



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

António Maria Lopes Soares de Sousa

CARACTERIZAÇÃO DE CORINDO NATURAL E  
SINTÉTICO POR MÉTODOS DE ESTUDO  
GEMOLÓGICOS CLÁSSICOS E FTIR  
PESQUISA DE ELEMENTOS DISCRIMINATÓRIOS

Dissertação no âmbito do Mestrado em Geociências orientada pela Professora Doutora Elsa Maria de Carvalho Gomes e pela Professora Doutora Maite García-Vallès e apresentada ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Fevereiro de 2023

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**CARACTERIZAÇÃO DE CORINDO NATURAL E  
SINTÉTICO POR MÉTODOS DE ESTUDO  
GEMOLÓGICOS CLÁSSICOS E FTIR  
PESQUISA DE ELEMENTOS DISCRIMINATÓRIOS**

António Maria Lopes Soares de Sousa

Dissertação no âmbito do Mestrado em Geociências orientada pela Professora Doutora Elsa Maria de Carvalho Gomes e pela Professora Doutora Maite García-Vallès e apresentada ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Fevereiro de 2023



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



## Agradecimentos

A conclusão desta dissertação só foi possível graças a todos os que, de alguma forma, se cruzaram no meu percurso e participaram no meu crescimento pessoal.

Em primeiro lugar quero expressar a minha gratidão à Professora Doutora Elsa Gomes e à Professora Doutora Maite García-Vallès, cujas incansáveis horas de orientação e apoio foram fundamentais para o sucesso na conclusão deste trabalho.

À Professora Maite, que se mostrou aberta para me receber desde o primeiro contacto e me fez sentir em casa durante o tempo em que vivi em Barcelona, e a todos os outros docentes e não docentes da Faculdade de Ciências da Terra da Universidade de Barcelona, que me acolheram e partilharam comigo os seus conhecimentos. Um agradecimento especial. *Muchas gracias!*

Muito obrigado ao Martim e a todos os outros amigos, que partilharam comigo estes anos em Coimbra.

O maior obrigado aos meus pais, que com amor e paciência foram os alicerces desta inesquecível jornada académica e pessoal.

Por fim, gostaria de expressar a minha gratidão à cidade de Coimbra, que “levo comigo para a vida”!

## Resumo

O corindo é um mineral muito procurado em todo o mundo pelas suas características. Os exemplares naturais deste mineral são raros e muito valorizados. Nos últimos anos, a melhoria das técnicas e tecnologias, provocou um aumento na capacidade de produzir homólogos sintéticos deste mineral. Para além da síntese de corindo em laboratório, é possível alterar certas características de um exemplar através de diversos tratamentos. Por este motivo, a síntese e os tratamentos do corindo, bem como as características apresentadas pelos diferentes exemplares, tem sido objeto de estudo ao longo dos anos.

Os métodos de estudo gemológicos clássicos são utilizados há muito tempo na caracterização do corindo. Contudo, estes métodos apresentam limitações no que toca ao estudo de sínteses e tratamentos. A espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica recente, que tem permitido avanços no estudo destes exemplares.

Este estudo tem como objetivo realizar uma diferenciação entre rubis e safiras naturais e sintéticos, ou dos que foram submetidos a alguma forma de tratamento. Com este objetivo, foi realizada a análise de um total de 17 amostras, pertencentes à coleção de minerais do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Barcelona, recorrendo a métodos gemológicos clássicos e espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR).

As propriedades gemológicas das amostras analisadas mostraram-se consistentes com as do corindo, verificando-se as diferenças esperadas entre diferentes variedades. As amostras naturais não tratadas mostraram propriedades físicas e ópticas normais para o corindo e as inclusões esperadas destes exemplares. As amostras naturais tratadas por preenchimento de vidro mostraram características físicas e ópticas particulares a este tipo de tratamento. Já os exemplares sintéticos exibiram algumas diferenças nas características ópticas e, internamente, inclusões típicas dos respetivos tipos de síntese. Através da espectroscopia FTIR, identificaram-se características específicas que permitiram a diferenciação das variedades e deteção de tratamentos.

Os resultados deste trabalho trazem um contributo para o estudo destes exemplares.

## Abstract

Corundum is a mineral that is highly desired around the world for its characteristics. Natural specimens of this mineral are rare and highly valued. In recent years, the improvement of techniques and technologies has led to an increase in the ability to produce synthetic homologues of this mineral. In addition to the synthesis of corundum in the laboratory, it is possible to change certain characteristics of a specimen through various treatments. For this reason, the synthesis and treatments of corundum, as well as the characteristics presented by different specimens, have been the subject of study over the years.

The traditional gemological study methods have been used for a long time in the characterization of corundum. However, these methods have limitations when it comes to the study of syntheses and treatments. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is a recent analytical technique, which has allowed advances in the study of these specimens.

This study aims to differentiate between natural and synthetic rubies and sapphires, or those that have undergone some form of treatment. With this goal, the analysis of a total of 17 samples, belonging to the mineral collection of the Department of Earth Sciences of the University of Barcelona, was carried out using traditional gemological methods and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The gemological properties of the samples were consistent with those of the corundum, with the expected differences between different varieties. The untreated natural samples showed normal physical and optical properties for corundum and the inclusions expected from these specimens. The natural specimens treated by glass-filling showed physical and optical characteristics particular to this type of treatment. On the other hand, the synthetic specimens exhibited some differences in optical characteristics and, internally, inclusions typical of the respective types of synthesis. Through FTIR spectroscopy, specific characteristics were identified which allowed the differentiation of varieties and detection of treatments.

The results of this work provide a contribution to the study of these specimens.

# Índice de Conteúdos

Agradecimentos .....	II
Resumo.....	III
Abstract.....	IV
Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tabelas.....	IX
1. Introdução .....	1
1.1. O corindo - variedades rubi e safira.....	1
1.1.1. Química e cristalografia .....	1
1.1.2. Propriedades físicas e ópticas.....	3
1.1.3. Inclusões.....	8
1.2. Tipos de depósitos .....	10
1.3. Síntese e tratamentos .....	11
1.4. Objetivos.....	13
2. Materiais e Métodos .....	14
2.1. Materiais .....	14
2.2. Métodos .....	16
2.2.1. Métodos de estudo gemológico clássicos .....	16
2.2.2. Espectroscopia de infravermelho .....	17
3. Resultados e discussão.....	19
3.1. Análise gemológica clássica .....	19
3.2. FTIR.....	27
4. Conclusões.....	39
5. Referências Bibliográficas .....	40

## Índice de Figuras

- Figura 1. Estrutura interna do corindo, com os átomos de oxigénio a vermelho e catiões de alumínio a azul. A célula unitária encontra-se representada a tracejado (Deer et al., 2013)..... 2
- Figura 2. Figuras das formas mais comuns apresentadas pelos cristais de corindo (Jeršek et al., 2021). ..... 3
- Figura 3. Exemplares de rubi e safira apresentando efeitos ópticos. a) Asterismo observado numa safira (Saengbuangamlam & Bupparenoo, 2022); b) acatassolamento observado numa safira (Yu, et al, 2019); c) Mudança de cor observada numa safira. Imagem da esquerda iluminada por luz natural e da direita por luz incandescente (Gübelin & Schmetzer, 1982); d) Efeito trapiche observado num rubi (“Mindat”, 2021). ..... 4
- Figura 4. Representação dos espectros de absorção característicos do rubi (acima) e da safira (abaixo) (Duque, 2018). ..... 7
- Figura 5. Diferentes estágios da formação de fissuras parcialmente cicatrizadas (adaptado de Hughes, 1990). ..... 9
- Figura 6. Microfotografias das amostras selecionadas para o estudo. a) Amostra 2-6, rubi natural; b) Amostra 2-12, rubi natural; c) Amostra 2-15, rubi natural; d) Amostra 2-18, rubi natural; e) Amostra 2-25, rubi natural; f) Amostra 2-13, rubi sintético; g) Amostra 2-19, rubi sintético ; h) Amostra 2-24, rubi sintético; i) Amostra 2-29, rubi sintético; j) Amostra 16-34, rubi sintético; l) Amostra 2-23, safira natural; m) Amostra 3-0, safira natural; n) Amostra 3-6, safira natural; o) Amostra 3-14, safira natural; p) Amostra 2-10, safira sintética; q) Amostra 3-2, safira sintética; r) Amostra 3-26, safira sintética. Iluminação direta, 3,75X. Microfotografias por A. Soares de Sousa. .... 15
- Figura 7. Tipos de iluminação utilizados para a observação e fotografia das amostras. a) Iluminação de campo escuro; b) iluminação transmitida; c) iluminação direta (The Gemology Project, 2009). ..... 17
- Figura 8. Internamente a amostra 2-6 apresenta cristais de rútilo (a; iluminação de campo escuro, 25X) e cristais incolores de um mineral desconhecido (b; iluminação de campo escuro, 25X). Na amostra 2-25 observa-se uma grande cavidade na superfície, agulhas de rútilo e fissuras parcialmente cicatrizadas (c e d; iluminação de campo escuro, 25X). Para além de inclusões de cristais de rútilo, a amostra 2-18 contém cristais de hábito planar e cor negra associados a halos de tensão (e; iluminação de campo escuro, 25X). Microfotografias por A. Soares de Sousa. .... 22
- Figura 9. Linhas curvas de Verneuil observadas internamente nas amostras 2-13 (a; iluminação transmitida, 25X), 2-19 (b; iluminação de campo escuro, 25X) 2-24 (c; iluminação de campo escuro, 15X). Microfotografias por A. Soares de Sousa. .... 23
- Figura 10. A superfície da amostra 2-12 revela uma rede de fissuras preenchidas com vidro, observadas pela cor iridescente (a; iluminação direta, 20X). Internamente a rede de fissuras, parcialmente cicatrizadas, apresenta-se de cor amarelada, podendo observar-se também uma bolha de gás (b; iluminação de campo escuro, 15X). Microfotografias por A. Soares de Sousa. .... 24
- Figura 11. Resíduos do fundente (a; iluminação de campo escuro, 20X) e uma inclusão hexagonal de platina (b; iluminação direta, 25X), originária do cadinho de crescimento,

confirmam a origem sintética de fluxo da amostra 16-34. Microfotografias por A. Soares de Sousa.....	24
Figura 12. Fissuras parcialmente cicatrizadas (a; iluminação de campo escuro, 15X) e cristais de pirocloro (b; iluminação de campo escuro, 25X) são indicadores de uma origem basáltica da amostra 3-6. Na amostra 3-14, as bandas de aspeto leitoso, evidenciadas pela reflexão da luz, são provocadas por pequenas agulhas de rútilo alinhadas cristalograficamente (c; iluminação de campo escuro, 25X). Microfotografias por A. Soares de Sousa.....	25
Figura 13. Na amostra 2-23, a presença de pequenos cristais de rútilo e ausência de outras inclusões pode ser justificada pelo tratamento a que foi submetida (a; iluminação de campo escuro, 25X). Rede de fissuras, preenchidas com vidro de cor azul e bolhas de gás, são facilmente observadas na amostra 3-0 (b; iluminação de campo escuro, 15X). Microfotografias por A. Soares de Sousa. ....	25
Figura 14. Bolhas de gás, visíveis na amostra 2-10 (a; iluminação de campo escuro, 15X). Na amostra 3-2 observam-se facilmente linhas curvas de crescimento (b; iluminação transmitida, 20X). Na amostra 3-26, linhas curvas de crescimento (c; iluminação de campo escuro, 25X) e pequenas bolhas são bem visíveis (d; iluminação de campo escuro, 25X). Microfotografias por A. Soares de Sousa. ....	26
Figura 15. Espectro FTIR das duplicações (a) e repetições (b), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ , realizadas na amostra 2-13 com a mesa voltada para baixo e orientada a 90°.....	27
Figura 16. Espectros FTIR das medições realizadas na amostra 2-12 em diferentes orientações, com a mesa voltada para cima (a) e para baixo (b), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	28
Figura 17. Espectro FTIR do rubi natural (2-15), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ , medido com a mesa voltada para cima e para baixo e orientado a 0°. ....	29
Figura 18. Comparação entre espectros FTIR da amostra 2-12, medidos com diferentes valores de scan, entre os 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ . ....	30
Figura 19 Comparação entre os espectros FTIR da amostra 2-18, medidos antes e após ser limpa, correspondentes ao intervalo de frequência de 3300 e 2500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	30
Figura 20. Espectro FTIR de um rubi natural (amostra 2-6), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ , com a identificação dos picos característicos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .32	
Figura 21. Picos associados a $\text{CO}_2$ observados no espectro FTIR da amostra 3-6, aos 2349 e 2326 $\text{cm}^{-1}$ . ....	32
Figura 22. Espectros FTIR das safiras sintetizadas pelo método de verneuil (amostras 3-2 e 3-26), correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ (a); (b) detalhe de ampliação dos espectros entre os 3500 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos de absorção associados a ligações de OH.....	33
Figura 23. Espectros FTIR dos rubis sintetizados pelo método de verneuil (amostras 2-19, 2-24 e 2-13) correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ (a); (b) detalhe dos espectros entre os 3500 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos de absorção associados a ligações de OH. ....	33

- Figura 24. Espetros FTIR do rubi (amostra 2-29) e safira (2-10) sintéticos de verneuil, correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação das bandas associadas a OH na estrutura do mineral. No canto superior esquerdo apresenta-se a ampliação dos picos atribuídos a vibrações de alongamento de C-H, correspondentes ao intervalo de frequência de 3100 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ , na amostra 2-29. .... 34
- Figura 25. Espetro FTIR do rubi sintetizado pelo método de fluxo (amostra 16-34), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . .... 34
- Figura 26. Espetros FTIR das safiras (amostras 3-6 e 3-14) (a) e rubis (amostras 2-15 e 2-6) (b) naturais não tratados, correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos e bandas associados a OH na estrutura do mineral. 35
- Figura 27. Espetro FTIR da safira natural tratada por difusão (amostra 2-23), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . .... 35
- Figura 28. Espetros FTIR do rubi (2-12) e safira (3-0), preenchidos com vidro, correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos característicos de exemplares submetidos a preenchimento com vidro. .... 36
- Figura 30. Espetros FTIR dos rubis (amostras 2-24 e 2-29) e safiras (amostras 3-2 e 2-10) sintéticos de verneuil, rubi sintético de fluxo (amostra 16-34), rubi (amostra 2-15) e safira (amostra 3-6) naturais não tratados, safira natural tratada por difusão (amostra 2-23), rubi natural tratado com vidro de Pb (amostra 2-12) e safira natural tratada com vidro de Co (amostra 3-0), correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Estão identificados os picos e bandas diferenciadores entre variedades e tratamentos. 38

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Variedades de corindo e principais elementos responsáveis pela conferência de cor (Dubinsky et al., 2020).....	6
Tabela 2. Principais características do corindo natural (Anthony, 1997; Deer et al., 2013). .....	8
Tabela 3. Identificação das amostras utilizadas no estudo, respectivas variedades e tratamentos. ....	14
Tabela 4. Características físicas das amostras analisadas.....	19
Tabela 5. Propriedades ópticas das amostras analisadas.....	21
Tabela 6. Principais picos e bandas de absorção no espectro FTIR (em cm <sup>-1</sup> ) das amostras em estudo e respetiva atribuição. A amostra de rubi natural 2-12 foi submetida a um preenchimento com vidro de Pb, as safiras naturais 2-23 e 3-0, foram tratadas por difusão e preenchimento com vidro de Co, respetivamente. O rubi sintético 16-34 corresponde a um exemplar de fluxo. ....	31
Tabela 7. Picos e bandas de absorção que permitem fazer a diferenciação entre as diferentes as variedades e tratamentos.....	37

# 1. Introdução

## 1.1. O corindo - variedades rubi e safira

O corindo é um dos minerais mais procurados em todo o mundo, principalmente devido à variedade de cores, diversidade de formas e cortes, e à sua dureza (Jeršek *et al.*, 2021).

Acredita-se que o nome “corindo” ou “*corundum*” deriva do Hindu “*Kurand*” (Streeter, 1892) ou “*Kuruvinda*” (Tagore, 1879), palavras usadas na Índia para descrever a forma impura de corindo. Em 1725, John Woodward deu-lhe o nome de “*corinvindum*”. O nome atual, “*corundum*” foi utilizado em 1794 por Richard Kirwan (Mindat.org, s.d.). “Rubi” deriva do latim “*ruber*”, que significa vermelho (Smith, 1972). Relativamente à palavra “safira”, pensa-se que teve a sua origem na língua sânscrita, tendo sido trazida, mais tarde, através do latim “*sapphirus*”, que significa lápis-lazúli, um mineral de cor azul (Smith, 1972).

Em trabalhos publicados por Greville (1798), Chenevix (1802) e Bournon (1798, 1802) foi provado, pela primeira vez, que o rubi e a safira eram “formados pelo mesmo material”. Por esta razão, o termo “corindo” é hoje utilizado para descrever a espécie mineral de fórmula química  $Al_2O_3$ , presente entre as 5863 espécies minerais, atualmente válidas, segundo a *International Mineralogical Association*, listadas em janeiro de 2023 (CNMNC, 2023). Apesar de no seu estado puro ( $Al_2O_3$ ) se apresentar incolor, quantidades menores ou traço de Cr, Fe e Ti dão origem às variedades rubi e safira, sendo estas apenas diferentes variedades do mesmo mineral, que se distinguem pela cor vermelha e azul, respetivamente (Hughes, 1990).

### 1.1.1. Química e cristalografia

Quimicamente o corindo, de fórmula química  $Al_2O_3$ , classifica-se no grupo dos óxidos e hidróxidos do sistema de classificação mineral de Strunz (Strunz & Nickel, 2001) e consiste em óxido de alumínio cristalizado, contendo 52,9% de alumínio e 47,1% de oxigénio (Klein, 2002). Sendo um óxido, o corindo é um composto mineral no qual o oxigénio se combina com um ou mais metais, apresentando uma razão metal-oxigénio de  $X_2O_3$ . Pertence ao sistema trigonal da classe hexagonal escalenoédrica. Os átomos de oxigénio estão dispostos aproximadamente segundo um empacotamento hexagonal denso, com os catiões a ocupar o centro dos octaedros (fig. 1). No entanto, no corindo apenas dois terços deste espaço está preenchido. Outros elementos podem também estar presentes na sua estrutura. Entre estes elementos, os mais importantes são o crómio, o ferro e o titânio, pois são determinantes na conferência de cor a este mineral (Deer *et al.*, 2013; Giuliani *et al.*, 2014).

Relativamente ao hábito e à forma dos cristais, estes dependem de fatores como a composição química do magma que o formou e das condições no momento de cristalização (Hughes, 1990). Já foram observadas mais de 70 formas de cristais de corindo, apresentando combinações de pinacoides, romboedros, bipirâmides e prismas (fig. 2). As formas cristalinas mais frequentes são a combinação de prisma hexagonal e pinacoide hexagonal, combinação de prisma hexagonal, bipirâmide e pinacoide (forma de barril) e bipirâmide hexagonal (Schmetzer, 1986).

