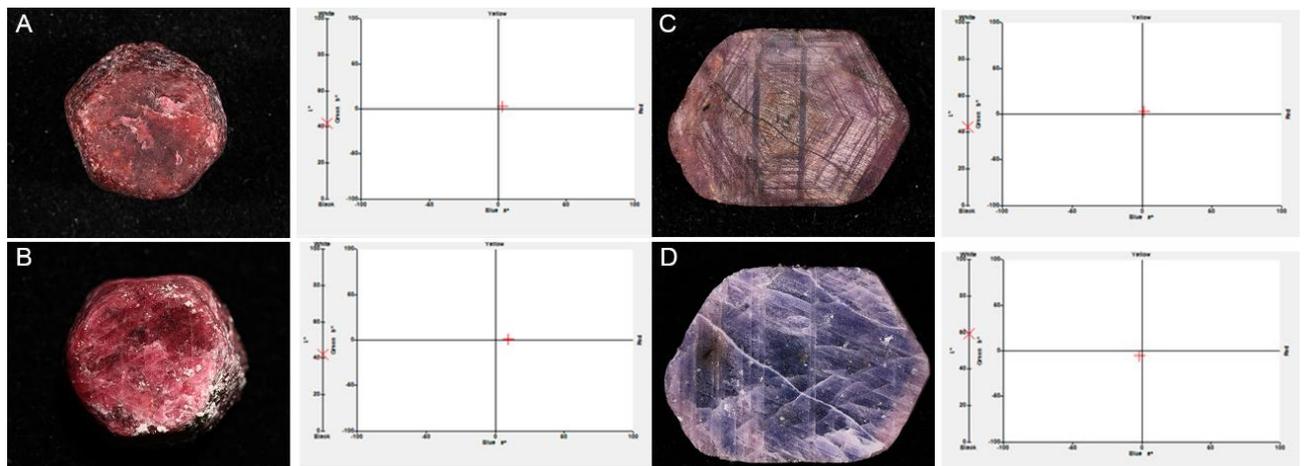


Figura 37. Parâmetros colorimétricos das amostras C02 e C09 antes (A) e após o tratamento térmico (B). O quantitativo da mudança de cor pode ser observado nos gráficos pelo deslocamento da cruz nos eixos cartesianos. A amostra C09 (A e B) apresentou deslocamento significativo em direção ao eixo vermelho, enquanto a amostra C10 apresentou maior deslocamento no eixo y, em direção ao azul.

Figure 12. Colorimetric parameters of samples C02 and C09 before (A) and after (B) thermal treatment. The extent of color change can be observed in the graphs by the shift of the cross on the Cartesian axes. Sample C09 (A and B) exhibited a significant shift towards the red axis, while sample C10 showed a more pronounced shift along the y-axis, towards blue.

Os dados de fotoluminescência obtidos via espectrofotômetro convertidos e plotados no diagrama de cromaticidade CIE 1931 permitem melhor visualização da variação de cor nos cristais após o tratamento térmico (Fig. 13). As linhas do diagrama representam a alteração das coordenadas cromáticas das amostras. A mudança de cor das amostras no diagrama exibe dois padrões visíveis, amostras que desenvolveram coloração azulada e amostras que se deslocaram majoritariamente no eixo y em direção ao matiz rosado mais puro, afastando-se da região laranja, verde e amarela do diagrama.

Analisando-se os parâmetros colorimétricos indicados nas tabelas 1 e 2 a alteração na absorção de luz fica evidente. Após o tratamento térmico os valores de b^* (eixo azul-amarelo) das amostras C09 e C10 se tornam negativos enquanto nas demais amostras a alteração mais significativa está no aumento geral dos valores de a^* (eixo verde-vermelho).

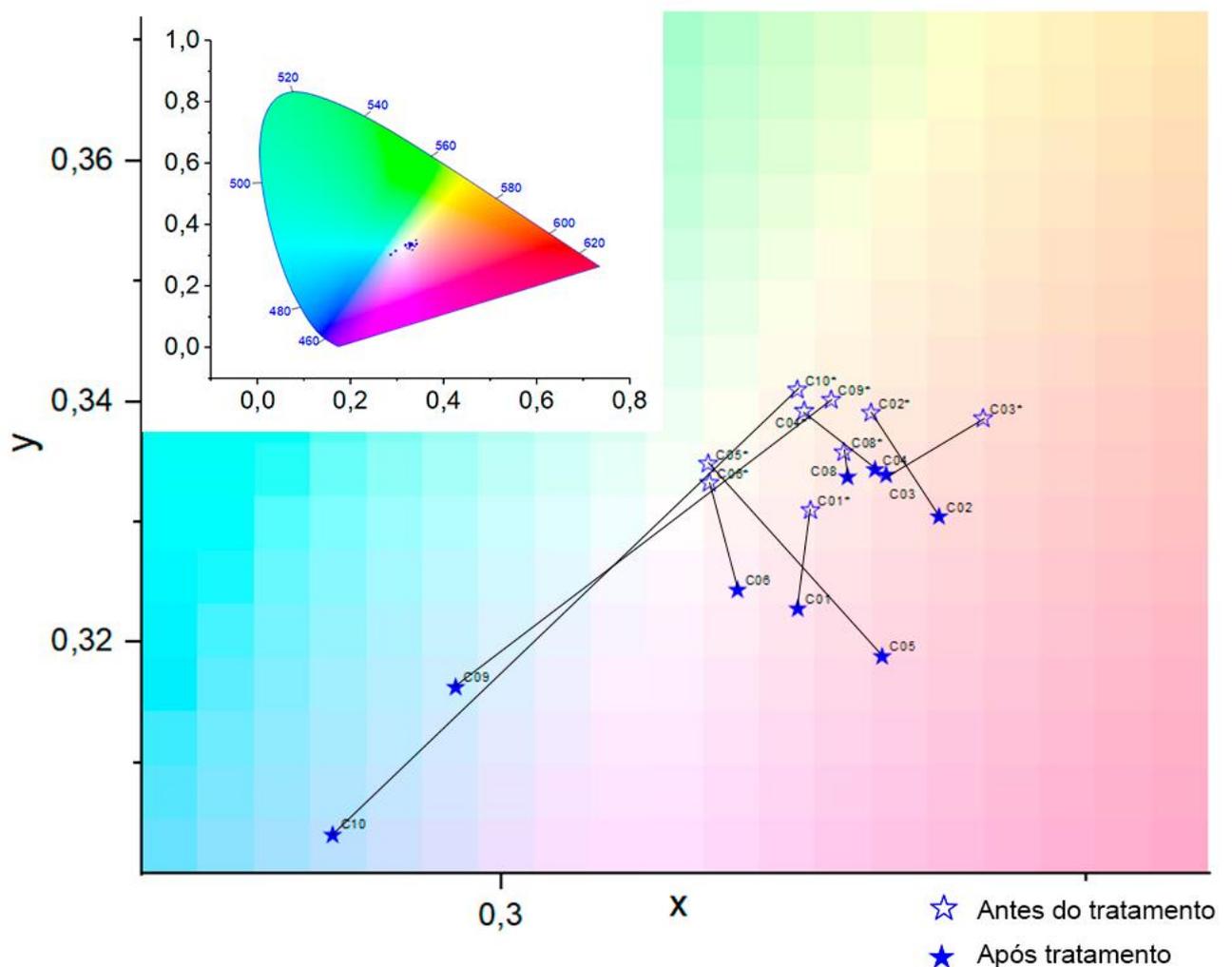


Figura 38. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 exibindo padrão de cores das amostras antes e após o tratamento térmico.

Figure 13. CIE 1931 Chromaticity diagram displaying the color pattern of samples before and after heat treatment.

A ausência de avaliação química antes e após o tratamento não permite que se chegue a uma conclusão assertiva sobre o comportamento dos elementos

cromóforos após o tratamento térmico, porém como se trata de procedimento antigo e vastamente estudado, com base em experimentos anteriores é possível estabelecer um padrão de comportamento dos elementos causadores de cor em amostras de coríndon tratadas termicamente.

O principal elemento cromóforo no rubi e em safiras rosa é o Cr^{3+} , dessa forma a presença de elementos cromóforos adicionais pode ser um fator impeditivo para a pureza do matiz vermelho ou rosado nesses minerais. A presença de inclusões de rutilo e óxidos de ferro nas amostras apontam que outro cromóforo associado é a transferência de carga intervalente do par $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, responsável pela coloração azul (Nassau, 2001).

O aquecimento do coríndon em atmosfera oxidante pode alterar o mecanismo de troca de cargas, aumentando a mobilidade de íons de O^{2-} que são difundidos na superfície do cristal ocupando vacâncias de oxigênio e causando a separação do par $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$. Adicionalmente, a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} além de impedir a formação do par com o titânio tetravalente reduzindo a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ no cristal, forma íons Fe^{3+} , cromóforo responsável pela cor amarela no coríndon (Winotai & Wichan, 2000, Nassau, 2001, Achiwawanich *et al.*, 2006).

A produção de cor azul no coríndon é geralmente atingida em atmosfera redutora para o processo contrário. O objetivo é reduzir o ferro férrico e aumentar a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ no cristal para formar os pares cromóforos $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ (Nassau 1981).

As amostras C09 e C10, no entanto, mesmo tratadas sob atmosfera oxidante desenvolveram coloração azulada após o tratamento (Fig. 14). Não coincidentemente ambas as amostras apresentavam efeito de seda, característico da reflectância gerada pela presença de agulhas de rutilo no cristal. A dissolução das agulhas de rutilo ocorre na faixa entre 1200° e 1350° graus (Hughes *et al.*, 2017), a disponibilidade de titânio gerada pela dissolução das agulhas gera condição ideal para a formação do par $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$. Mesmo em ambiente oxidante a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ foi grande o suficiente para formar os pares cromóforos necessários para produção de coloração azul.