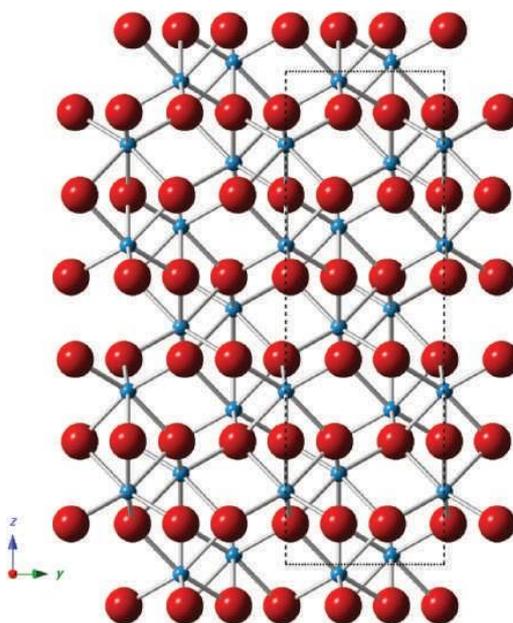


Figura 1. Estrutura interna do corindo, com os átomos de oxigênio a vermelho e cátions de alumínio a azul. A célula unitária encontra-se representada a tracejado (Deer et al., 2013).

Os cristais prismáticos apresentam-se sempre pinacoides. Os cristais em forma de barril podem ser uma transição para bipirâmides. Os cristais com apenas uma forma desenvolvida, como as bipirâmides ou romboedros são raros. A direção de alongamento geralmente faz-se na direção do eixo cristalográfico c. A baixa temperatura e pressão (445-448 °C e 1100 atm) formam-se cristais tabulares. A pressões mais elevadas, os cristais formados são tendencialmente prismas curtos e romboedros. Já pressões de, aproximadamente, 3500 atm levam à formação de cristais prismáticos (Kostov & Kostov, 1999).

A forma do rubi geralmente difere da safira. As variedades vermelhas de corindo (rubi) são tipicamente menos alongadas com pinacoides bem desenvolvidos, enquanto as variedades azuis (safira) apresentam-se, tipicamente, bipiramidais sem pinacoides (Schmetzer, 1986).

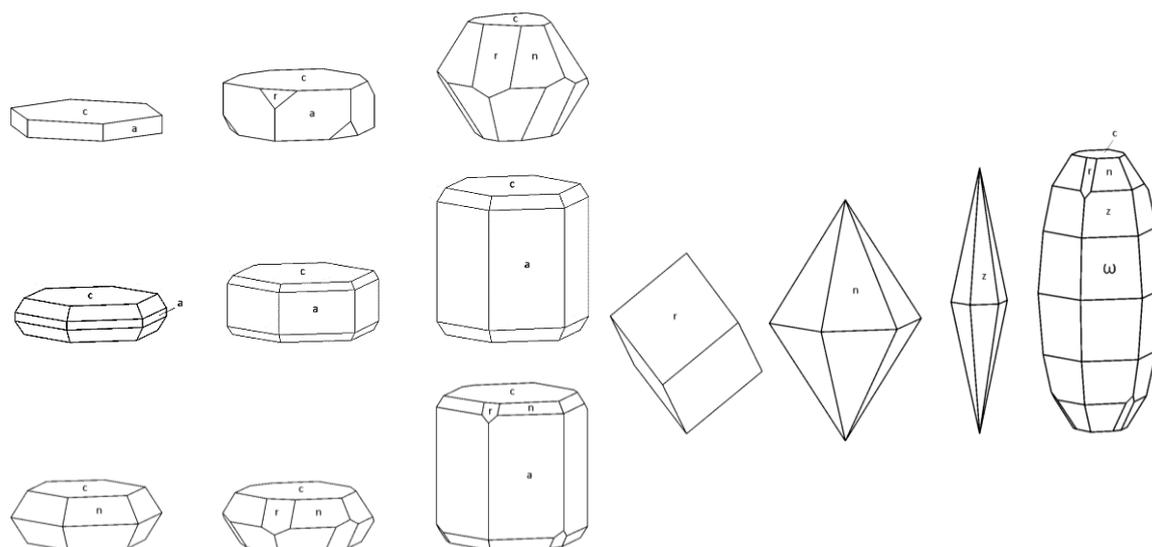


Figura 2. Figuras das formas mais comuns apresentadas pelos cristais de corindo (Jeršek *et al.*, 2021).

### 1.1.2. Propriedades físicas e ópticas

O corindo é um dos minerais mais resistentes, sendo superado apenas pelo diamante, no que respeita à dureza.

A fratura e partição descrevem a reação do mineral à percussão, e a forma como reage está intimamente relacionada com o tipo de ligações químicas e a estrutura atômica. A clivagem descreve a tendência de um mineral em partir paralelamente a planos atômicos que correspondem a faces de cristal, identificadas pelos respetivos índices de Miller. Esta é descrita de acordo com o plano  $a$  que é paralela, a suavidade da superfície de clivagem e a facilidade com que ocorre. Assim como na clivagem, a partição faz com que o mineral parta ao longo de superfícies aproximadamente planas e suaves. No entanto, a sua causa reside em defeitos estruturais ao invés da sua estrutura atômica básica, estando o número de partições diretamente relacionado com o número de defeitos no mineral. Quando o mineral não se parte ao longo de planos de clivagem ou de partição, forma-se uma fratura (Hughes, 1990). A clivagem no corindo não é observada, sendo negada pela literatura. A partição é observada em três direções: pinacoidal (0001), romboédrica ( $10\bar{1}1$ ) e prismática ( $11\bar{2}0$ ) (Jeršek *et al.*, 2021). A fratura é do tipo concoidal (Klein, 2002).

A dureza é descrita como a resistência da superfície de um mineral a ser riscada. Uma forma de quantificar a dureza é através da escala de Mohs, criada por Frederick Mohs, em 1824. Esta escala quantifica a resistência dos minerais ao serem riscados, comparando a capacidade de um mineral mais duro riscar um mineral de menor dureza. Esta escala quantifica a dureza relativa dos minerais de 1 (menos duro) a 10 (mais duro) (Jeršek *et al.*, 2021). O corindo apresenta uma dureza de nove na escala de Mohs, estando apenas atrás do diamante, entre os minerais naturais. A dureza do corindo não é uniforme, variando em diferentes direções (Belyaev, 1980). As formas pinacoides apresentam uma dureza superior às formas prismáticas. Também entre as diferentes

variedades de corindo foram observadas pequenas diferenças na dureza (Hughes, 1990), podendo as inclusões de outros minerais terem também impacto na dureza do corindo (Jeršek *et al.*, 2021).

O corindo apresenta um ponto de fusão de 2030 °C (Belyaev, 1980). No entanto, Hughes (1990) indica um ponto de fusão de 2050 °C. Já o ponto de ebulição é de 3500 °C (Belyaev, 1980).

Estas propriedades fazem com que o corindo seja também considerado um mineral industrial, sendo utilizado como abrasivo, e para a fabricação de refratários (Jeršek *et al.*, 2021).

O peso específico, ou densidade relativa, exprimem a relação entre o peso de uma substância e o peso de um igual volume de água a 4 °C. O corindo puro apresenta um peso específico de 3,989, podendo este valor variar ligeiramente entre as diferentes variedades. O rubi e a safira azul apresentam valores aproximados de 3,997, sendo que safiras com grandes percentagens de ferro na sua constituição podem atingir valores de 4,02 (Hughes, 1990).

O brilho refere a qualidade e a quantidade de luz refletida pela superfície do mineral. Este depende da estrutura atômica, índice de refração, índice de absorção e grau de rugosidade da superfície do mineral. O polimento pode variar entre diferentes amostras e este facto pode influenciar o brilho. Por este motivo, o brilho deve ser observado em superfícies limpas e frescas do mineral. O corindo apresenta um brilho superior ao do vidro e inferior ao do diamante e é descrito como não metálico, vítreo a adamantino (Hughes, 1990).

O corindo pode apresentar efeitos ópticos como asterismo (fig. 3a), acatassolamento (efeito olho-de-gato) (fig. 3b), mudança de cor (efeito alexandrite) (fig. 3c) e trapiche (fig. 3d).

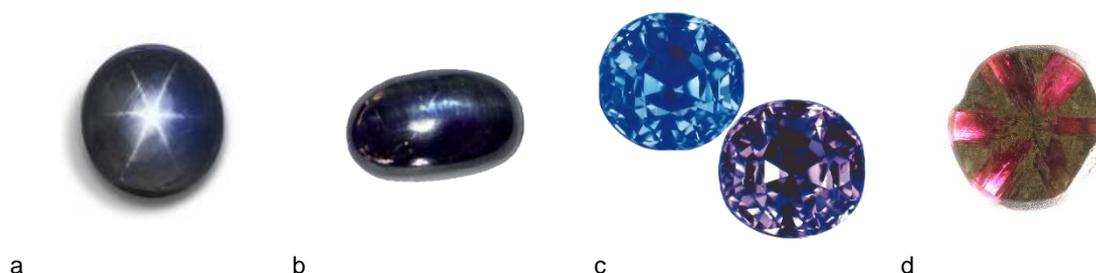


Figura 3. Exemplos de rubi e safira apresentando efeitos ópticos. a) Asterismo observado numa safira (Saengbuangamlam & Bupparenoo, 2022); b) acatassolamento observado numa safira (Yu, *et al.*, 2019); c) Mudança de cor observada numa safira. Imagem da esquerda iluminada por luz natural e da direita por luz incandescente (Gübelin & Schmetzer, 1982); d) Efeito trapiche observado num rubi ("Mindat", 2021).

O asterismo ocorre quando a luz incidente no mineral é refletida por múltiplas estruturas alongadas. Estas estruturas são geralmente inclusões de cristais aciculares de rútilo, podendo, em alguns casos, ser de hematite. As agulhas dispõem-se ao longo de

três direções no plano basal, intercetando-se em ângulos de 60 e 120 graus. A luz é refletida numa banda perpendicular a cada uma destas direções, criando a forma de uma estrela em corindos cortados corretamente em forma de cabochão (corte não facetado de secção circular ou elíptica.) (Nassau, 1968).

Assim, como no asterismo, o acatassolamento tem a mesma origem. No entanto, o mineral é cortado em forma de cabochão com a base paralela ao eixo c, enquanto no asterismo este é cortado com a base perpendicular ao mesmo eixo. Este efeito forma o que aparenta ser o olho de um gato (Hughes, 1990).

A mudança de cor no corindo ocorre em alguns exemplares de safiras naturais e corindos sintéticos, criados através do método de *Verneuil*. Estes exemplares apresentam uma cor azul-esverdeada, quando iluminados por luz natural, e vermelho arroxeado, quando iluminados por luz incandescente. Esta mudança de cor ocorre devido à forma como a luz é absorvida. Estes exemplares apresentam picos de transmissão na zona espectral do azul-verde e vermelho e de absorção no amarelo. Este facto, aliado às diferenças espectrais entre a luz natural e incandescente, provocam alteração na forma como a cor do mineral é percebida. Os principais elementos cromóforos responsáveis por este efeito são uma combinação de crómio, ferro e titânio (corindos naturais) e o vanádio (corindo sintético) (Gübelin & Schmetzer, 1982).

O efeito trapiche forma-se apenas em minerais de hábito cristalino muito simétrico. Durante o crescimento do cristal ocorre um zonamento. O cristal deixa de crescer ao longo das arestas, crescendo apenas nas faces lisas. Este crescimento forma uma estrela de seis braços, formada por inclusões que se depositaram entre os diferentes setores de crescimento do corindo (Sunagawa *et al.*, 1999).

Ao atravessar um cristal de corindo a velocidade da luz varia com a direção cristalográfica, possuindo desta forma mais do que um índice de refração. A luz decompõe-se em dois raios polarizados (raio ordinário  $\omega$  e raio extraordinário  $\epsilon$ ) que vibram em planos mutuamente perpendiculares. Cada um destes raios apresenta um índice de refração distinto (Read, 2005). Por este motivo, o corindo é considerado um mineral anisotrópico (uniaxial negativo). Os índices de refração variam entre diferentes exemplares, observando-se o seu aumento com a introdução de crómio e, principalmente, ferro. Geralmente os raios  $\omega$  apresentam índices de refração entre 1,767 e 1,772, enquanto os raios  $\epsilon$  apresentam índices de refração entre 1,759 e 1,763. Num corindo a birrefringência varia de 0,008 a 0,009 (Anthony, 1997).

A cor é uma das propriedades mais importantes na caracterização de um mineral. Apesar de muitas vezes complexa, a sua causa está inegavelmente ligada à composição química do mineral (Dubinsky *et al.*, 2020). O corindo é um mineral alcromático, sendo um mineral que não apresenta uma cor fixa. Composto por óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), é incolor no estado puro. No entanto, pode apresentar variadas cores que são provocadas por quantidades menores ou traço de outros elementos, ou defeitos na estrutura cristalina, ocorridos durante o crescimento ou após a formação do mineral (tab. 1) (Jeršek *et al.*, 2021).

Tabela 1. Variedades de corindo e principais elementos responsáveis pela conferência de cor (Dubinsky et al., 2020).

Catiões que substituem Al <sup>3+</sup>	Cor	Variedade
Cr <sup>3+</sup>	Vermelho	Rubi
Cr <sup>3+</sup>	Rosa	Rubi
Fe <sup>2+</sup> +Ti <sup>4+</sup> , V <sup>3+</sup>	Azul	Safira
Cr <sup>3+</sup> +defeitos estruturais	Laranja	Safira laranja
Fe <sup>3+</sup>	Amarelo	Safira amarela
V <sup>3+</sup>	Verde	Safira verde
V <sup>3+</sup>	Roxo	Safira roxa
Sem substituições	Incolor	Safira branca

A percepção da cor deve-se a uma complexa interação entre a fonte de luz, o mineral e o nosso olho. A luz que atinge a superfície de um mineral pode ser transmitida, refletida, refratada, difundida ou absorvida. A cor resultante deve-se à absorção de certos comprimentos de onda da luz, sendo a combinação dos comprimentos de onda que alcançam o olho. Enquanto no rubi a cor se deve ao processo denominado de transições de campo cristalino, no caso da safira deve-se a transições de transferência de carga (Nassau, 1983).

A maioria das variedades de corindo adquire a sua cor devido aos elementos de transição. Entre estes elementos destacam-se: crómio, ferro, titânio, vanádio, manganês e cobre. A cor do rubi pode ser atribuída à substituição do alumínio pelo ião Cr<sup>3+</sup>, em quantidades de aproximadamente 1%. No caso da safira, a cor é conferida principalmente pelo conjunto de ferro e titânio. O ferro encontra-se no estado ferroso (Fe<sup>2+</sup>) e o titânio ocorre como Ti<sup>4+</sup>. Comparando com o rubi, o processo de conferência de cor na safira é mais eficiente. Enquanto é necessário 1% de crómio para um rubi apresentar uma cor vermelha intensa, são apenas necessários alguns centésimos dessa percentagem de ferro e titânio para apresentar um azul intenso na safira. Apesar destes elementos poderem ocorrer sozinhos, é comum o corindo apresentar mais do que um na sua composição. Nestes casos, a cor resultante será a combinação da absorção de luz provocada pelos diferentes elementos presentes (Dubinsky et al., 2020).

A mais importante forma de luminescência observada no corindo é a fluorescência. A fluorescência é causada quando um mineral absorve energia da luz visível, luz ultravioleta ou raios X, e a emite na forma de luz visível de maior comprimento de onda. A luz ultravioleta é a mais utilizada no estudo dos minerais, com comprimentos de onda longa (365 nm) e curta (254 nm) (Hughes, 1990).

A fluorescência no corindo apresenta uma cor vermelha (Galopim de Carvalho, 2009a). Esta ocorre principalmente nos rubis, sendo conferida pela presença de crómio. A fluorescência é inibida pela presença de ferro, sendo por este motivo pouco observada nas safiras (Giuliani et al., 2014).

Relativamente aos espectros de absorção da radiação eletromagnética na região visível apresentado pelo corindo, os mais comuns correspondem aos elementos crómio e ferro. Estes são observados através de um espectroscópio devido à absorção e transmissão de certos comprimentos de onda, criando um espectro de absorção constituído por bandas e linhas de absorção.

Apesar de no espectro do rubi poder ser detetado o elemento ferro, este espectro corresponde principalmente ao elemento crómio. O crómio produz um espectro facilmente identificável, sendo observado tanto nos rubis naturais como nos sintéticos. O espectro apresenta bandas de absorção na zona do violeta e azul (de  $\approx 400$  a  $450$  nm) e do verde e amarelo ( $\approx 520$  a  $625$  nm), e linhas de absorção na zona do azul ( $\approx 472$ ,  $475$  e  $476$  nm) e do vermelho ( $\approx 658$ ,  $668$ ,  $680$  e  $685$  nm) (fig. 4). Em alguns rubis naturais, três linhas de absorção na zona do azul podem ser observadas nos comprimentos de onda  $\approx 450$ ,  $460$  e  $470$  nm, correspondentes ao ferro. Estas últimas podem indicar tratar-se de um rubi natural.

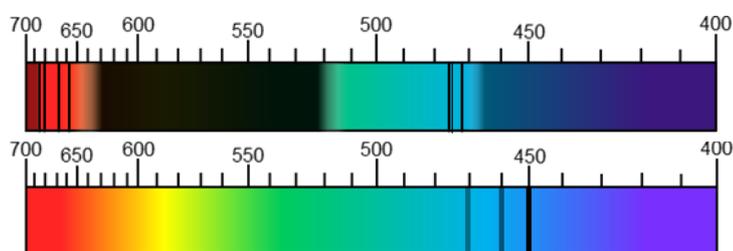


Figura 4. Representação dos espectros de absorção característicos do rubi (acima) e da safira (abaixo) (Duque, 2018).

Geralmente, o espectro de absorção observado na safira corresponde ao elemento ferro, sendo este elemento representado pelas três linhas nos comprimentos de onda  $\approx 450$ ,  $460$  e  $470$  nm (fig.4). Estas linhas não se observam em safiras sintéticas produzidas pelo método de fusão e de fluxo, sendo, ocasionalmente, observada apenas uma linha ténue aos  $\approx 450$  nm. Este aspeto é um importante diferenciador de safiras naturais e sintéticas. O espectro de absorção das safiras pode também apresentar uma banda de absorção aos  $\approx 560$  nm, devendo-se provavelmente à presença de crómio na sua constituição, sendo possível observar, em alguns casos, um espectro de rubi sobreposto ao da safira. O mesmo também se observa em safiras sintéticas com crómio na sua constituição (Hughes, 1990).

Como foi explicado, o corindo é um mineral uniaxial, apresentando duas direções de vibração da luz e conseqüentemente duas potenciais cores, correspondentes a cada uma das direções. Por este motivo, é considerado um mineral dicroico (Read, 2005). A maioria das variedades de corindo apresenta um pleocroísmo moderado a forte, variando de vermelho-rosado a vermelho-alaranjado nos rubis e de azul-arroxeadado a azul-esverdeado nas safiras. Em corindos incolores não é observado pleocroísmo (Hughes, 1990).

Na tabela 2 estão apresentadas as principais características do corindo.

Tabela 2. Principais características do corindo natural (Anthony, 1997; Deer et al., 2013).

$\omega$	1,767-1,772
$\epsilon$	1,759-1,763
Birrefringência	0,008-0,009
Peso específico	3,99-4,02
Dureza	9
Fratura	Concoidal
Partição	Segundo (0001), (10 $\bar{1}$ 1) e (11 $\bar{2}$ 0)
Cor	Incolor, rosa, vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, roxo, cinza, preto
Pleocroísmo	Dicroísmo moderado a forte (rubi: vermelho-rosado a vermelho-alaranjado; safira: azul-arroxeadado a azul-esverdeado)
Diafaneidade	Transparente a opaco
Brilho	Vítreo a adamantino
Fluorescência ( $\lambda$ 365 nm)	Rubi natural: vermelho intenso; rubi sintético: vermelho muito intenso; rubi rosa natural: vermelho moderado a fraco; safira roxa e laranja: vermelho moderado a fraco; safira azul e amarela: ocasionalmente laranja

### 1.1.3. Inclusões

Inclusões são características internas observadas nos minerais, podendo ser definidas como as diferentes heterogeneidades ópticas ou defeitos que se encontrem no interior de um cristal (García, 1979). São um importante auxiliar na sua identificação, ajudando também a identificar a origem geográfica, as condições de formação, as transformações sofridas após a sua formação e os possíveis tratamentos (Galopim de Carvalho, 2009b).

As inclusões podem ser classificadas de acordo com o momento da sua formação relativamente à do cristal hospedeiro, podendo ter sido formadas antes (protogenéticas), depois (epigenéticas) ou ao mesmo tempo (singenéticas). Estas ocorrem apenas como uma fase sólida, líquida ou gasosa (inclusão monofásica), ou como um conjunto de duas ou três fases agregadas (inclusão bifásica e trifásica, respetivamente) (Gübelin, 1983). As inclusões protogenéticas são sempre sólidas e podem ser representadas por materiais pré-existentes englobados por cristalizações posteriores, ou por materiais que se formam no mesmo processo de cristalização, mas apresentam pontos de fusão distintos. Inclusões singenéticas podem ser de minerais sólidos, líquidas (cristais negativos e fissuras cicatrizadas) ou marcas de crescimento (linhas de crescimento, maclas e zonamentos). Inclusões epigenéticas são representadas por exsoluções, e marcas de tensão (fraturas e fissuras) (García, 1979).

Os rubis e as safiras têm inclusões facilmente reconhecíveis e em variados casos exclusivas de alguns tipos de depósitos, facilitando, deste modo a identificação da sua origem geográfica. As inclusões mais comumente apresentadas pelos rubis e safiras são:

rútilo, zircão, cristais octaédricos de espinela, mica, hematite, fissuras parcialmente cicatrizadas, halos de tensão e zonamento de cor (Jeršek *et al.*, 2021).

As inclusões de rútilo podem apresentar-se como cristais bem desenvolvidos ou em forma de pequenas agulhas (cristais aciculares), que geralmente se interseam em ângulos de 60 e 120 graus (Nassau, 1968), sendo a sua presença um indicador da origem natural do corindo (Matlins & Bonanno, 1989). Os halos de tensão apresentam-se geralmente associados a cristais de zircão (Jeršek *et al.*, 2021) e devem-se principalmente à diferença no coeficiente de dilatação térmica entre o mineral hospedeiro e a inclusão, podendo indicar tratamentos por temperatura (Hughes, 1990). Fissuras parcialmente cicatrizadas consistem em fissuras, singenéticas ou epigenéticas, que foram preenchidas por solução de crescimento e fechadas. Podem criar variadas formas características dentro do mineral dependendo do estágio de formação (fig. 5) (Hughes, 1990).

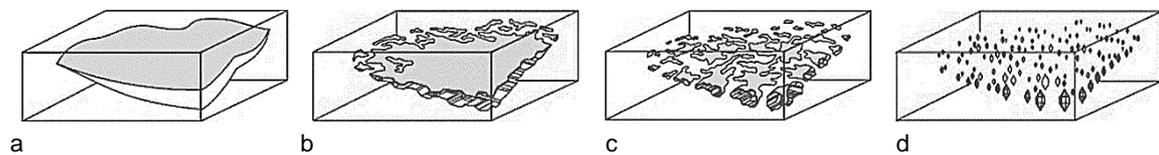


Figura 5. Diferentes estágios da formação de fissuras parcialmente cicatrizadas (adaptado de Hughes, 1990).

Rubis e safiras sintéticos apresentam inclusões características que os permitem distinguir-se dos demais. A síntese através do método de fusão pode criar linhas curvas de crescimento, e bolhas de vapor, muitas vezes alongadas e dispostas perpendicularmente às linhas de crescimento. Do método de fluxo podem resultar linhas retas de crescimento, restos do fundente e inclusões metálicas, correspondentes a resíduos do cadinho de crescimento. Já do método hidrotermal resultam geralmente restos do fundente, fissuras parcialmente cicatrizadas e linhas de crescimento onduladas (Pellicer, 2001).

## 1.2. Tipos de depósitos

Por ser um fator influenciador do valor de mercado de um exemplar individual de corindo, o conhecimento da sua origem geográfica é de extrema importância. Por este motivo, foram grandes os avanços, nos últimos anos, acerca da formação dos diferentes tipos de depósitos. Apesar de ambientes de formação semelhantes poderem produzir minerais com características semelhantes, este conhecimento pode ajudar a encontrar uma correlação das propriedades e características de um exemplar com a geologia do depósito de origem (Giuliani & Groat, 2019).

O corindo encontra-se sempre associado a rochas ígneas empobrecidas em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e ricas em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou a rochas metamórficas como mineral acessório. Para a formação de corindo de qualidade gemológica é necessária também a presença de Cr, Fe e Ti, para além de condições de pressão acima de 3 kbar e temperaturas de 500 a 800 °C. Por este motivo, é raro encontrar este mineral com qualidade gemológica (Giuliani *et al.*, 2014). O corindo é encontrado em todo o planeta, sendo os rubis de qualidade superior extraídos no centro e sudeste do continente asiático e em Moçambique, enquanto as safiras de qualidade superior no sul e sudeste asiático, e em Madagáscar (Hughes, 1990). Os depósitos encontram-se associados a contextos de subducção, rifts e colisão entre placas tectónicas e estão divididos em quatro períodos principais de formação. O primeiro e mais antigo período de formação está localizado nas séries metamórficas do Arcaico (2,97 a 2,6 Ga) no sudoeste da Gronelândia. O segundo período de formação ocorreu durante a Orogenia Panafricana (750 a 450 Ma), associada a eventos tectono-metamórficos de colisão entre as partes este e oeste da Gondwana. O terceiro período de formação ocorreu na orogenia dos Himalaias, durante o Cenozoico (45 Ma até ao quaternário), como os eventos tectono-metamórficos associados à colisão das placas Indiana e Eurásia. O quarto período de formação ocorreu durante o Cenozoico (65 Ma até ao quaternário) e está associado a extrusões de basalto alcalino (basalto olivínico). Estes depósitos localizam-se ao longo da Tasmânia, este da Austrália, sudoeste asiático, este da China, até ao este da Rússia. São também encontrados na Nigéria, Camarões, Maciço Central francês, Madagáscar e na Etiópia.

Os depósitos classificam-se em dois tipos: primários e secundários. Por sua vez, os depósitos primários estão divididos em dois tipos: magmáticos e metamórficos. Os depósitos magmáticos subdividem-se em (1) corindo em forma de xenocristais ou xenólitos numa rocha magmática, como basalto alcalino, ou (2) como xenocristais em kimberlito. Os depósitos metamórficos subdividem-se em (1) depósitos metamórficos *sensu stricto*, em rochas máficas e ultramáficas e em mármore, e (2) depósitos metassomáticos, caracterizados por circulação de fluidos em rochas máficas e ultramáficas, e em rochas hospedeiras ricas em cálcio, como calcário, mármore e gnaiss. Os depósitos secundários são formados principalmente por erosão e transporte dos depósitos primários e estão divididos em dois tipos. O primeiro é caracterizado por depósitos eluviais associados à meteorização e/ou movimentação gravitacional com acomodação dos sedimentos. O segundo é caracterizado por depósitos aluviais, resultantes da erosão e transporte do corindo por ação da água (Giuliani & Groat, 2019).

### 1.3. Síntese e tratamentos

Com a melhoria das técnicas utilizadas e o aumento das tecnologias existentes, aumentou também a capacidade para reproduzir minerais em laboratório (Pellicer, 2001). Estas substâncias são produtos artificiais, cristalizados ou recristalizados, total ou parcialmente pelo homem, e que apresentam a mesma composição química, propriedades físicas e estrutura dos seus homólogos naturais (CIBJO, 2022). Para além da síntese de corindo em laboratório, é possível alterar certas características de um exemplar através de diversos tratamentos. Por este motivo, a síntese e os tratamentos do corindo, bem como as características apresentadas pelos diferentes tipos de exemplares, tem sido objeto de estudo ao longo dos anos.

Existem três tipos de síntese de corindo em laboratório: fusão, hidrotermal e fluxo. A síntese de corindo por fusão engloba os métodos de Verneuil, Czochralski e fusão zonal. Esta é a síntese mais antiga e mais conhecida, devido aos resultados rentáveis e de qualidade satisfatória. O método de Verneuil é o mais conhecido e o primeiro com sucesso comercial. Este processo envolve a passagem de um nutriente em pó (óxido de alumínio) através de uma chama de alta temperatura, provocando a sua fusão. Seguidamente, o produto fundido é depositado num suporte giratório onde o cristal sintético irá crescer. Ao nutriente adicionam-se outros elementos, que variam consoante a cor de cristal pretendida. O processo varia ligeiramente consoante o método utilizado. A síntese hidrotermal é realizada através do método de Tairus. Este processo é demorado e dispendioso, imitando as condições de pressão e temperatura que resultam na formação de corindo natural. O nutriente (óxido de alumínio) é dissolvido numa solução de água, formando cristais sintéticos quando a solução é arrefecida. A cor final do cristal depende da adição de outros elementos ao nutriente. Finalmente, a síntese de corindo por fluxo engloba os métodos de Kashan, Chatham, Knischka, Ramaura, Lechleitner, Duoros e Russo. Este processo também é demorado e dispendioso, podendo atingir um ano de duração. À semelhança do processo hidrotermal, baseia-se na precipitação de cristais numa solução. No entanto, no processo hidrotermal o nutriente apenas se torna solúvel em água a grandes pressões. Este processo substitui o solvente por uma substância de baixo ponto de fusão que, ao fundir, é capaz de dissolver, à pressão atmosférica, compostos insolúveis em água. Os cristais são formados durante o arrefecimento gradual da solução (Pellicer, 2001).

Existem vários tipos de tratamentos, provocando diferentes graus de alteração nas amostras, sendo utilizados para melhorar as suas características ópticas e físicas. O tratamento mais comum no corindo é o térmico, sendo utilizado para melhorar a cor e a transparência. Estas alterações dependem da amostra, perfil de temperatura durante o tratamento, duração, atmosfera de aquecimento (reduzora/oxidante) e químicos adicionados. Dependendo do processo, a cor pode ser introduzida, fortalecida, reduzida ou removida (Saeseaw *et al.*, 2018). Este tratamento também pode ser utilizado para remover inclusões, como as agulhas de rútilo, com o aquecimento da amostra em ambiente redutor, eliminar linhas curvas de crescimento em rubis sintéticos, produzir superfícies de cicatrização em fissuras e selar ou cicatrizar fraturas. O tratamento térmico

por difusão, provoca a difusão de elementos cromóforos na amostra, alterando a sua cor. Para isto aquecem-se as amostras durante longos períodos com adição de óxidos metálicos (Roselló, 2004). Outro tipo de tratamento consiste no preenchimento de cavidades e fissuras com vidros, óleos e resinas naturais e sintéticas, com ou sem adição de corantes, permitindo tanto uma passagem mais eficiente da luz e conseqüentemente maior transparência (Galopim de Carvalho, 2008; Krzemnicki, 2018; Leelawatanasuk *et al.*, 2013), como a alteração da cor (Pardieu, 2010). Finalmente, o tratamento por irradiação é utilizado para melhorar as propriedades ópticas da amostra. Neste tratamento, altos níveis de radiação ionizante modificam a estrutura atômica da amostra, alterando o padrão de absorção da luz e conseqüentemente a sua cor (Roselló, 2004).

## 1.4. Objetivos

Este estudo, inserido no âmbito da dissertação de mestrado, tem como objetivo realizar a diferenciação entre rubis e safiras naturais dos seus homólogos sintéticos, ou dos que foram submetidos a alguma forma de tratamento, recorrendo aos métodos gemológicos clássicos e espectroscopia FTIR.

De forma a alcançar este objetivo foram realizadas as seguintes tarefas:

- Conduzir uma análise gemológica das amostras de corindo em estudo, através de métodos gemológicos clássicos.
- Estabelecer os parâmetros espectroscópicos das amostras em estudo, através da análise espectroscópica de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Um total de 17 amostras, todas facetadas ou polidas, pertencentes à coleção de minerais do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Barcelona, foi selecionado para análise neste estudo. Este conjunto é constituído por cinco rubis naturais, cinco rubis sintéticos, quatro safiras naturais e três safiras sintéticas (fig. 6). Para o estudo utilizaram-se as referências originais para a identificação das amostras. O tipo de síntese das amostras é conhecido. As amostras 2-13, 2-19, 2-24, 2-29, 2-10, 3-2 e 3-26 foram sintetizadas através do método de Verneuil, enquanto a amostra 16-34 por processo de fluxo. O tratamento de algumas amostras também é conhecido. As amostras 2-12 e 3-0 foram submetidas a tratamentos com vidro, e a amostra 2-23 a tratamento térmico por difusão. Na tabela 3 apresentam-se todas as amostras, com a respetiva identificação, variedade e tratamento. As amostras foram submetidas a uma análise gemológica e espectroscópica sendo os resultados apresentados no capítulo 3.

Tabela 3. Identificação das amostras utilizadas no estudo, respetivas variedades e tratamentos.

Amostra	Variedade	Tratamento
2-6	Rubi natural	
2-12	Rubi natural	Preenchimento com vidro de chumbo
2-15	Rubi natural	
2-18	Rubi natural	
2-25	Rubi natural	
2-13	Rubi sintético de Verneuil	
2-19	Rubi sintético de Verneuil	
2-24	Rubi sintético de Verneuil	
2-29	Rubi sintético de Verneuil	
16-34	Rubi sintético de fluxo	
2-23	Safira natural	Difusão
3-0	Safira natural	Preenchimento com vidro de cobalto
3-6	Safira natural	
3-14	Safira natural	
2-10	Safira sintética de Verneuil	
3-2	Safira sintética de Verneuil	
3-26	Safira sintética de Verneuil	

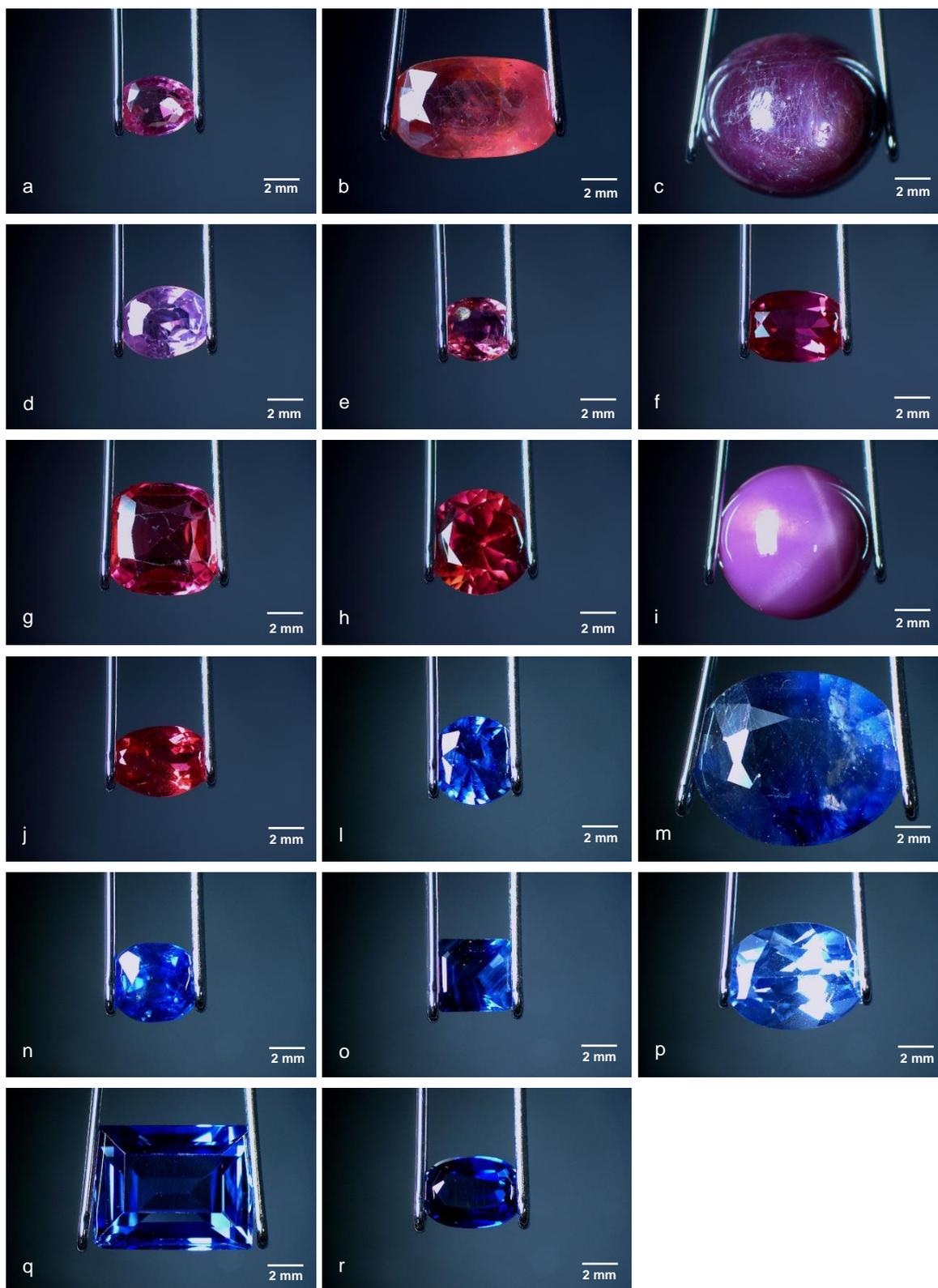


Figura 6. Microfotografias das amostras selecionadas para o estudo. a) Amostra 2-6, rubi natural; b) Amostra 2-12, rubi natural; c) Amostra 2-15, rubi natural; d) Amostra 2-18, rubi natural; e) Amostra 2-25, rubi natural; f) Amostra 2-13, rubi sintético; g) Amostra 2-19, rubi sintético ; h) Amostra 2-24, rubi sintético; i) Amostra 2-29, rubi sintético; j) Amostra 16-34, rubi sintético; l) Amostra 2-23, safira natural; m) Amostra 3-0, safira natural; n) Amostra 3-6, safira natural; o) Amostra 3-14, safira natural; p) Amostra 2-10, safira sintética; q) Amostra 3-2, safira sintética; r) Amostra 3-26, safira sintética. Iluminação direta, 3,75X. Microfotografias por A. Soares de Sousa.