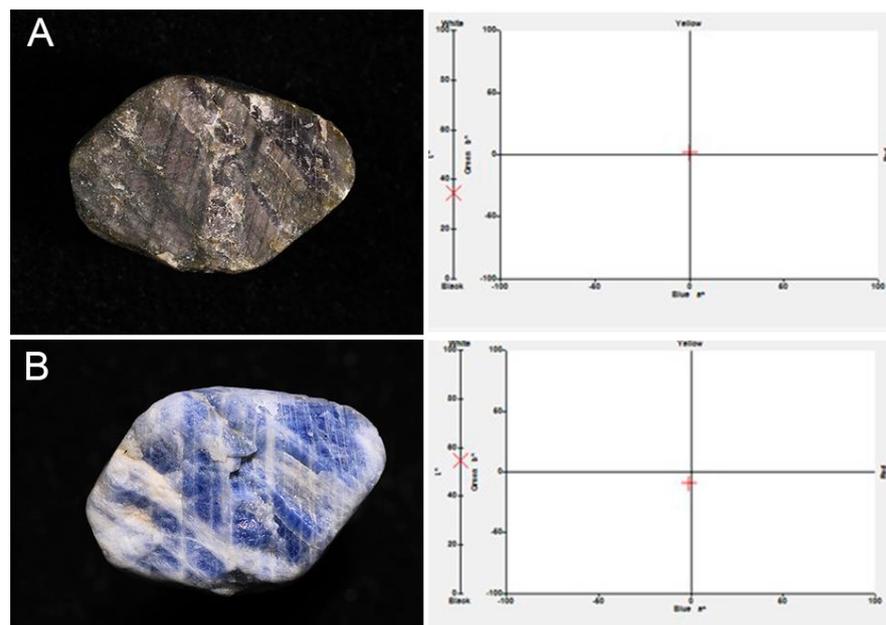


Figura 14. Parâmetros colorimétricos da amostra C10 antes (A) e após o tratamento térmico (B). Nota-se a produção do matiz azul, clareamento do tom da amostra e remoção do efeito de seda causado por inclusões de agulhas de rutilo no cristal. A dissolução das agulhas de rutilo é diretamente

ligada à disponibilização de titânio na estrutura cristalina e formação do par cromóforo $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, responsável pela produção da cor azul no coríndon.

Figure 14. Colorimetric parameters of sample C10 before (A) and after (B) heat treatment. It is noticeable the emergence of the blue hue, lightening of the sample's tone, and the removal of the silk effect caused by rutile needle inclusions in the crystal. The dissolution of rutile needles is directly linked to the availability of titanium in the crystal structure and the formation of the chromophore pair $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, responsible for the production of blue color in corundum.

Uma das características mais marcantes observadas após o tratamento das amostras além da notável mudança da coloração foi o surgimento e aumento das fraturas do material (Fig. 15). A seleção de material previamente fraturado e temperaturas altas utilizadas no tratamento e presença de inúmeras inclusões sólidas contribuíram significativamente no fraturamento intenso das amostras. A expansão das inclusões sólidas no interior dos cristais durante o aquecimento pode causar fraturamento e aumentar fraturas pré-existentes.



Figura 15. Amostra C09 intensamente fraturada após o tratamento térmico.

Figure 15. Sample C09 heavily fractured after heat treatment.

Vale ressaltar que a seleção do material fraturado foi feita com o intuito de tratar as fraturas com o método de *flux healing*, que embora descontinuado para mais amostras, foi aplicado nas amostras C03 e C08.

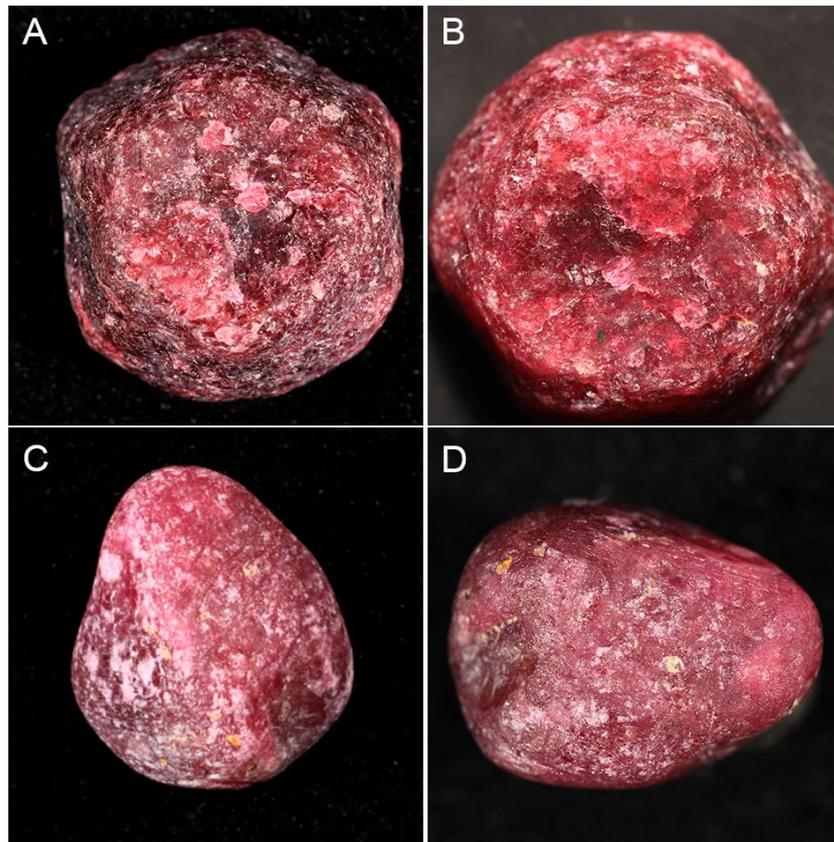


Figura 16. Registro fotográfico antes e após o tratamento das amostras C03 (A) e C08 (B) pelo método *flux healing*. Nota-se evidente melhoramento de cor com o preenchimento das fraturas pelo *flux*.