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Métodos de estudo gemológico clássicos

Uma balança Sartorius gem G150D foi utilizada para determinar a massa das amostras. A massa foi registrada em quilates (1 quilate = 0,0002 quilograma), com três casas decimais.

O peso específico foi obtido com o auxílio de uma balança hidrostática de precisão COBOS CB-Junior. Com base no princípio de Arquimedes, o peso específico ( $D$ ) foi calculado dividindo a massa da amostra a seco ( $W$ ) pela diferença da massa a seco e da massa imersa em água ( $H$ ). Sendo,  $D = \frac{W}{(W-H)}$ .

As dimensões das amostras foram obtidas com um calibrador Heng Liang®, em milímetros, com duas casas decimais, sendo representadas de duas maneiras distintas, consoante a forma da amostra. Para amostras com forma redonda os valores foram representados na forma de A-BxC, sendo “A” o diâmetro máximo, “B” o diâmetro mínimo e “C” a altura da amostra. No caso de amostras com forma não redonda os valores foram representados na forma AxBxC, sendo “A” o menor lado, “B” o maior lado e “C” a altura da amostra.

A fluorescência das amostras foi observada com recurso a fontes de luz ultravioleta Raytech, de onda curta (SWUV 254 nm) e de onda larga (LWUV 365 nm).

O pleocroísmo das amostras foi observado com um dicróscópio de calcite. Este é composto por duas “janelas” que permitem observar simultaneamente a cor transmitida pelos raios  $\omega$  e  $\epsilon$ .

O índice de refração foi obtido com um refratômetro SHIBUYA MC-601 e líquido de contacto de iodeto de metileno, com índice de refração conhecido de 1,74. Para as amostras facetadas, foram obtidos dois índices de refração, correspondentes aos raios  $\omega$  e  $\epsilon$ , e os resultados registados com três casas decimais. No caso de amostras de superfície curva (corte em cabochão), o índice de refração foi observado através do método de visão afastada, e os resultados registados com duas casas decimais. Com este método apenas é possível obter um único índice de refração. A birrefringência é calculada através da diferença entre o raio  $\omega$  e o raio  $\epsilon$  (Matlins & Bonanno, 2016).

Um espectroscópio de prismas foi utilizado, juntamente com um gerador de luz fria Cam GLF-I, para observar o espectro das amostras.

Aspetos externos e internos foram observados com um microscópio gemológico Motic GM-171, com capacidade de ampliação de 7,5X a 50X e sistema de iluminação de campo escuro, transmitida e direta (fig. 7). O microscópio possuía acoplada uma câmara moticam S6, utilizada para a captura das imagens. De forma a produzir resultados consistentes, as fotografias de referência de cada amostra foram capturadas nas mesmas

condições de iluminação e ampliação, sendo obtidas com recurso a iluminação direta e com uma ampliação de 3,75X. A iluminação e ampliação, nas microfotografias, dos aspetos internos e externos variou, sendo adaptada às características a serem observadas.

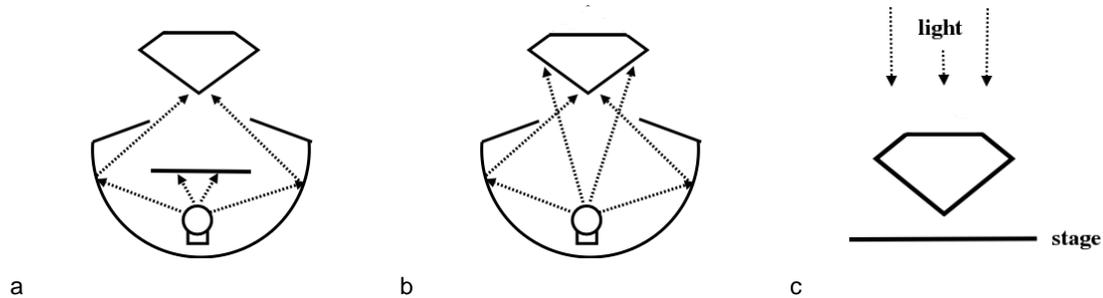


Figura 7. Tipos de iluminação utilizados para a observação e fotografia das amostras. a) Iluminação de campo escuro; b) iluminação transmitida; c) iluminação direta (The Gemology Project, 2009).

### 2.2.2. Espectroscopia de infravermelho

Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada através de um espectrómetro PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier, equipado com um divisor de feixe Opt KBr e um detetor de Sulfato de Triglicina (TGS). Os dados foram analisados através do *software* PerkinElmer Spectrum.

Com o objetivo de obter resultados com a máxima qualidade possível, foram testadas diferentes abordagens na análise das amostras. No processo desta análise, as variantes com possível impacto na qualidade dos resultados eram as características da amostra, posição da amostra e os valores dos parâmetros introduzidos no *software*. Para além destes fatores, os resultados obtidos poderiam também apresentar problemas de repetibilidade, inerentes ao espectrómetro e/ou ao processo de posicionamento da amostra no espectrómetro. Para testar estas hipóteses, foram realizadas duplicações e repetições das medições. Todas as amostras foram limpas com álcool antes da análise e manuseadas com o cuidado de evitar contaminações. No entanto, de forma a testar a influência destas contaminações nos resultados, realizaram-se duas análises à mesma amostra: uma primeira análise com amostra não limpa, e posteriormente com a amostra limpa e manuseada com os cuidados necessários.

Seguindo esta metodologia de análise, as amostras foram colocadas no espectrómetro, num suporte próprio, e analisadas à vez, sendo os resultados registados para posterior interpretação. Antes de cada medição foi realizada a calibração do espectrómetro com brometo de potássio (KBr).

Relativamente aos valores introduzidos no *software*, apenas se fizeram variar os valores para o parâmetro *scan*, que representa o número de acumulações durante o processo de análise. Os valores usados foram 16, 32 e 128, sendo os mais utilizados por diferentes autores. Os restantes parâmetros introduzidos no *software* não variaram, sendo iguais aos utilizados pela maioria dos autores. O espectro foi analisado entre os

valores  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , a resolução da medição foi de  $4\text{ cm}^{-1}$  e o intervalo de dados foi de  $1,928\text{ cm}^{-1}$ .

Relativamente ao posicionamento das amostras, foram realizadas análises nas posições: mesa voltada para baixo, nas orientações  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  e mesa voltada para cima, também nas quatro orientações.

As duplicações serviram para observar se existia variação nos resultados obtidos em medições com parâmetros exatamente iguais, realizadas uma a seguir à outra, sem manuseamento da amostra. Para este efeito, foi realizada a duplicação de medições num grupo de diferentes amostras.

As repetições tiveram como objetivo observar se ligeiras alterações no posicionamento da amostra provocariam variação dos resultados, numa mesma amostra e medida com parâmetros iguais. Para este efeito foi realizada, num grupo de diferentes amostras, a repetição de medições com parâmetros iguais, mas com a amostra retirada e posicionada novamente no suporte.

Os resultados das análises foram submetidos a uma correção através do *software*, de forma a facilitar a sua leitura. Com esta correção os espetros foram suavizados, com o objetivo de reduzir o ruído, sendo posteriormente recolhidos os valores dos picos de absorção. Com os picos registados, pôde proceder-se à análise e interpretação dos resultados. Com o objetivo de facilitar o registo dos dados recolhidos e para que cada análise fosse identificada por um nome único, utilizou-se a seguinte regra de nomenclatura: [Scan] [Amostra] [Posição] [Orientação] [Duplicação]\_[Repetição]. Identificando-se no campo "Scan" o valor utilizado no parâmetro "scan" (16, 32 ou 128), no campo "Amostra" a referência da amostra, no campo "Posição" a posição da amostra (TD (mesa voltada para baixo) ou TU (mesa voltada para cima)), no campo "Orientação" a orientação da amostra (0, 90, 180 ou 270), no campo "Duplicação" o número da duplicação, se aplicável, e, finalmente, no campo "Repetição" o número da repetição, também se aplicável. No caso das amostras com forma de cabochão, "mesa" corresponde ao domo ou corôa da amostra.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Análise gemológica clássica

As propriedades gemológicas de todas as amostras mostraram-se normais para corindo, observando-se as diferenças esperadas para as diferentes variedades. Os resultados obtidos na caracterização física e óptica são apresentados nas tabelas 4 e 5.

Os cortes são maioritariamente mistos, uma combinação de corte brilhante na coroa e em degraus no pavilhão. Os cortes das restantes amostras variam entre totalmente brilhantes, totalmente em degraus ou em cabochão. Juntamente com o tipo de corte, foram registadas as formas (tab. 4).

O conjunto de amostras apresenta massas que variam entre 0,238 e 7,515 ct. Devido ao baixo valor da massa, não foi possível obter o peso específico de algumas amostras com o rigor necessário. Este valor foi descartado na maioria das amostras com massa inferior a 1 ct. Como era esperado, as amostras 2-12 e 3-0, submetidas a um preenchimento com vidro de chumbo e cobalto, respetivamente, apresentaram um maior peso específico (4,02 e 4,08, respetivamente). O peso específico elevado (4,00) apresentado pela amostra 2-24, pode dever-se ao baixo valor da massa da amostra (0,998 ct), que dificultou a medição de um valor verdadeiro (tab. 4).

Tabela 4. Características físicas das amostras analisadas.

Amostra	Corte	Dimensões (mm)	Massa (ct)	P.E.*
2-6	pera misto	3,39x4,77x1,88	0,238	-
2-12	oval misto	5,70x9,42x3,29	1,939	4,02
2-15	oval cabochão	10,52-9,55x7,31	7,515	3,84
2-18	oval misto	4,02x5,18x2,49	0,475	-
2-25	oval misto	3,69x4,43x1,81	0,263	-
2-13	oval brilhante	4,08x6,04x2,71	0,571	-
2-19	quadrado misto	6,38x6,65x2,98	1,283	3,73
2-24	redondo brilhante	6,08-6,01x3,79	0,998	4,00
2-29	redondo cabochão	8,95-8,89x4,25	3,493	3,88
16-34	oval brilhante	4,00x5,95x2,66	0,534	-
2-23	redondo misto	5,06-4,99x2,99	0,550	-
3-0	oval misto	9,85x11,95x5,13	5,119	4,08
3-6	oval misto	4,56x5,15x3,42	0,675	-
3-14	retangular degraus	4,17x5,09x2,59	0,524	-
2-10	oval brilhante	6,02x7,99x3,90	1,499	3,82
3-2	retangular degraus	7,04x8,99x4,20	2,948	3,59
3-26	oval brilhante	4,10x5,97x2,79	0,628	-

\*P.E.=Peso específico

As amostras deste estudo apresentam variadas cores, típicas de rubis e safiras (tab. 5). Os rubis apresentam diferentes tons de vermelho e rosa, e as safiras diferentes tons de azul. As amostras 2-15 e 2-29 mostram o efeito de asterismo.

Praticamente todas as amostras são transparentes, à exceção das amostras 2-15, opaca, e 2-29, translúcida. As amostras 2-12 e 3-0, também se mostraram translúcidas, devido a fissuras internas preenchidas com vidro.

Os rubis apresentaram dicroísmo médio a muito forte, com tons que variaram de rosa/rosa-avermelhado a rosa-avermelhado/vermelho-alaranjado. A amostra 2-12, mostrou-se fracamente dicroica, possivelmente devido à isotropia do vidro de chumbo (Leelawatanasuk *et al.*, 2015). Entre as safiras naturais e sintéticas observaram-se diferenças no pleocroísmo. Nas safiras naturais observou-se um dicroísmo muito forte, variando entre tons azul-claro a azul-arroxeadado/azul-escuro. A amostra 3-0, preenchida com vidro de cobalto, mostrou um dicroísmo menos intenso que as restantes amostras naturais, provavelmente devido à isotropia do vidro de cobalto (Leelawatanasuk *et al.*, 2013). As safiras sintéticas apresentaram dicroísmo muito forte, de azul-arroxeadado a azul-esverdeado/cinza-esverdeado.

Os índices de refração também se mostraram normais para corindo, tendo sido observado um ligeiro aumento nos valores da amostra 3-0, devido à presença de vidro de cobalto (Leelawatanasuk *et al.*, 2013).

Os rubis naturais apresentaram uma cor vermelha fraca a muito forte sob luz ultravioleta de onda larga (365 nm). O vermelho fraco apresentado pela amostra tratada 2-12, deve-se à presença de vidro de chumbo (Pardieu, 2010). Os rubis sintéticos apresentaram todos um vermelho muito forte. Relativamente às safiras, todas se apresentaram inertes à exceção da amostra 3-0, preenchida com vidro de cobalto. Esta amostra apresentou uma cor vermelha alaranjada fraca, característica de safiras preenchidas com vidro de cobalto (Leelawatanasuk *et al.*, 2013). Sob luz ultravioleta de onda curta (254 nm) as amostras mostraram-se inertes.

Os espectros de absorção obtidos apresentaram as características esperadas das diferentes variedades de corindo, com exceção da amostra 3-0. Esta amostra, preenchida com vidro de cobalto, apresentou bandas de absorção entre os valores de 500 a 565, 580 a 600 e 630 a 660 nm, típicas do espectro de absorção do vidro de cobalto (Leelawatanasuk *et al.*, 2013), e uma ténue linha de absorção aos 450 nm, correspondente ao ferro da safira. O espectro de absorção da safira sintética 3-26, revelou uma presença menos vulgar de crómio, com uma banda de absorção entre os valores de 550 e 700 nm.

Tabela 5. Propriedades ópticas das amostras analisadas.

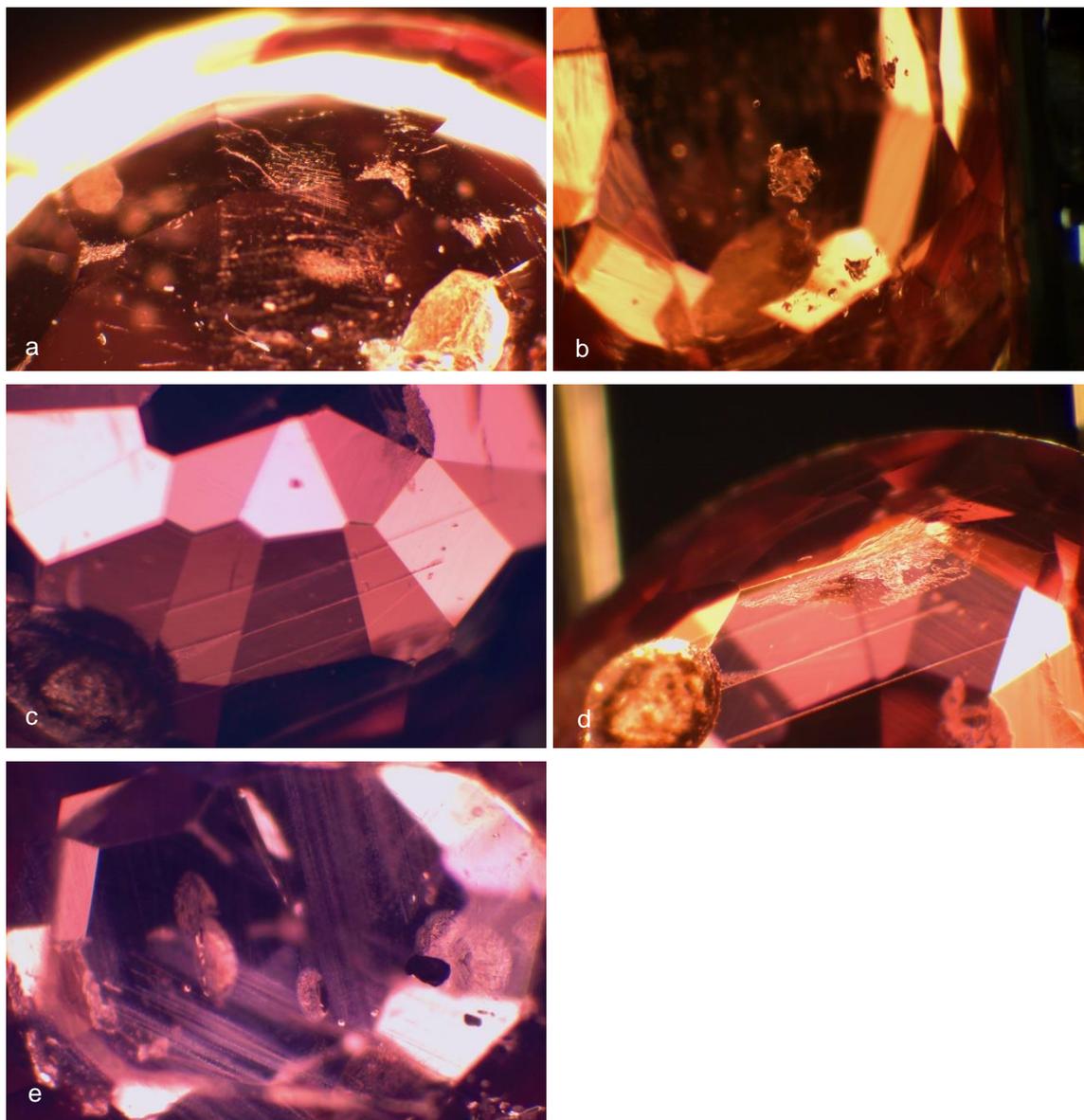
Amostra	Cor	Pleocroísmo	Diafanidade	Í.R.*	Bi.*	Fluorescência (λ 365 nm)
2-6	rosa-claro	forte; rosa-avermelhado/ rosa-alaranjado	transparente	1,762-1,771	0,009	vermelho muito forte
2-12	rosa-avermelhado	fraco; vermelho-rosado/ vermelho-alaranjado	translúcido	1,762-1,770	0,008	vermelho fraco
2-15	bordô-escuro	médio; bordô-claro/bordô- escuro	opaco	1,77**	-	vermelho médio
2-18	lilás-claro	muito forte; lilás/rosa- amarelado	transparente	1,762-1,771	0,009	vermelho forte
2-25	rosa-avermelhado	forte; rosa-avermelhado/ vermelho	transparente	1,764-1,773	0,009	vermelho médio
2-13	vermelho-rosado	forte; rosa-avermelhado/ vermelho-rosado	transparente	1,764-1,772	0,008	vermelho muito forte
2-19	rosa-avermelhado	forte; rosa- avermelhado/rosa- alaranjado	transparente	1,763-1,771	0,008	vermelho muito forte
2-24	vermelho-rosado	muito forte; rosa/rosa- avermelhado	transparente	1,763-1,771	0,008	vermelho muito forte
2-29	bordô	médio; rosa/rosa- avermelhado	translúcido	1,77**	-	vermelho muito forte
16-34	vermelho	muito forte; vermelho- rosado/vermelho- alaranjado	transparente	1,763-1,772	0,009	vermelho muito forte
2-23	azul-arroxeadado	muito forte; azul-claro/azul- arroxeadado	transparente	1,763-1,771	0,008	inerte
3-0	azul-escuro	forte; azul-escuro/azul- avermelhado	translúcido	1,765-1,773	0,008	vermelho- alaranjado fraco
3-6	azul-intenso	muito forte; azul-claro/azul- escuro	transparente	1,763-1,772	0,009	inerte
3-14	azul-escuro	muito forte; azul-claro/azul- escuro	transparente	1,762-1,770	0,008	inerte
2-10	lilás-azulado	muito forte; azul-arroxeadado/ cinza-esverdeado	transparente	1,763-1,771	0,008	inerte
3-2	azul-arroxeadado	muito forte; azul-arroxeadado/ azul-esverdeado	transparente	1,763-1,771	0,008	inerte
3-26	azul-escuro	muito forte; azul-arroxeadado/ azul-esverdeado	transparente	1,762-1,770	0,008	inerte