Figure 16. Photographic record before and after the treatment of samples C03 (A) and C08 (B) using flux healing method. It is evident that there is a noticeable improvement in color with the filling of fractures by the flux.

Ao contrário das demais amostras tratadas por tratamento térmico puro, as amostras submetidas ao método de *flux healing* além de não apresentarem fraturamento adicional, tiveram algumas de suas fraturas curadas pelo bórax (Fig.16). A penetração do fluido e dissolução das inclusões de diásporo nos planos de partição impediu a formação das faixas esbranquiçadas na região dos planos, como observado nas demais amostras.

O tratamento com *flux* possui diversas funções, podendo além de preencher fraturas que atingem a superfície, igualar o índice de refração médio do coríndon mascarando as fraturas, dissolver inclusões alojadas em fraturas e dissolver as camadas amorfas de diásporo e bohemita cristalizadas ao longo dos planos de partição (Emmet, 1999). A figura 17 esquematiza o processo de *flux healing*.

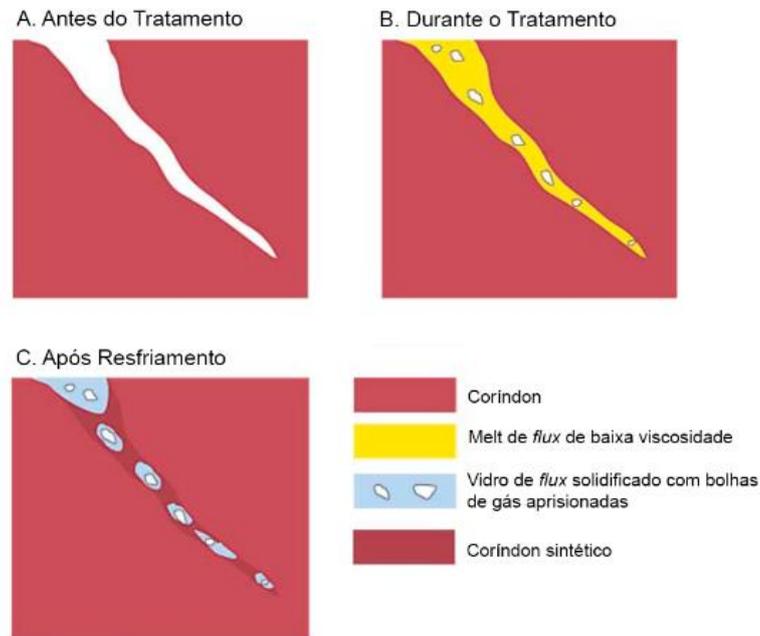


Figura 17. Processo de *flux healing* nas amostras de coríndon. (A) etapa antes do tratamento mostrando fratura que atinge a superfície. (B) Durante o tratamento, o flux percola a fratura e dissolve as paredes da fratura. (C) Durante o resfriamento o coríndon dissolvido se recristaliza na fratura em forma de sintético contendo bolsões de vidro de flux cristalizados com bolhas de gás. Modificado de Temelis (2004).

Figure 17. Flux healing process in corundum samples. (A) Stage before treatment showing a surface-reaching fracture. (B) During treatment, the flux permeates the fracture and dissolves the fracture walls. (C) During cooling, the dissolved corundum recrystallizes in the fracture as synthetic material containing pockets of crystallized flux glass with gas bubbles. Modified from Temelis (2004).

Os planos de partição das amostras foram, de forma geral, negativamente impactados pelo tratamento térmico, salvas as amostras submetidas ao tratamento *flux healing*. Os planos poucos visíveis antes do tratamento se tornaram esbranquiçados e opacos (Fig. 18), possivelmente fruto da mudança de textura e opacidade das inclusões de diásporo alojadas nos planos de geminação.

Adicionalmente, observou-se nas amostras locais exibindo tons amarronzados e amarelados, principalmente ao longo de fraturas. Essas características possivelmente são fruto da oxidação de Fe^{2+} , difundido na superfície do cristal, onde se cristaliza na forma de óxido.