\*Í.R.=Índice de refração; Bi.=Birrefringência

\*\*Método de visão afastada

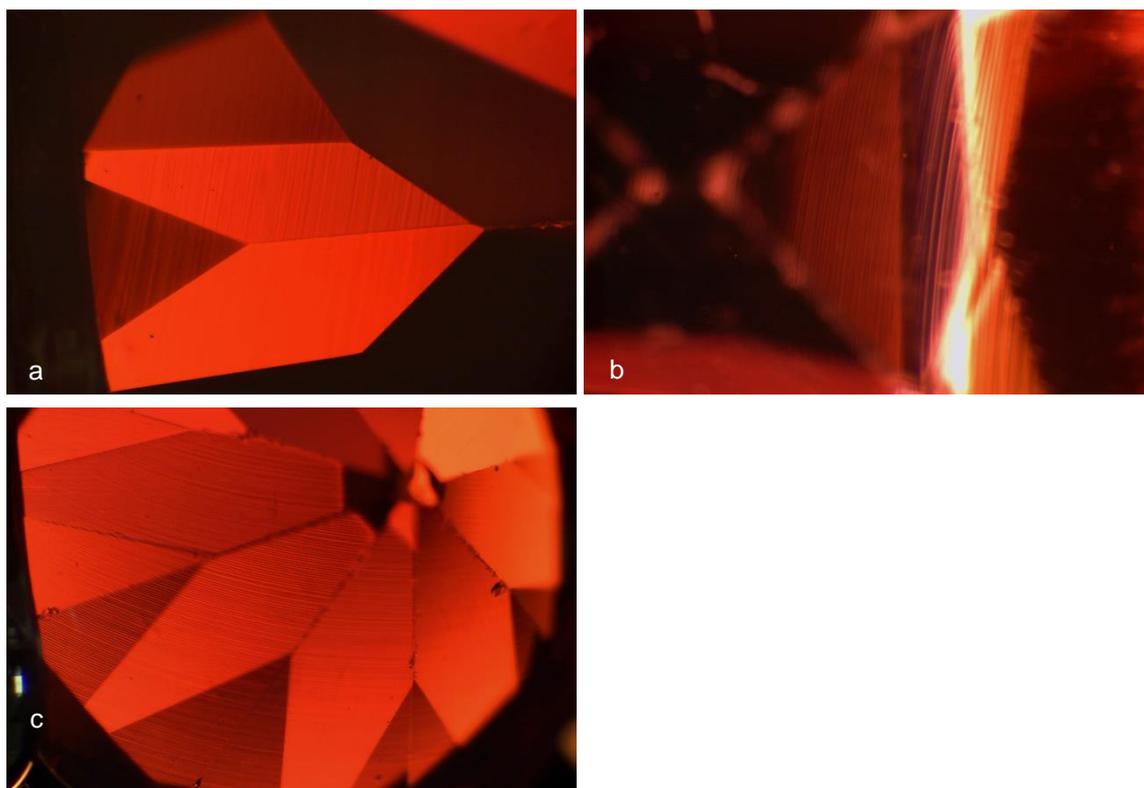
A análise microscópica mostrou-se um auxiliar importante e decisivo na caracterização das amostras. Externamente é possível observar, em todas as amostras, linhas de polimento e outras marcas como: arestas desgastadas, fissuras e, em alguns casos, cavidades. No entanto, são pouco marcadas, apresentando características dentro do normal para um mineral de dureza elevada como o corindo. Entre os rubis naturais a característica dominante é a presença de inclusões de cristais de rútilo. Internamente a amostra 2-6 apresenta algumas agulhas de rútilo e cristais incolores de um mineral desconhecido (fig. 8, a e b). A opacidade da amostra 2-15 dificultou a sua análise interna. Ainda assim, foram observadas fissuras nas direções cristalográficas e pequenos cristais de rútilo alinhados, sendo estes últimos, causadores do efeito de asterismo fracamente observado na amostra. A amostra 2-18 apresenta agulhas de rútilo e planos constituídos por pequenos pontos, também de rútilo. Podem observar-se também inclusões de

minerais negros e hábito planar associados a halos de tensão (fig. 8e), indicando pouco ou nenhum tratamento. Também são observadas bolhas de gás. Na coroa da amostra 2-25, é possível observar uma grande cavidade, local onde possivelmente existia uma inclusão. Internamente observam-se, novamente, agulhas de rútilo e fissuras parcialmente cicatrizadas (fig. 8, c e d). Todas estas características indicam tratar-se de exemplares naturais de rubis.



*Figura 8. Internamente a amostra 2-6 apresenta cristais de rútilo (a; iluminação de campo escuro, 25X) e cristais incolores de um mineral desconhecido (b; iluminação de campo escuro, 25X). Na amostra 2-25 observa-se uma grande cavidade na superfície, agulhas de rútilo e fissuras parcialmente cicatrizadas (c e d; iluminação de campo escuro, 25X). Para além de inclusões de cristais de rútilo, a amostra 2-18 contém cristais de hábito planar e cor negra associados a halos de tensão (e; iluminação de campo escuro, 25X).  
Microfotografias por A. Soares de Sousa.*

Relativamente à amostra 2-29 não foi possível observar as características internas, no entanto, podem observar-se pequenas agulhas de rútilo à superfície, responsáveis pelo asterismo da amostra. Os restantes exemplares de rubi sintético, apresentam características que facilmente os diferenciam dos seus homólogos naturais, facilitando a sua identificação. As amostras 2-13, 2-19 e 2-24 apresentam linhas curvas de crescimento (fig. 10), confirmando tratar-se de exemplares sintéticos de Verneuil. Na amostra 2-19 são também visíveis bolhas de gás.



*Figura 9. Linhas curvas de Verneuil observadas internamente nas amostras 2-13 (a; iluminação transmitida, 25X), 2-19 (b; iluminação de campo escuro, 25X) 2-24 (c; iluminação de campo escuro, 15X).  
Microfotografias por A. Soares de Sousa.*

A amostra 2-12 encontra-se muito fissurada, sendo observada uma cor iridescente e amarelada nas fissuras superficiais (fig. 9a) e internas. É também possível observar bolhas de gás e fissuras parcialmente cicatrizadas (fig. 9b). Todas estas características são indicadoras do preenchimento com vidro de chumbo a que a amostra foi submetida.

Internamente, o aspeto mais marcante da amostra 16-34 é a presença de resíduos do fundente (fig. 11a). Esta amostra também apresenta inclusões hexagonais de platina (fig. 11b) correspondentes a resíduos do cadinho de crescimento. Estas inclusões são típicas de exemplares sintetizados pelo método de fluxo.

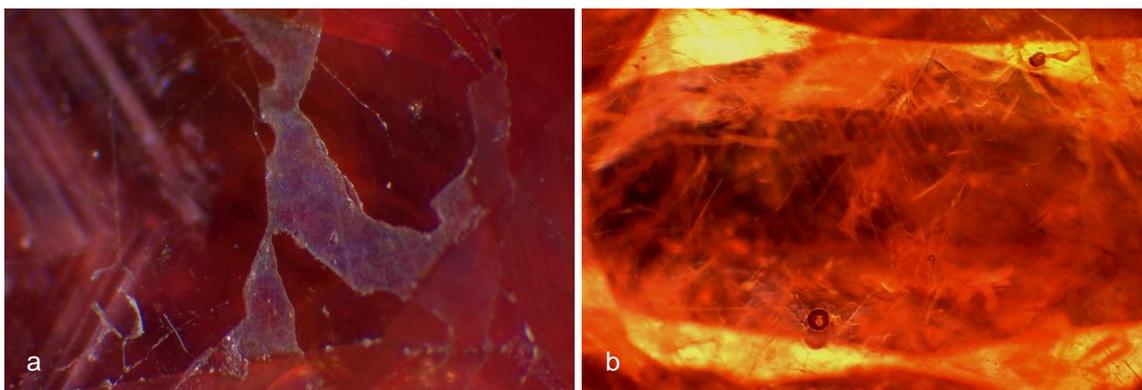


Figura 10. A superfície da amostra 2-12 revela uma rede de fissuras preenchidas com vidro, observadas pela cor iridescente (a; iluminação direta, 20X). Internamente a rede de fissuras, parcialmente cicatrizadas, apresenta-se de cor amarelada, podendo observar-se também uma bolha de gás (b; iluminação de campo escuro, 15X). Microfotografias por A. Soares de Sousa.

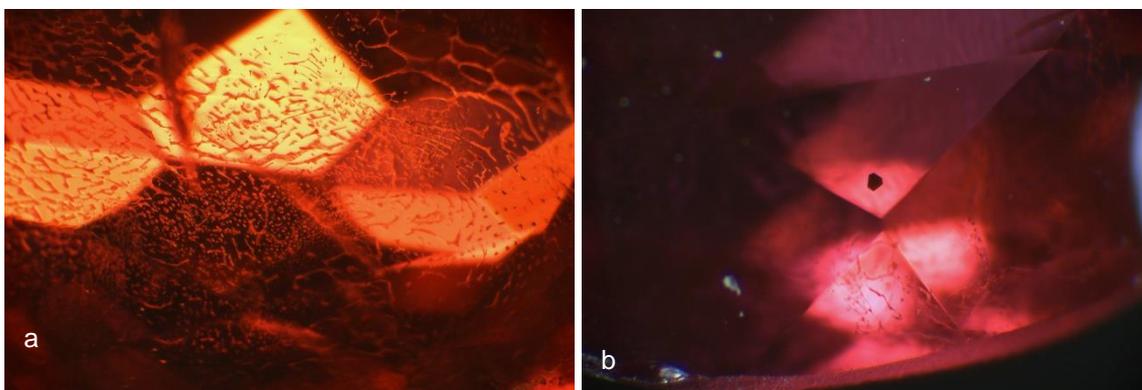


Figura 11. Resíduos do fundente (a; iluminação de campo escuro, 20X) e uma inclusão hexagonal de platina (b; iluminação direta, 25X), originária do cadinho de crescimento, confirmam a origem sintética de fluxo da amostra 16-34. Microfotografias por A. Soares de Sousa.

Pela análise interna, foi possível confirmar a origem das safiras naturais. A amostra 3-6 apresenta fissuras internas parcialmente cicatrizadas (fig. 12a) e inclusões de cristais vermelhos de pirocloro (fig. 12b) indicando uma origem natural e basáltica (Soonthorntantikul *et al.*, 2019). Externamente observa-se o que aparentam ser bolhas, expostas pelo facetamento. A amostra 3-14 contém pequenas agulhas de rutilo alinhadas cristalograficamente, criando bandas de aspeto leitoso quando refletem a luz (fig. 12c).

Internamente, a amostra 2-23 apresenta pontos alinhados de cristais muito pequenos de rutilo (fig. 13a). A ausência de outras inclusões e a dimensão destes cristais de rutilo podem ser indicador do tratamento a que a amostra foi submetida. A amostra 3-0 apresenta a superfície muito fissurada. As fissuras exibem diferenças no brilho, linhas de polimento e relevo, relativamente à restante superfície da amostra. Esta diferença é explicada pela menor dureza do vidro de cobalto, relativamente ao corindo (Leelawatanasuk *et al.*, 2013). Internamente apresenta aspeto turvo devido à rede de fissuras preenchidas com vidro, observando-se zonas de concentração de cor azul-escuro e bolhas de gás (fig. 13b). Em certas posições e condições de iluminação é possível observar um efeito iridescente nas fissuras.

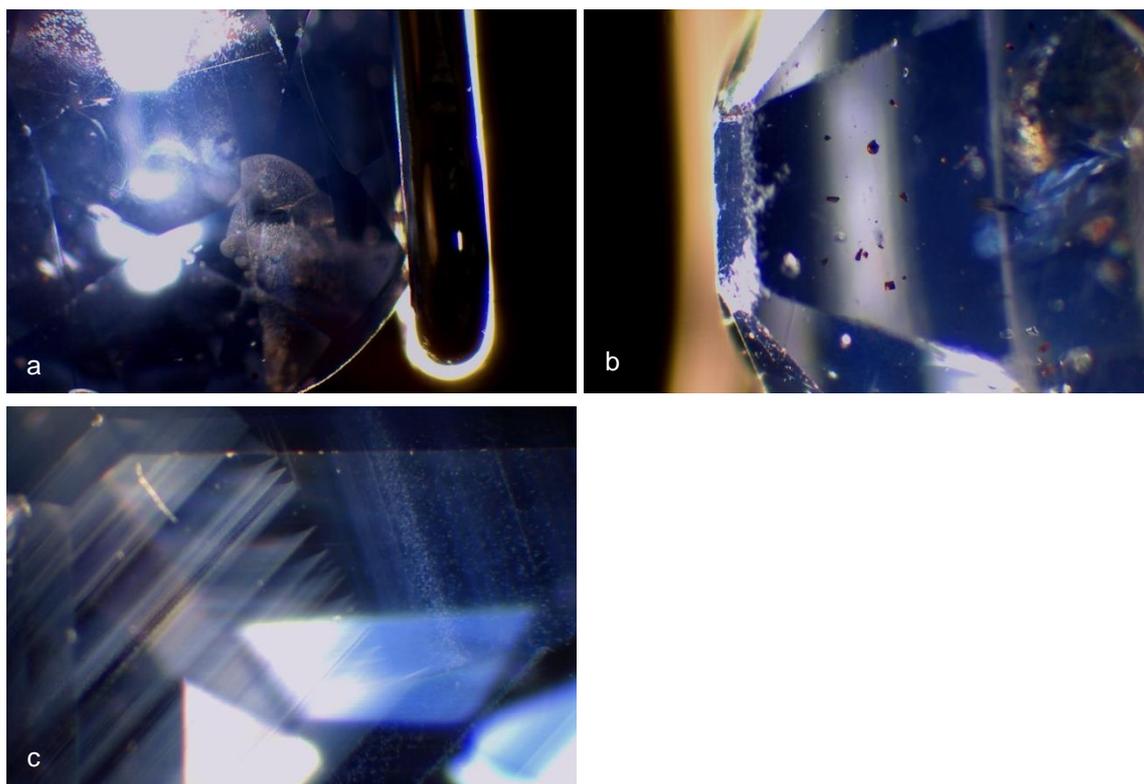


Figura 12. Fissuras parcialmente cicatrizadas (a; iluminação de campo escuro, 15X) e cristais de picrocloro (b; iluminação de campo escuro, 25X) são indicadores de uma origem basáltica da amostra 3-6. Na amostra 3-14, as bandas de aspeto leitoso, evidenciadas pela reflexão da luz, são provocadas por pequenas agulhas de rútilo alinhadas cristalograficamente (c; iluminação de campo escuro, 25X). Microfotografias por A. Soares de Sousa.

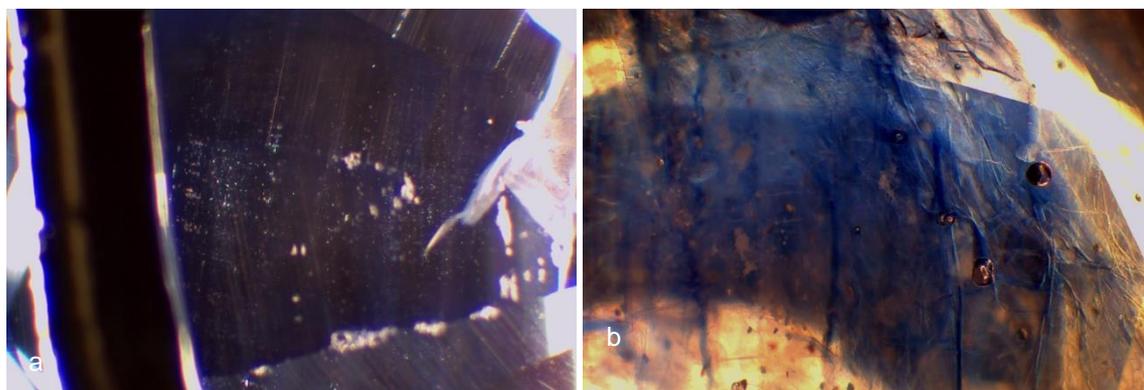
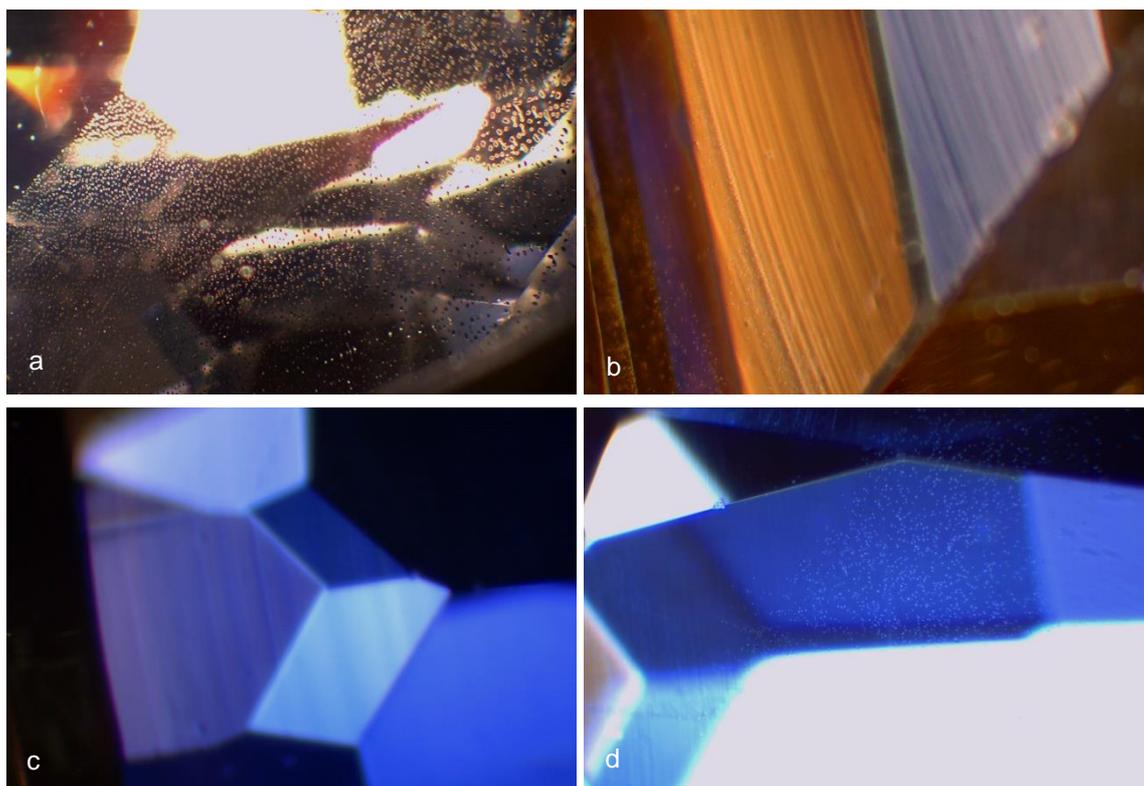


Figura 13. Na amostra 2-23, a presença de pequenos cristais de rútilo e ausência de outras inclusões pode ser justificada pelo tratamento a que foi submetida (a; iluminação de campo escuro, 25X). Rede de fissuras, preenchidas com vidro de cor azul e bolhas de gás, são facilmente observadas na amostra 3-0 (b; iluminação de campo escuro, 15X). Microfotografias por A. Soares de Sousa.