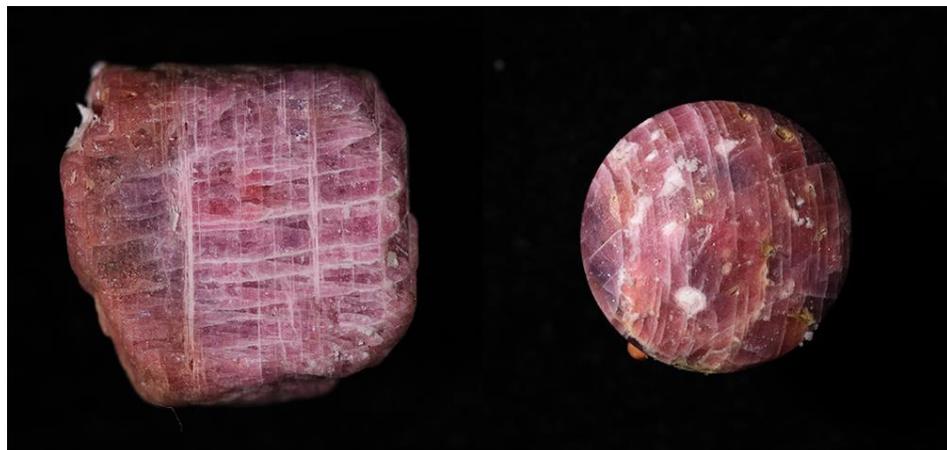


Figura 18. Faixas esbranquiçadas e opacas nos planos de geminação polissintética dos cristais tratados devido a mudanças texturais nas inclusões de diásporo alojadas na partição dos cristais. Os cristais exibem também tons amarronzados e amarelados, principalmente ao longo de fraturas,

possivelmente frutos da oxidação de Fe^{2+} , difundido na superfície do cristal, cristalizados na forma de óxidos.

Figure 18. Whitish and opaque bands on the polysynthetic twinning planes of the treated crystals due to textural changes in the diaspre inclusions located within the crystal's partition planes. The crystals also display brownish and yellowish tones, especially along fractures, possibly resulting from the oxidation of Fe^{2+} diffused on the crystal's surface and crystallized in the form of oxides.

A redistribuição dos elementos cromóforos nos cristais após o tratamento térmico diminuiu consideravelmente a zonação nas amostras. A remoção de efeitos ópticos como o efeito de seda também ocorreu de forma significativa (Fig. 19).

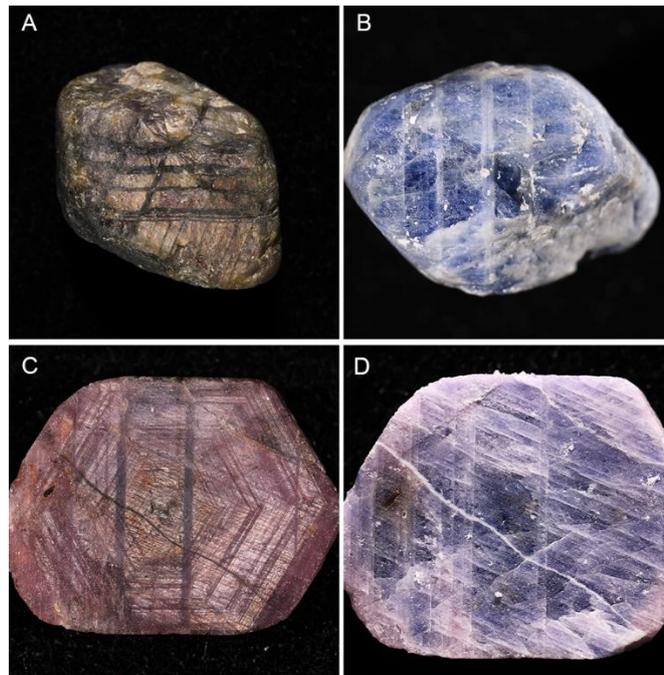


Figura 19. Remoção do efeito de seda e zonação nas amostras C10 (A e B) e C09 (C e D) após o tratamento térmico.

Figure 19. Removal of the silk effect and zoning in the samples after heat treatment.

O efeito de seda no coríndon é comumente associado à presença de agulhas de rutilo na forma de inclusões no cristal. A dissolução dessas inclusões em altas temperaturas foi capaz de remover o efeito nas amostras.

Pó de alumina remanescente do tratamento ainda pode ser detectado nas amostras tratadas, recomenda-se polimento das amostras para retirada tanto do resíduo de alumina, quanto para a retirada do bórax cristalizado na superfície dos cristais.

6. Conclusão

Através do tratamento térmico do coríndon de Barra Velha é possível alterar significativamente a saturação e matiz do material. As amostras de forma geral se tornaram mais claras, porém intensamente fraturadas. Uma melhor seleção do material deve ser feita antes de submeter o material a altas temperaturas para que a mudança de coloração ocorra sem resultar no fraturamento intenso das amostras. Adicionalmente, recomenda-se o método de *flux healing* para curar amostras fraturadas.

7. Referências

- Achiwawanich, S., Brack, N., James, B.D., Liesegang, J. 2006. Surface analysis of heat-treated Mong Hsu rubies. *Applied Surface Science*, 252: 8646-8650.
- Bridges, C.R. 1982. Gemstones of East Africa. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL GEMOLOGICAL SYMPOSIUM. D.M. Eash, p. 263-275.
- Chodur, N.L. 1997. Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina. São Paulo, 210p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Chodur, N.L., Giannini, P.C.F., Kogut, J.S., Bartosiewicz, A. 1993. Sedimentologia dos depósitos rudáceos com coríndon em aluviões quaternários da bacia de drenagem do Rio Itapocu, SC. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1993, Curitiba. p93.
- Chodur, N.L., Liccardo, A., Duarte, L.C., Juchem, P.L., Villani, G.T. Coríndon em Santa Catarina: Geologia e gemologia. In: Jelinek, A.R., Sommer, C.A.(Ed.). Contribuições à geologia do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Porto Alegre, Compasso Lugar Cultura, p. 439-453.
- Cordani, U.G. 1979. Geochronological investigations on the precambrian granulitic terrain of Brazil. *Precambrian Research*, 9(3/4) 255-274.
- Correa, M. 2021. Mineralogia, gemologia e potencial socioeconômico dos coríndos da Bahia. Porto Alegre, 125 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Duarte, A.C., Salomão, M.S., Bertolino, L.C. 2020. Safira na Serra da Mantiqueira, Sul do estado do Rio de Janeiro: Estudos de proveniência com uso de análise mineralógica e química mineral. *Revista Geociências*, 39(4): 939-952.
- Duarte, L.C., Juchem, P.L., Pulz, G.M., Brum, T.M., Chodur, N., Liccardo, A., Fischer, A., Acauan, R.B. 2003. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, 30(2): 3-15.
- Dubinsky, E.V., Stone-Sundberg, J., Emmett, J.L. 2020. A quantitative description of the causes of color in corundum. *Gems and gemology*, 56: 2-28.
- Emmett, J.L., Scarratt, K., McClure, S.F., Moses, T., Douthit, T.R., Hughes, R., Novak, S., Shingley, J.E., Wang, W., Bordelon, O., Kane, R.E. 2003. Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems and gemology*, 39: 84-135.
- Emmett, J.L., Stone-Sundberg, J., Guan, Y., Sun, Z. 2017. The role of silicon in corundum color. *Gems and gemology*, 53: 42-47.
- Giuliani, G., Groat, L.A, Fallick, A.E, Pignatelli, I., Pardieu, V. 2020. Ruby deposits: a review and geological classification. *Minerals*, 10: 1-83.
- Giuliani, G., Ohnensteetter, D., Fallick, A.E., Groat, L., Fagan, J. The Geology and Genesis of Gem Corundum Deposits. In: Groat, L. (Ed.). The geology of gem deposits. Vancouver, Mineralogical association of Canada, p. 29-112.
- Hartmann, L.A., Silva, L.C., Orlandi Filho, V. 1979. O complexo granulítico de Santa Catarina: Descrição e implicações genéticas. *Acta geológica Leopoldensia*, 3(6): 93-112.
- Hughes, R.W. 1990. Corundum. London, Butterworth-Hernemman Ltd, 314p.
- Hughes, R.W., Manorotkul, W., Hughes, E.B. 2017. Ruby and sapphire: a collector's guide. Bangkok, GIT, 384p.
- IBGM. Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. 2009. Boletim referencial de preços de diamantes e gemas de cor. 6ª. ed., Brasília, IBGM, 203p.
- IBGM. Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. 2018. O setor em grandes números 2015. São Paulo, IBGM, 22p.
- Jordt-Evangelista, H., Liccardo, A. 2002. Gênese de coríndon em terrenos metamórficos de alto grau, Região de Catilingal, BA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41, 2002, João Pessoa, Anais, p.
- Klein, C. 2001. Manual of Mineral Science, 22nd Edition (Manual of Mineralogy). New York, John Wiley & Sons, 641p.

- Korzhinskii, D.S. 1964. An outline of metasomatic processes. *Int. Geol.* 6: 10-12.
- Liccardo A. 1999. Safiras de Indaiá, MG - Mineralogia.Geologia e Gemologia. Ouro Preto, 126p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Liccardo, A. 2003. Coríndon no Brasil: ocorrências, mineralogia e gênese. Ouro Preto, 174p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Liccardo, A., Addad, J.E. 2001. As safiras nos depósitos de diamante aluvionar da região do Rio Coxim, Mato Grosso do Sul, Brasil. *Geoc.*, 31: 635-638.
- Liccardo, A., Jordt-Evangelista, H., Oliveira, E.F. 2006. Coríndon no Brasil: Química, inclusões, espectroscopia e aspectos genéticos. *Revista brasileira de geociências*, 36: 157-166.
- Liccardo, A., Jordt-Evangelista, H. 2000. Ocorrências de coríndon na porção leste de Minas Gerais. *Geonomos*, 8: 39-45.
- Mansoor, M., Mansoor, M., Mansoor, M., Themelis, T., Şahin, F. 2021. Sintered transparent polycrystalline ceramics: the next generation of fillers for clarity enhancement in corundum. *Synthesis and Sintering*, 1: 183-188.
- Nassau, K. 1976. The origins of color in minerals and gems. *Gems and gemology*, 12: 354-361.
- Nassau, K. 1981. Heat treating ruby and sapphire: technical aspects. *Gems and gemology*, 17: 121-131.
- Nassau, K. 2001. *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*. New York, John Wiley & Sons, 454p.
- Nassau, K. 1984. *Gemstone Enhancement*. London, Butterwoths, 221p.
- Reed, S. J. B. 1996. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy Geology*. New York, Cambridge University Press, 201 p.
- Sá, J. H. S. (2012). Coríndon na Bahia, Séries Arquivos Abertos, vol. 38, CPRM
- Schumman, W. 2013. *Gemstones of the World*. New York, Sterling Publishing Company, Inc, 319p.
- Silva, L.C., Dias, A.A. 1981. Os segmentos mediano e setentrional do Escudo Catarinense: Organização e evolução tectônica. *Acta geológica Leopoldensia* 5(11): 121-140.
- Svisero, D., Franco, R.R. 1991. *Provincia gemológica brasileira*. DNPM, 9-16.
- Winotai, P. Wichan, T. 2000. Heat treatments of Tanzania Ruby as monitored by ESR spectroscopy. *International Journal of Modern Physics*, 14 (16): 1693-1700.