Os exemplares 3-2, 3-26, mostraram-se fáceis de identificar, apresentando as características típicas de exemplares sintetizados através do método de Verneuil. Todas as amostras (2-10, 3-2 e 3-26) apresentam grande quantidade de bolhas de gás alinhadas em planos e são visíveis linhas curvas de crescimento nas amostras 3-2 (fig. 14b) e 3-26 (fig. 14c). Externamente, a amostra 3-2 apresenta uma fratura concoidal numa das arestas. A amostra 2-10 não apresenta mais características internas para além das bolhas de gás (fig. 14a).



*Figura 14. Bolhas de gás, visíveis na amostra 2-10 (a; iluminação de campo escuro, 15X). Na amostra 3-2 observam-se facilmente linhas curvas de crescimento (b; iluminação transmitida, 20X). Na amostra 3-26, linhas curvas de crescimento (c; iluminação de campo escuro, 25X) e pequenas bolhas são bem visíveis (d; iluminação de campo escuro, 25X). Microfotografias por A. Soares de Sousa.*

### 3.2. FTIR

Realizadas as duplicações de medições, verificou-se que não existe variação dos resultados em medições com parâmetros exatamente iguais, realizadas uma a seguir à outra, sem manuseamento da amostra. Na figura 15a apresentam-se, como exemplo, três espectros de duplicações realizadas com a amostra 2-13, com mesa voltada para baixo e orientada a 90°. Os espectros sobrepuseram-se perfeitamente, comprovando que variações causadas pelo espectrómetro são nulas ou muito reduzidas. Nas restantes amostras testadas os resultados foram os mesmos.

A repetição de medições com parâmetros iguais, mas com a amostra reposicionada no suporte, apresentaram resultados muito semelhantes entre si, observando-se apenas ligeiras oscilações no perfil do espectro. Na figura 15b apresentam-se, como exemplo, três espectros de repetições realizadas com a amostra 2-13, com a mesa voltada para baixo e orientada a 90°. As restantes amostras testadas apresentaram os mesmos resultados. Este facto mostra que, apesar de reduzida, o posicionamento da amostra pode ter influência no espectro final.

Em suma, é possível afirmar que não existem problemas de repetibilidade associados ao espectrómetro e reforça-se a importância da qualidade do posicionamento da amostra em cada medição.

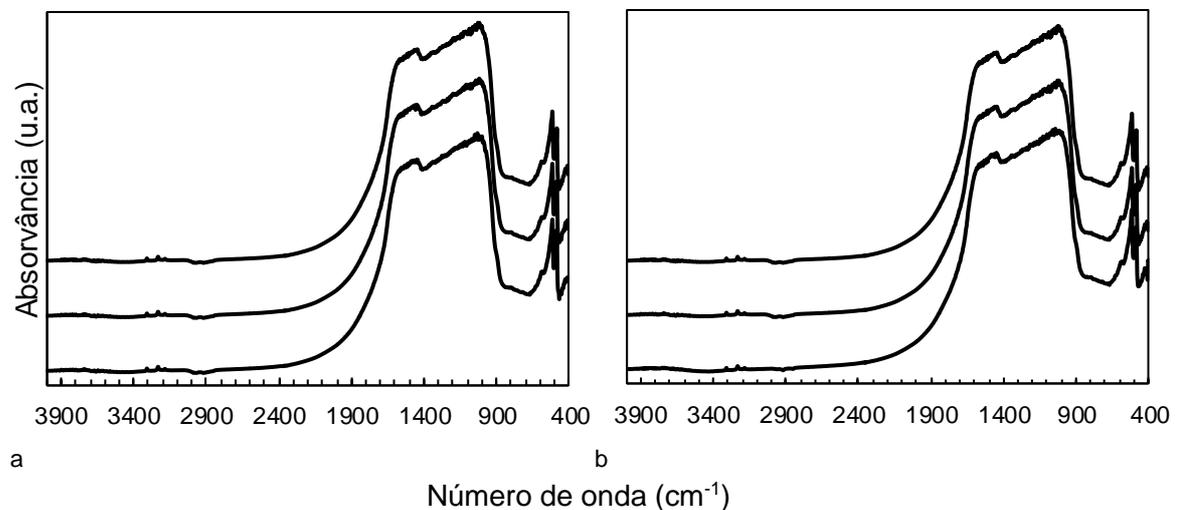


Figura 15. Espectro FTIR das duplicações (a) e repetições (b), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , realizadas na amostra 2-13 com a mesa voltada para baixo e orientada a 90°.

Ainda relativamente ao posicionamento da amostra, a única constante que se pôde observar, foram melhores resultados com a mesa voltada para baixo, nas amostras de maiores dimensões. No entanto, seria necessário testar um maior número de amostras de forma a comprovar esta hipótese.

Quanto à orientação da amostra, com a mesa voltada para cima, não se verificaram variações significativas entre os espectros. Apenas uma ligeira oscilação é

observada, devendo-se provavelmente a pequenas influências do posicionamento da amostra. Contudo, com a mesa voltada para baixo, esta oscilação pode ser mais intensa, em algumas amostras. Este facto pode dever-se à assimetria do pavilhão, em amostras com cortes assimétricos, quando comparada com a superfície plana da mesa. Esta assimetria provoca maiores oscilações entre os espectros medidos em diferentes orientações. Como exemplo, na figura 16 pode observar-se esta oscilação na amostra 2-12, entre espectros obtidos com a mesa voltada para cima (fig. 16a) e da mesa voltada para baixo (fig. 16b), nas diferentes orientações. O mesmo comportamento foi observado nas restantes amostras.

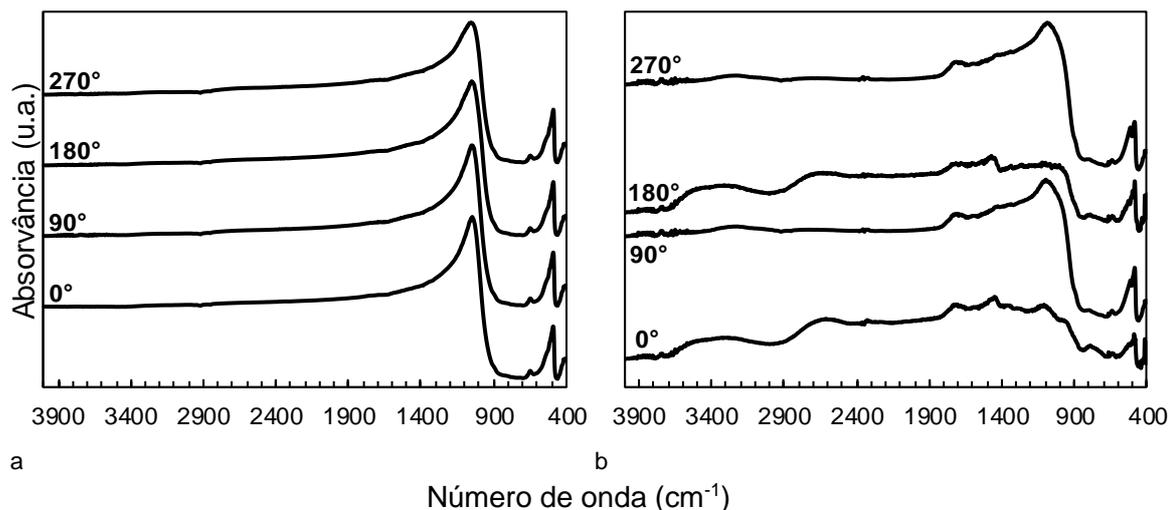


Figura 16. Espectros FTIR das medições realizadas na amostra 2-12 em diferentes orientações, com a mesa voltada para cima (a) e para baixo (b), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

As amostras em forma de cabochão, apresentaram resultados com muito ruído. No entanto, medições com o domo voltado para cima apresentaram melhores resultados. Este facto pode dever-se à superfície polida que esta face apresenta, contrariamente à base. Na figura 17, apresenta-se a comparação entre as medições realizadas ao rubi natural cortado em forma de cabochão (amostra 2-15), com o domo voltado para cima e para baixo e orientado a 0°.

De notar que o posicionamento de algumas amostras no espectrómetro se torna complicado, devido à sua forma e tamanho. Estes dois fatores influenciam a estabilidade da amostra no suporte. Através da análise dos espectros, pode verificar-se uma maior replicabilidade espectral em amostras mais facilmente estabilizadas no suporte.

Todas estas informações permitem concluir que a qualidade dos espectros obtidos está, como se esperava, intimamente relacionada com a forma como a radiação incidente atravessa a amostra. Por este motivo, os espectros estão dependentes de todos os fatores que afetem de alguma forma o percurso da luz. A posição, forma, tamanho, características das faces do cristal, diafanidade, fraturas e inclusões são alguns destes fatores.

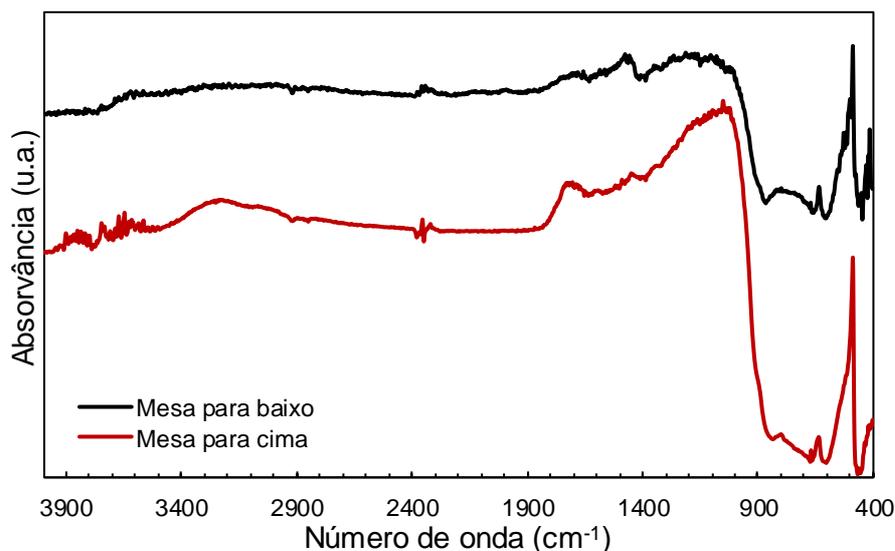


Figura 17. Espectro FTIR do rubi natural (2-15), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , medido com a mesa voltada para cima e para baixo e orientado a  $0^\circ$ .

Pode admitir-se que não existe uma posição única, que oferece melhores resultados para todas as amostras. Assume-se neste trabalho uma orientação padrão de 0 ou  $180^\circ$ , salvo nos casos em que, após análise, se verifique melhor qualidade em espectros relativos a outras orientações. Relativamente à disposição da mesa e domo das amostras, deu-se preferência às medições com a mesa voltada para baixo, nas amostras de grandes dimensões, e domo voltado para cima em amostras com forma de cabochão. Nos restantes casos escolheram-se, após análise, os espectros que apresentavam melhor definição e intensidade dos picos.

Outro possível fator influenciador da qualidade dos resultados era o valor de *scan*. Após testados os três valores (16, 32 e 128), obtiveram-se melhores resultados com o valor 32. Este apresenta um espectro detalhado e com todos os picos bem visíveis. O valor de *scan* 16 apresentou igualmente bons resultados, no entanto o espectro apresentou muito ruído. Com o valor de *scan* 128, o espectro obtido apresentou os mesmos picos, com menos ruído. No entanto, neste último, a medição tornou-se muito demorada. Por este motivo, os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos com um valor de *scan* de 32. Como exemplo, apresenta-se na figura 18 a comparação dos espectros da amostra 2-12, obtidos com diferentes valores de *scan*.

A influência de contaminações nas amostras, mostrou-se evidente. Na figura 19 é possível observar dois picos de absorção aos  $2853$  e  $2924 \text{ cm}^{-1}$ , no espectro da amostra 2-18 não limpa. Segundo Cartier (2009), estes picos correspondem à presença de gorduras e óleos, e estão atribuídos a vibrações de alongamento de C-H. Podem estar associados a substâncias usadas no polimento ou ao manuseamento da amostra. Depois de limpa, estes picos tornaram-se quase imperceptíveis (fig. 19), confirmando a hipótese da influência destas contaminações nos resultados.

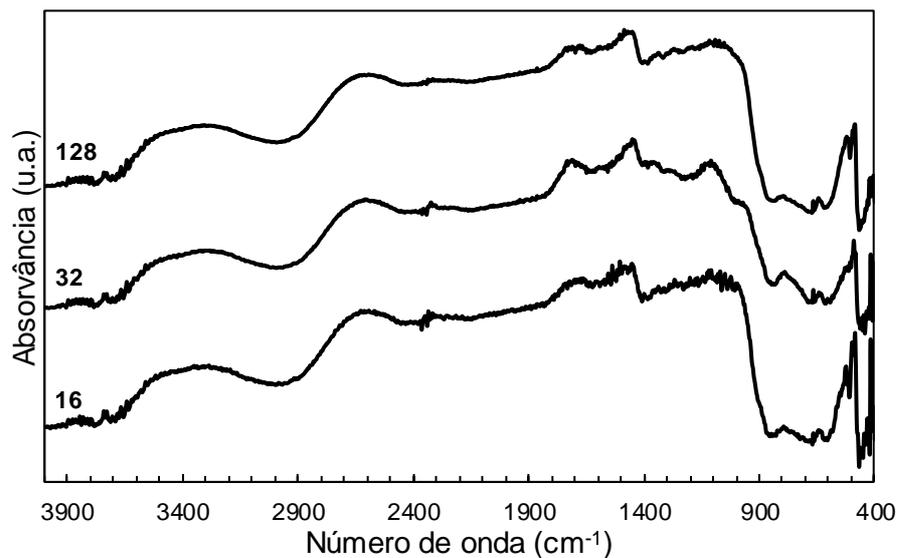


Figura 18. Comparação entre espectros FTIR da amostra 2-12, medidos com diferentes valores de scan, entre os 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

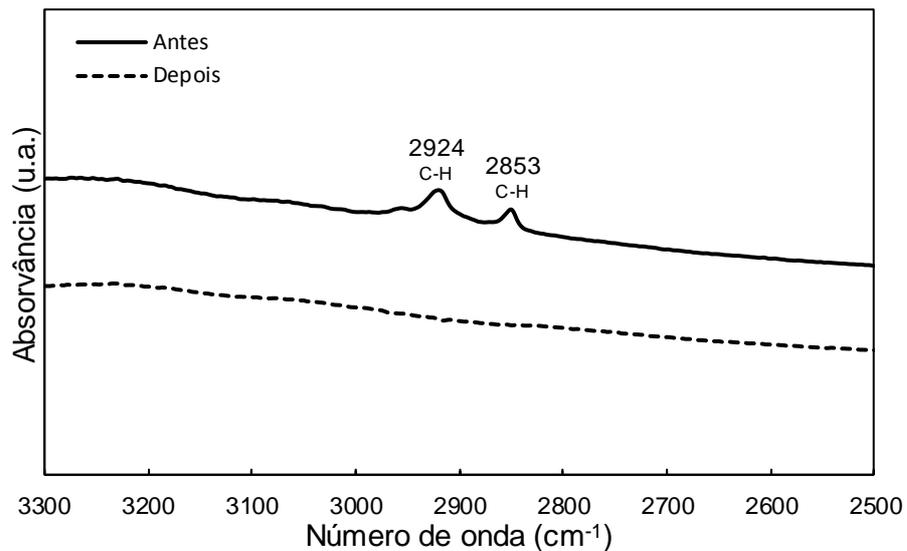


Figura 19 Comparação entre os espectros FTIR da amostra 2-18, medidos antes e após ser limpa, correspondentes ao intervalo de frequência de 3300 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Na tabela 6, apresentam-se os principais picos e bandas de absorção observados nas amostras. A amostra de rubi natural 2-12 foi submetida ao preenchimento com vidro de Pb, as safiras naturais 2-23 e 3-0, foram tratadas por difusão e preenchimento com vidro de Co, respectivamente. O rubi sintético 16-34 corresponde a um exemplar de fluxo.

Tabela 6. Principais picos e bandas de absorção no espectro FTIR (em  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras em estudo e respetiva atribuição. A amostra de rubi natural 2-12 foi submetida a um preenchimento com vidro de Pb, as safiras naturais 2-23 e 3-0, foram tratadas por difusão e preenchimento com vidro de Co, respetivamente. O rubi sintético 16-34 corresponde a um exemplar de fluxo.

Rubi natural					Safira natural				Rubi sintético					Safira sintética			Atribuição <sup>1</sup>	
2-6	2-12	2-15	2-18	2-25	2-23	3-0	3-6	3-14	2-13	2-19	2-24	2-29	16-34	2-10	3-2	3-26		
3696		3681		3696				3696										OH
	3647	3647				3647	3647		3648	3647		3647		3647	3647	3647		OH
		3565					3565		3565	3565								OH
							3310	3310	3309		3310	3310	3310	3310	3309	3310		OH
	3298					3296												H <sub>2</sub> O
									3280									OH
3238		3233	3240	3220	3230				3232	3232	3233				3232	3232		OH
									3186	3185	3186							OH
									3164									OH
												2955						C-H
		2899					2922					2918						C-H
							2853					2850						C-H
	2606					2590												Si-OH
	2350	2354	2351	2351		2355	2349	2352	2356	2355	2351	2347	2351	2350	2355			CO <sub>2</sub>
	2326	2319	2331			2340	2326		2340	2328	2344		2332	2336	2325			CO <sub>2</sub>
	2250					2250												Si-OH
631	640	632	631	637	641	643	630	644	630	631		641	630	630	630	645		Al-O
516	507		514			516	514		514	517	515	512	516	513	516	514		Al-O
483	490	485	485	486	486	485	484	486	484	485	484	484	483		485	486		Al-O

<sup>1</sup> Beran & Rossman (2003), Bidny *et al* (2010), Cartier (2009), Chen *et al* (2021), Efimov *et al* (2003), Karantoni *et al* (2021), Kumar *et al* (2014), Leelawatanasuk *et al* (2013), Monarumit *et al* (2014), Phlayrahan *et al* (2018), Saengbuanglam & Bupparennoo (2022), Scholze (1991), Serov (2012), Soonthorntantikul *et al* (2019), Volynets *et al* (1972)

Procedendo à análise dos dados, todas as amostras apresentaram picos característicos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os picos encontram-se aos 485, 515 e 630  $\text{cm}^{-1}$ , e estão atribuídos a vibrações estruturais de Al-O (Chen, 2021). A figura 20, mostra estes picos bem visíveis no espectro de um rubi natural (amostra 2-6).

Todas as amostras apresentaram perturbações nos espectros de 2300 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 21). Estes picos podem estar associados a CO<sub>2</sub> de inclusões fluidas e/ou CO<sub>2</sub> atmosférico, não relacionado com a amostra (Karantoni *et al.*, 2021). Na figura 21, apresenta-se o espectro FTIR de uma safira natural (amostra 3-6), correspondente ao intervalo de frequência de 2600 a 2100  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação destes picos.

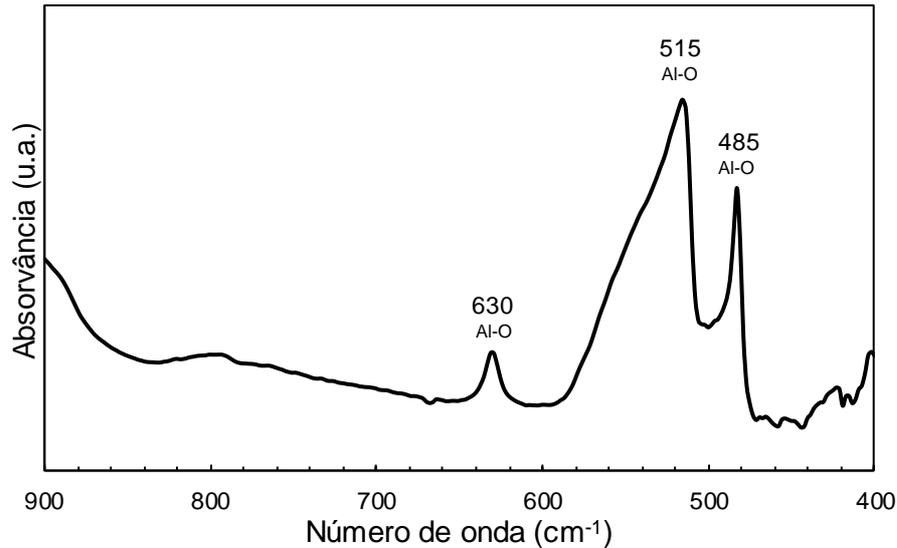


Figura 20. Espectro FTIR de um rubi natural (amostra 2-6), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com a identificação dos picos característicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

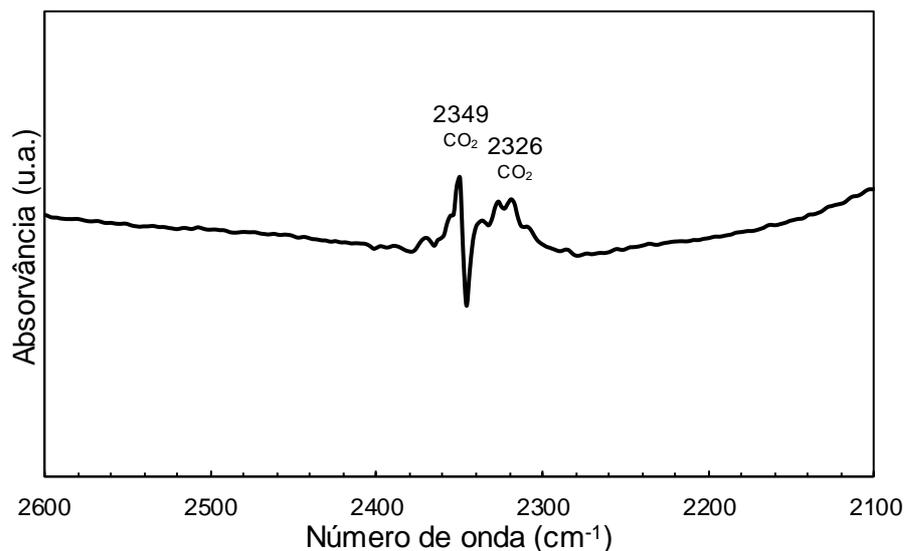


Figura 21. Picos associados a  $\text{CO}_2$  observados no espectro FTIR da amostra 3-6, aos 2349 e 2326  $\text{cm}^{-1}$ .

Nas amostras sintéticas, observaram-se espectros muito semelhantes entre os exemplares de verneuil (fig. 22 e 23). Estes exemplares apresentaram picos de absorção aos 3185, 3232 e 3310  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Beran e Rossman (2006), estão associados a ligações de OH na estrutura do mineral. De notar que o pico 3310  $\text{cm}^{-1}$  é mais intenso nas safiras (fig. 22). Phlayrahan *et al.* (2018) associou este pico à presença de  $\text{TiO}_2$  no corindo, atribuindo-o ao alongamento de ligações -Ti-OH. Sabe-se também que as safiras podem apresentar Ti na sua composição, podendo ser esta a razão para a intensidade deste pico. Apesar de não ser um fator determinante na caracterização de um exemplar de verneuil, a presença destes três picos torna-se um bom auxiliar, já que a sua presença é menos vulgar em exemplares naturais não tratados (Beran & Rossman, 2006).

Para além dos referidos atrás, a amostra 2-19 apresenta picos adicionais aos 3160 e 3280  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 23b). Volynets *et al.* (1972), também reportou estes picos em corindo sintético de verneuil, relacionando-os a OH incorporado na estrutura do corindo.

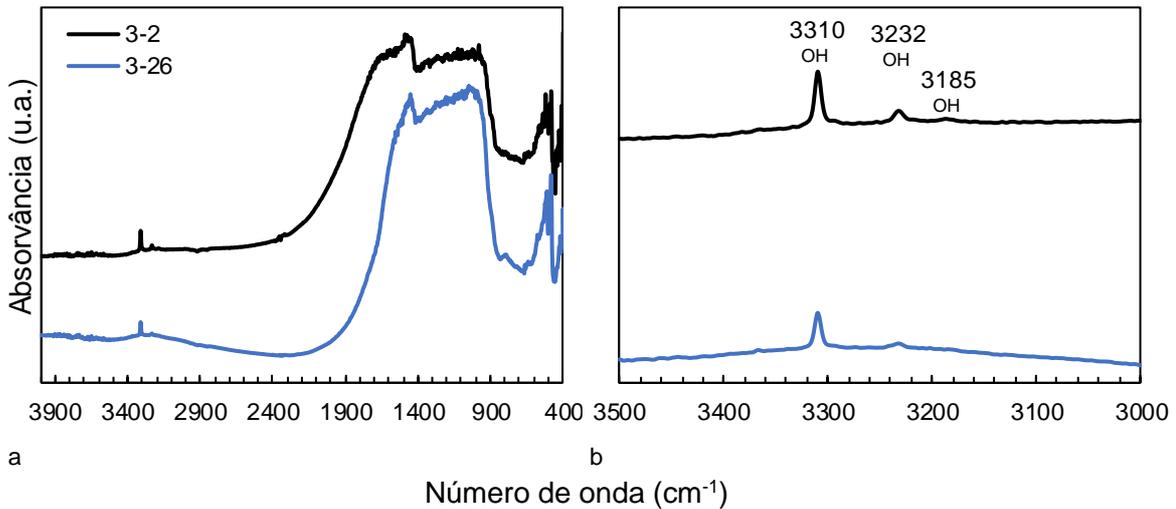


Figura 22. Espectros FTIR das safiras sintetizadas pelo método de verneuil (amostras 3-2 e 3-26), correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (a); (b) detalhe de ampliação dos espectros entre os 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos de absorção associados a ligações de OH.

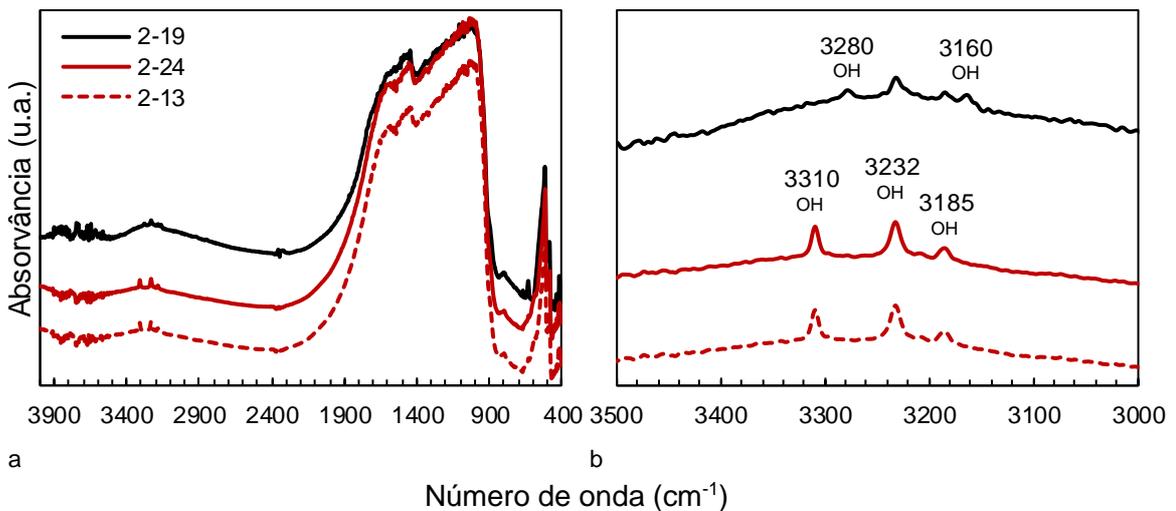


Figura 23. Espectros FTIR dos rubis sintetizados pelo método de verneuil (amostras 2-19, 2-24 e 2-13) correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (a); (b) detalhe dos espectros entre os 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos de absorção associados a ligações de OH.

O rubi (amostra 2-29) e a safira (2-10) sintéticos de verneuil, apresentam uma banda de absorção pouco expressiva, com centro aos 3310  $\text{cm}^{-1}$ . Monarumit *et al.* (2014), reportou o desaparecimento dos picos 3184, 3237 e 3309  $\text{cm}^{-1}$  em exemplares de verneuil, após tratamento por aquecimento de alta temperatura (1650  $^{\circ}\text{C}$ ). Esta diminuição está atribuída à quebra das ligações de metal-OH, pelo calor.

A amostra 2-29, apresenta dois picos de absorção adicionais muito intensos aos 2850, 2918  $\text{cm}^{-1}$ , e outro menos intenso aos 2955  $\text{cm}^{-1}$ . Estes picos estão atribuídos a

vibrações de alongamento de C-H. Dada a intensidade dos picos, estes poderão ser provocados por resina artificial, utilizada para preencher fissuras. Krzemnicki (2018), relatou a presença de picos semelhantes num rubi preenchido com resina artificial. Na figura 24, apresentam-se os espectros das amostras 2-29 e 2-10, com a identificação dos diferentes picos de absorção observados.

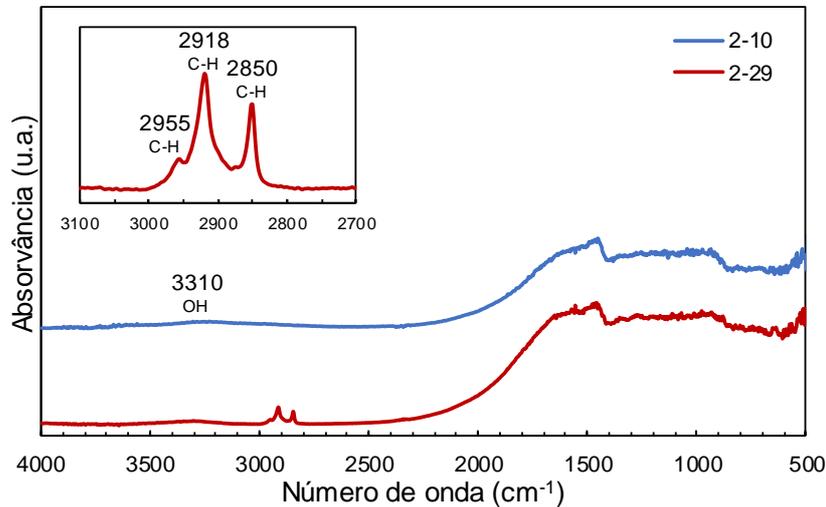


Figura 24. Espectros FTIR do rubi (amostra 2-29) e safira (2-10) sintéticos de verneuil, correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação das bandas associadas a OH na estrutura do mineral. No canto superior esquerdo apresenta-se a ampliação dos picos atribuídos a vibrações de alongamento de C-H, correspondentes ao intervalo de frequência de 3100 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ , na amostra 2-29.

O rubi sintetizado pelo método de fluxo (amostra 16-34), apresenta uma banda de absorção com centro aos 3310  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 25). A falta de picos característicos na região de OH (3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) (Beran & Rossman, 2006), confirma tratar-se de um exemplar sintetizado por este método. Exemplos deste método são sintetizados a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, com adição de alguns elementos metálicos (Bidny *et al.*, 2010) e livres de OH e  $\text{H}_2\text{O}$  na sua constituição (Kane, 1982).

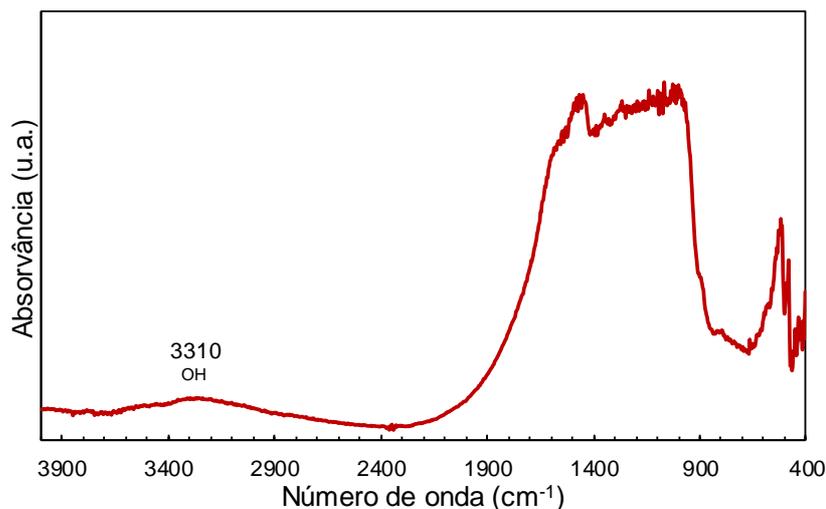


Figura 25. Espectro FTIR do rubi sintetizado pelo método de fluxo (amostra 16-34), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Todos os exemplares naturais não tratados apresentaram bandas largas de absorção entre os 3000 e os 3500  $\text{cm}^{-1}$ , associados a OH estrutural. Nas safiras, estas bandas apresentaram um pico aos 3310  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 26a). Já nos rubis a banda apresentou um perfil suave com máximo aos 3230  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 26b). Assim como nas safiras de verneuil, esta diferença entre variedades pode dever-se à presença de  $\text{TiO}_2$ .

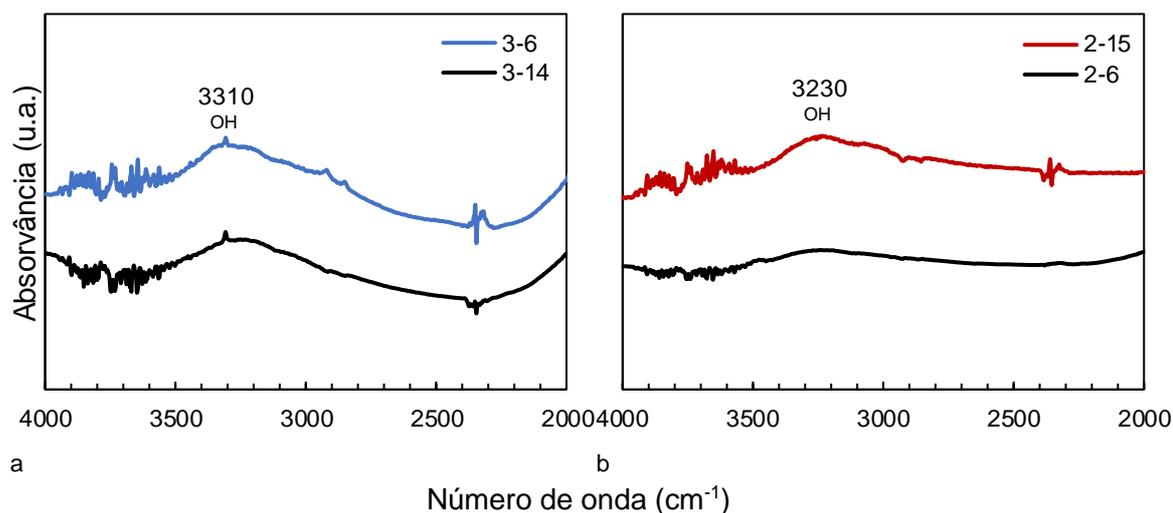


Figura 26. Espectros FTIR das safiras (amostras 3-6 e 3-14) (a) e rubis (amostras 2-15 e 2-6) (b) naturais não tratados, correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos e bandas associados a OH na estrutura do mineral.

A safira natural 2-23, apresenta um pico quase impercetível aos 3230  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao tratamento de difusão a que foi submetida (fig. 27). As altas temperaturas a que as amostras são submetidas neste tratamento, provocam a remoção do hidrogénio da amostra e consequentemente a diminuição das absorções associadas às ligações de OH (Emmett *et al.*, 2003).