ANEXO I	
Título da Dissertação:	
“TRATAMENTO TÉRMICO DO RUBI DA REGIÃO DE BARRA VELHA, SC: AGREGANDO VALOR GEMOLÓGICO AO RUBI BRASILEIRO”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Guilherme Tunes Villani Mendes	
Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Aparecida Saraiva Bitencourt Coorientadora: Profa. Dra. Lauren da Cunha Duarte	
Examinador: Prof. Dr. Lucindo Antunes Fernandes Filho	
Data: 17/11/2023	
Conceito: A (EXCELENTE)	
PARECER:	
<p>A dissertação de mestrado trata de tema geológico, mineralógico, mais especificamente gemológico, importantíssimo para o melhor aproveitamento das ocorrências de rubis dos nossos depósitos minerais brasileiros.</p> <p>O texto da dissertação está dividido em 9 itens, todos estão bem escritos, fluentes e concisos, com figuras e tabelas bem elaboradas e explicativas. Alguns pequenos ajustes sugeridos seguem na forma de lembretes em PDF do texto da dissertação, anexo ao e-mail que remete este parecer.</p> <p>Pelo exposto anteriormente, declaro que sou de parecer FAVORÁVEL à aprovação da dissertação de mestrado do Geólogo GUILHERME TUNES VILLANI MENDES. Salvo melhor juízo, este é o meu parecer.</p> <p>SUGESTÃO: No item 2 Estado da Arte, subitens 2.5 a 2.9, os quais descrevem as características sobre os depósitos de coríndon no mundo e no Brasil, foi percebida a ausência da origem desses depósitos a partir de protólitos de crostas lateríticas aluminosas (bauxitas) antigas, os quais, para textos futuros, recomendo a leitura de artigos dessa natureza, como Hatipoğlu, M., Çoban, E. (2021). Gem-quality blue sapphires (Al₂O₃-corundum variety) from the Milas-Yatağan region, Muğla, Turkey. Academia Letters, Article 4085. https://doi.org/10.20935/AL4085.</p>	
Assinatura:	Data: 17/11/2023
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

ANEXO I
Título da Dissertação:
“TRATAMENTO TÉRMICO DO RUBI DA REGIÃO DE BARRA VELHA, SC: AGREGANDO VALOR GEMOLÓGICO AO RUBI BRASILEIRO”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Guilherme Tunes Villani Mendes
Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Aparecida Saraiva Bitencourt Coorientadora: Profa. Dra. Lauren da Cunha Duarte
Examinador: Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem
Data: 07/11/2023
Conceito: A
PARECER:
<p>A dissertação apresentada é importante para o setor gemológico brasileiro, porque descreve a primeira pesquisa realizada sobre tratamento de melhoria de qualidade no coríndon de Barra Velha (SC), cujos depósitos são conhecidos desde a década de 1980. A pesquisa é pioneira e muito interessante, pois desenvolve pesquisa em uma área importante: o aproveitamento de materiais gemológicos de menor valor no Brasil aplicando-se tratamentos adequados, uma área ainda muito carente no Brasil.</p> <p>O texto está bem estruturado e de uma maneira geral bem redigido, apresentando uma boa pesquisa bibliográfica. Melhorias na redação, na distribuição, apresentação e legenda das figuras e na apresentação e qualidade dos gráficos (alguns estão ilegíveis) foram apontadas diretamente no texto, que será encaminhado ao autor. Também é necessária uma revisão geral na apresentação das Referências Bibliográficas e no Resumo e no Abstract, pois apresentam erros.</p> <p>Algumas sugestões que podem direcionar a continuidade da pesquisa, mas que já poderiam ser incorporadas pelo menos em parte ao artigo enviado à Revista Pesquisas:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Discutir e explicar por que foi utilizada a temperatura de 1.600°C para o tratamento térmico, uma vez que a maioria dos tratamentos aplicados em coríndon utilizam temperaturas acima de 1.700°C e o que direcionou utilizar as rampas de aquecimento e de resfriamento. O modelo de tratamento utilizado parece ter atuado mais sobre as inclusões do coríndon (o que melhora a sua transparência) mas chegou a atingir a estrutura do mineral? Falta uma discussão nesse sentido. 2) As fraturas e manchas esbranquiçadas citadas no texto e que surgiram após o tratamento, talvez pudessem ser evitadas utilizando-se outros intervalos de temperatura para as rampas de aquecimento e de resfriamento? Isso poderia ser melhor discutido no texto, com base em outros experimentos realizados e citados na bibliografia. 3) Sente-se a falta de um maior detalhamento do experimento, explicando melhor os itens citados acima e também uma explicação mais aprofundada dos processos físico-químicos que atuaram durante o tratamento, relacionando-os aos resultados obtidos. 4) Com base nos resultados obtidos, poderiam ser elencadas sugestões para pesquisas futuras e aprofundamento dos estudos nesse depósito de coríndon.