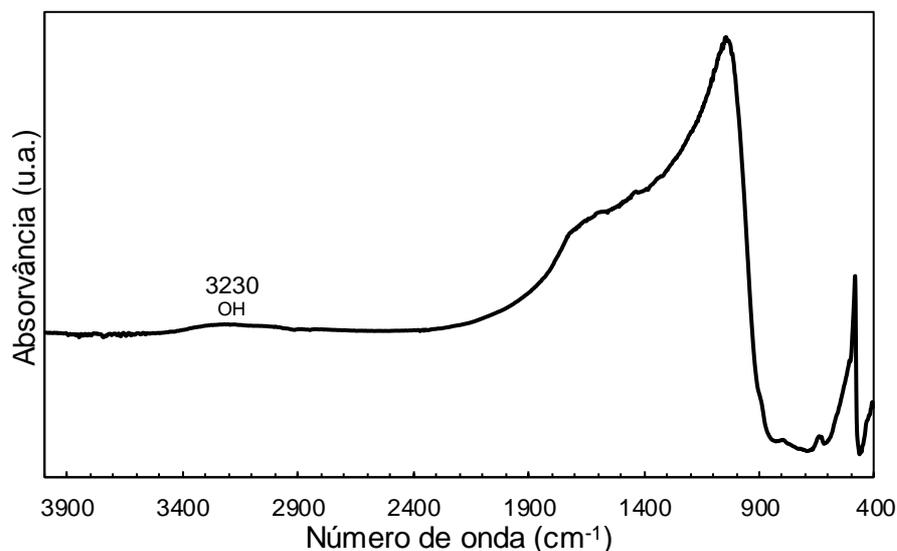


Figura 27. Espectro FTIR da safira natural tratada por difusão (amostra 2-23), correspondente ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

O rubi (amostra 2-12) e a safira (amostra 3-0) naturais e preenchidos com vidro de Pb e Co, respetivamente, mostraram-se claramente distintos em relação às demais amostras. Apresentaram bandas de absorção aos 2250, 2600 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de corindo preenchido com vidro (Leelawatanasuk, 2013; Pardieu *et al*, 2010). Scholze (1991), atribui a banda aos 3300  $\text{cm}^{-1}$ , à absorção de moléculas de água. Já as bandas aos 2250 e 2600  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com vibrações de Si-OH (Efimov *et al*, 2003). Segundo Serov (2012), a amplitude das bandas reflete a quantidade de vidro presente. Podemos então afirmar que o rubi contém mais vidro, comparativamente à amostra safira. Através desta análise, não é possível diferenciar o tipo de vidro utilizado no preenchimento (Kumar & Boerger, 2014). Os espectros destas amostras estão representados na figura 28.

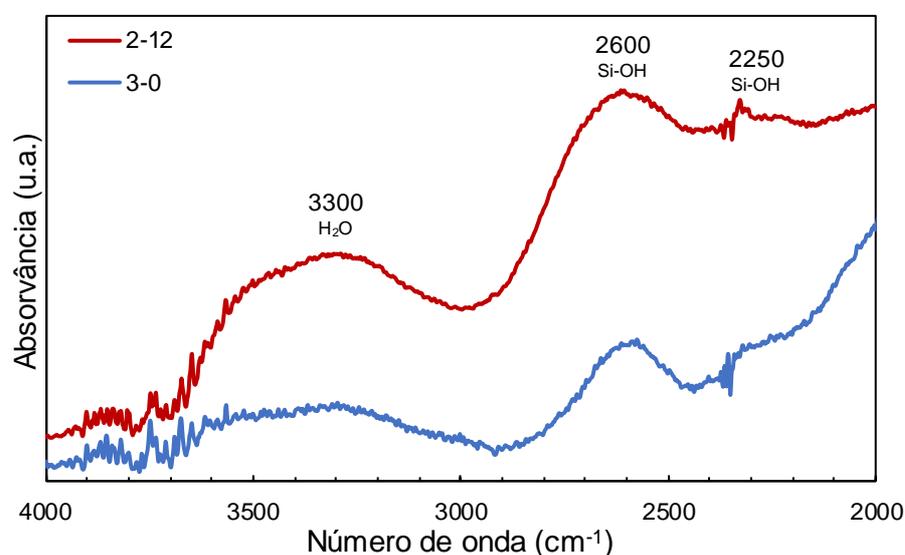


Figura 28. Espectros FTIR do rubi (2-12) e safira (3-0), preenchidos com vidro, correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com identificação dos picos característicos de exemplares submetidos a preenchimento com vidro.

Após a análise de todas as amostras foi possível encontrar alguns elementos que permitem fazer a diferenciação entre as diferentes variedades e tratamentos (tab. 7).

Entre os exemplares naturais:

- Todos os rubis sem indícios de tratamento (amostras 2-6, 2-15, 2-18 e 2-25) apresentam uma banda com centro aos 3230  $\text{cm}^{-1}$ .
- Todas as safiras sem indícios de tratamento (amostras 3-6 e 3-14) apresentam um pico aos 3310  $\text{cm}^{-1}$ .
- A safira tratada por difusão (amostra 2-23) apresenta uma banda quase impercetível com centro aos 3230  $\text{cm}^{-1}$ .
- O rubi (amostra 2-12) e a safira (amostra 3-0) preenchidos com vidro apresentam bandas aos 2250, 2600 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre os exemplares sintéticos:

- Os rubis (amostras 2-19, 2-24 e 2-13) e safiras (amostras 3-2 e 3-26) de verneuil, apresentam uma série de picos aos 3185, 2232 e 3310  $\text{cm}^{-1}$ , com o pico aos 3310  $\text{cm}^{-1}$  a apresentar maior intensidade nas safiras.
- O rubi (amostra 2-29) e a safira (amostra 2-10) de verneuil com indícios de aquecimento, apresentam uma banda com o centro aos 3310  $\text{cm}^{-1}$ .
- O rubi sintético de fluxo (amostra 16-34) apresenta uma banda com centro aos 3310  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 7. Picos e bandas de absorção que permitem fazer a diferenciação entre as diferentes variedades e tratamentos.

	Tratamento	Variedade	Picos/ Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )
Natural	-	rubi	banda 3230
	-	safira	pico 3310
	difusão	safira	banda 3230
	preenchimento vidro	rubi safira	banda 2250, 2600 e 3300
Sintético	-	rubi verneuil safira verneuil	picos 3185, 2232 e 3310
	aquecimento	rubi verneuil safira verneuil	banda 3310
	-	rubi fluxo	banda 3310
	-	-	-

Para comparação, apresentam-se na figura 29 os espectros FTIR, de um exemplar de cada variedade e tratamento: rubis (amostras 2-24 e 2-29) e safiras (amostras 3-2 e 2-10) sintéticos de verneuil, rubi sintético de fluxo (amostra 16-34), rubi (amostra 2-15) e safira (amostra 3-6) naturais não tratados, safira natural tratada por difusão (amostra 2-23), rubi natural tratado com vidro de Pb (amostra 2-12) e safira natural tratada com vidro de Co (amostra 3-0). Os espectros correspondem ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e apresentam os picos e bandas diferenciadores identificados.

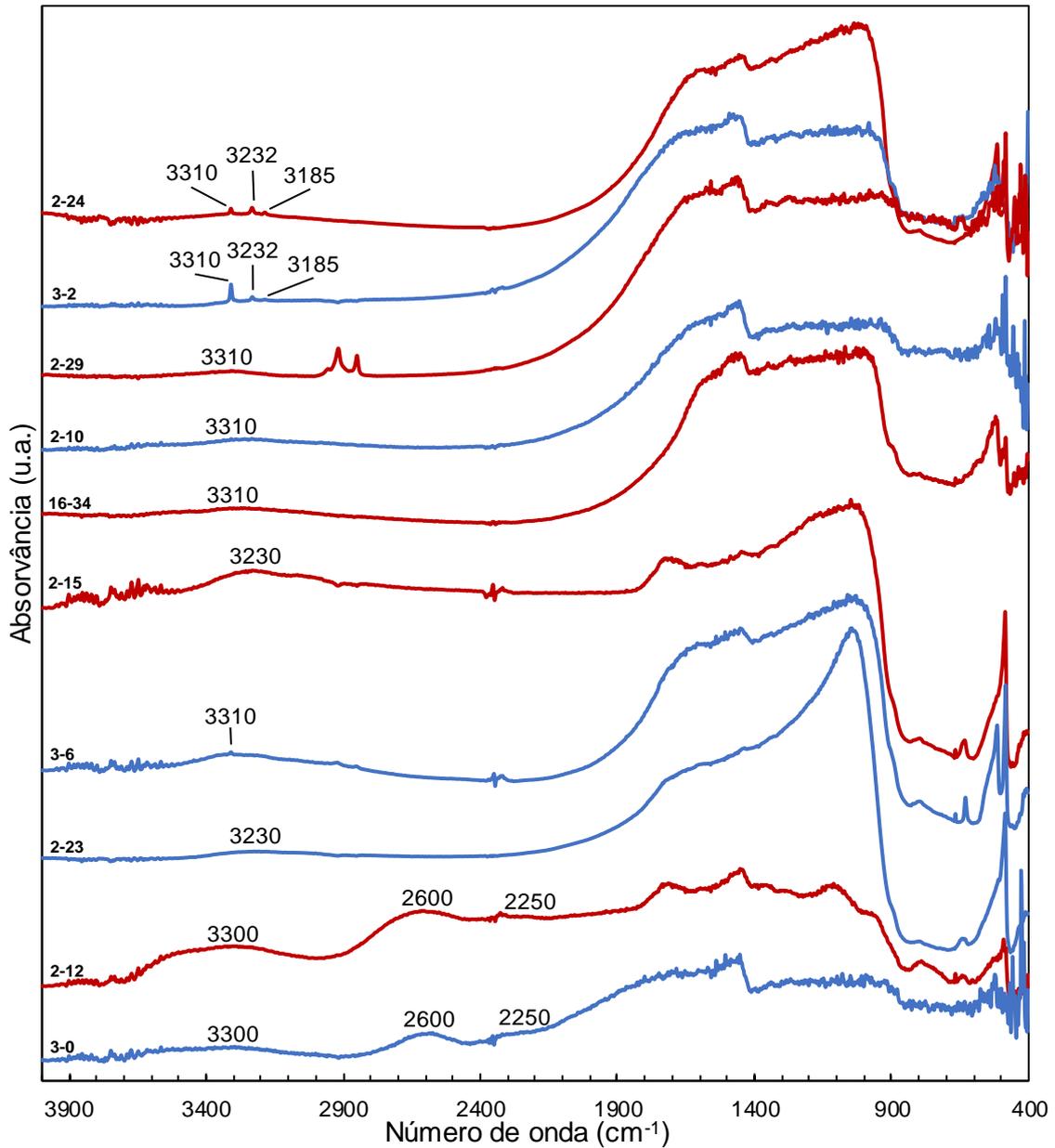


Figura 29. Espectros FTIR dos rubis (amostras 2-24 e 2-29) e safiras (amostras 3-2 e 2-10) sintéticos de verneuil, rubi sintético de fluxo (amostra 16-34), rubi (amostra 2-15) e safira (amostra 3-6) naturais não tratados, safira natural tratada por difusão (amostra 2-23), rubi natural tratado com vidro de Pb (amostra 2-12) e safira natural tratada com vidro de Co (amostra 3-0), correspondentes ao intervalo de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Estão identificados os picos e bandas diferenciadores entre variedades e tratamentos.

## 4. Conclusões

Este estudo teve como objetivo diferenciar os rubis e safiras naturais dos seus homólogos sintéticos, ou dos que foram submetidos a alguma forma de tratamento, através de métodos gemológicos clássicos e espectroscopia FTIR.

As propriedades gemológicas das amostras analisadas foram consistentes com as do corindo, com as diferenças esperadas entre diferentes variedades.

Os exemplares naturais não tratados mostraram propriedades físicas e ópticas normais para corindo. Internamente apresentaram muitas inclusões, indicadoras da origem natural e da ausência de tratamentos.

Os exemplares naturais tratados por preenchimento com vidro, apresentaram características bem distintas. O peso específico mostrou-se alto para corindo. Apresentaram-se fracamente dicróicos, translúcidos e com fluorescência anormal. Para além destas características, a safira preenchida com vidro de Co, apresentou bandas de absorção na região do visível típicas do vidro de Co. Internamente observaram-se muitas fissuras, concentrações de cor e iridescência. Externamente apresentaram diferenças no brilho, linhas de polimento e relevo, relativamente à restante superfície da amostra.

Os exemplares sintéticos de verneuil apresentaram um pleocroísmo distinto de azul-arroxeadado a azul-esverdeado entre as safiras. Internamente as duas variedades apresentaram linhas curvas de crescimento, inexistentes nas restantes amostras.

Internamente, o exemplar sintético de fluxo, apresentou resíduos do fundente e inclusões hexagonais de platina, típicas de exemplares sintetizados por este método.

Através da espectroscopia FTIR também foram encontradas características que permitiram fazer a diferenciação entre as diferentes variedades e tratamentos.

Entre os exemplares naturais, observou-se uma banda com centro aos  $3230\text{ cm}^{-1}$  em todos os rubis não tratados. Todas as safiras não tratadas apresentaram um pico aos  $3310\text{ cm}^{-1}$ . A safira tratada por difusão apresentou uma banda quase impercetível com centro aos  $3230\text{ cm}^{-1}$ . O rubi e a safira preenchidos com vidro apresentaram bandas aos  $2250$ ,  $2600$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

Entre os exemplares sintéticos observou-se uma série de picos aos  $3185$ ,  $2232$  e  $3310\text{ cm}^{-1}$ , nos rubis e safiras de verneuil, com o pico aos  $3310\text{ cm}^{-1}$  a apresentar maior intensidade nas safiras. O rubi e a safira de verneuil com indícios de aquecimento, apresentaram uma banda com o centro aos  $3310\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, o rubi sintético de fluxo apresentou uma banda com centro aos  $3310\text{ cm}^{-1}$ .

Este estudo, permitiu diferenciar os rubis e safiras naturais dos seus homólogos sintéticos, ou dos que foram submetidos a alguma forma de tratamento, trazendo desta forma um contributo para estudos futuros.

## 5. Referências Bibliográficas

- Anthony, John. W. (1997). Handbook of Mineralogy. Vol. 3: Halides, hydroxides and oxides. *Mineralogical Society of America*.
- Belyaev, L. M. (1980). *Ruby and Sapphire*. Nauka Publishers.
- Beran, A., & Rossman, G. R. (2006). OH in naturally occurring corundum. *European Journal of Mineralogy*, 18(4), 441-447. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0441>
- Bidny, A. S., Dolgova, O. S., Baksheev, I. A., & Ekimenkova, I. A. (2010). New data for distinguishing between hydrothermal synthetic, flx synthetic and natural corundum. *The Journal of Gemmology*, 32(1-4), 7-13. [https://gema.com/images/Documents/JoG/JoG2010\\_32\\_1-4.pdf](https://gema.com/images/Documents/JoG/JoG2010_32_1-4.pdf)
- Bournon, C. de. (1798). An analytical description of the crystalline forms of corundum, from the East Indies, and from China. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 88, 428–448.
- Bournon, C. de. (1802). Description of the corundum stone, and its varieties, commonly known by the names of oriental ruby, sapphire, &c.; with observations on some other mineral substances. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 92, 233–326.
- Cartier, L. E. (2009). Ruby and sapphire from Marosely, Madagascar. *The Journal of Gemmology*, 31(5-8), 171-179. [https://gema.com/images/Documents/JoG/Archive/1956-97/JoG2009\\_31\\_5-8.pdf](https://gema.com/images/Documents/JoG/Archive/1956-97/JoG2009_31_5-8.pdf)
- Chenevix, R. (1802). Analysis of corundum, and of some of the substances which accompany it. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 92, 327–338.
- Chen, S., Tan, H., Zhang, C., Teng, Y., & Zu, E. (2021). Study on gemological characteristics of blue sapphires from Baw-Mar mine, Mogok, Myanmar. *Crystals*, 11(11), 1275. <https://doi.org/10.3390/cryst11111275>
- CIBJO (2020). *Gemstone Blue Book*.
- CNMNC (2023). The New IMA List of Minerals – A Work in Progress – Updated: January 2023). International Mineralogical Association. <http://cnmnc.units.it/>
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). Corundum  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* (3.<sup>a</sup> ed., pp. 384–386). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- Dubinsky, E. v., Stone-Sundberg, J., & Emmett, J. L. (2020). A quantitative description of the causes of color in corundum. *Gems and Gemology*, 56(1).
- Duque S. (2018). Gemmologia, dossier de pràctiques. Escola de Gemmologia, Universitat de Barcelona, 1-49.
- Efimov A., Pogareva V., Shashkin A. (2003). Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 332(1-3), 93-114. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.020>
- Galopim De Carvalho, R. (2008, Outubro). Rubis preenchidos com vidro. *PORTUGAL GEMAS*, 5–5. [www.cibjo.org](http://www.cibjo.org)
- Galopim De Carvalho, R. (2009a, Julho). Fluorescência - Utilização em gemologia. *PORTUGAL GEMAS*, 6.
- Galopim De Carvalho, R. (2009b, Outubro). Inclusões - Importância em gemologia. *PORTUGAL GEMAS*, 5.
- García, J. J. G. de A. (1979, Dezembro). *Contribucion al Estudio de las Inclusiones*. 8–15.

- Giuliani, G., & Groat, L. A. (2019). Geology of corundum and emerald gem deposits: A review. *Gems and Gemology*, 55(4), 464–489. <https://doi.org/10.5741/GEMS.55.4.464>
- Giuliani, G., Ohnenstetter, D., Fallick, A. E., Groat, L., & Fagan, A. J. (2014). *The Geology and Genesis of Gem Corundum Deposits*.
- Greville, C. (1798). On the corundum stone from Asia. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 88, 403–448.
- Gübelin, E. J. (1983). *Internal World of Gemstones*. ABC Edition.
- Gübelin, E. J., & Schmetzner, K. (1982). Gemstones with Alexandrite Effect. *GEMS & GEMOLOGY*, 18(4).
- Hughes, R. W. (1990). *Corundum*. Butterworth-Heinemann.
- Jeršek, M., Jovanovski, G., Boev, B., & Makreski, P. (2021). Intriguing minerals: corundum in the world of rubies and sapphires with special attention to Macedonian rubies. *ChemTexts*, 7(3).
- Kane, R. E. (1982). The gemological properties of Chatham flux-grown synthetic orange sapphire and synthetic blue sapphire. *Gems and Gemology*, 18, 140-153.
- Karantoni, V., Karampelas, S., Voudouris, P., Melfos, V., Papadopoulou, L., Soldatos, T., & Mavrogonatos, C. (2021). Spectroscopy and Microscopy of Corundum from Primary Deposits Found in Greece. *Minerals*, 11(7), 750. <http://dx.doi.org/10.3390/min11070750>
- Klein, C. (2002). *Mineral Science* (22.<sup>a</sup> ed.). J. Wiley.
- Kostov, I., & Kostov, R. I. (1999). *Crystal habits of minerals*. Prof. Marin Drinov Academic Publishing House & Pensoft Publishers, Sofia.
- Krzemnicki, M. S. (2018). Trade alert: Artificial resin in rubies. *FACETTE*, 14–15.
- Kumar, A., Boerger, M. (2014). Identifying