Assinatura:

Data: 07/11/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação:
“TRATAMENTO TÉRMICO DO RUBI DA REGIÃO DE BARRA VELHA, SC: AGREGANDO VALOR GEMOLÓGICO AO RUBI BRASILEIRO”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Guilherme Tunes Villani Mendes
Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Aparecida Saraiva Bitencourt Coorientadora: Profa. Dra. Lauren da Cunha Duarte
Examinador: Prof. Dr. Antonio Liccardo
Data: 16/10/2023
Conceito: A
PARECER:
<p>A dissertação em análise se apresenta bem estruturada e bem redigida, revelando uma boa pesquisa bibliográfica e uma importante atualização dos estudos de coríndon no Brasil e no mundo.</p> <p>O panorama sobre as características do coríndon, sua gênese e mineralogia estão bem argumentados, apesar de concisos. A lógica da narrativa é coerente para respaldar a ideia do tratamento térmico aplicado ao caso específico do rubi de Barra Velha. Como um estudo específico de caso, a pesquisa é muito interessante e seu principal mérito é resgatar um problema importante para a gemologia no Brasil: o não aproveitamento comercial de materiais gemológicos por falta de pesquisas e tecnologia no tratamento das gemas.</p> <p>Especificamente a respeito do experimento realizado em poucas amostras, caberia maior aprofundamento para que os avanços fossem mais consistentes.</p> <p>Como a proposta explicitada no título dá ênfase ao tratamento do rubi de Barra Velha, seria de se esperar maior detalhamento da investigação no experimento. Aponto, portanto, algumas reflexões a título de contribuição para investigações futuras.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Senti falta de uma explicação físico-química mais detalhada dos resultados do tratamento, que é o assunto principal da dissertação. - A caracterização químico-mineralógica do material desta região já havia sido realizada por Chodur (1997) e discutida em Liccardo (2003), que já apontavam os desafios para um eventual tratamento térmico, já que o principal fator de perda de transparência desses rubis são os planos de diásporo presentes em quase todos os cristais. Tratamentos que venham a ser desenvolvidos para estes rubis devem levar em conta como minimizar os efeitos prejudiciais do diásporo. O experimento realizado evidenciou isto e o tratamento <i>flux healing</i> apontou um possível caminho a ser mais testado. - Em relação à coloração, muitas amostras de Barra Velha já apresentam um vermelho intenso, resultado da presença de cromo, também já apontada por Chodur (1997) e Liccardo (2003). Outras cores que se misturam ao vermelho provocam tons indesejáveis, predominantemente marrom e violeta, na maioria das

amostras. Chodur (1997) teve acesso a grande lotes (milhares de amostras), que evidenciaram essa tendência.

- A aplicação de tratamento térmico nesses rubis só faz sentido se buscar atacar estes dois problemas: baixa transparência em função do diásporo e melhoria da cor vermelha retirando-se outras cores indesejadas.

- No experimento realizado nesta dissertação houve um ganho de coloração vermelha, comprovado visualmente e por medições de cor, o que indica um avanço no sentido do segundo ponto. A maioria dos tratamentos de coríndon no mundo (*high temperature*) acontece a temperaturas mais altas (1700-1800°C), mas aqui utilizou-se 1600°C. Qual foi o objetivo pensado com a “receita” utilizada? Como se chegou a esse padrão de rampa de aquecimento (12h), patamar de 4 horas e rampa de resfriamento de 8 horas?

- Levando-se em conta que o diásporo perde a água de sua composição (OH estrutural) a partir de 550°C, passando para coríndon a 1600°C, essa transformação poderia modificar a transparência dos rubis de Barra Velha sem causar rachaduras no material ou as manchas brancas mencionadas, talvez modificando-se os parâmetros da rampa de aquecimento ou em tratamento específico para isso até 1200°C (*low temperature*).

- A discussão pede maiores detalhes sobre o forno e a fórmula de tratamento utilizada com uma caracterização química refinada nas amostras a serem tratadas, no futuro.

- O experimento realizado foi a primeira contribuição publicada sobre tratamento térmico no coríndon de Santa Catarina, por isso a dissertação é altamente elogiável. No entanto as considerações finais não expressaram o trabalho realizado com a consistência necessária. Talvez apontar erros e acertos do experimento possa indicar caminhos para novas pesquisas nesta área. Acredito que é preciso refinar os parâmetros do tratamento térmico e desenvolver uma receita própria para este material de Santa Catarina para se avançar nesse processo.

Assinatura:



Data: 21/10/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: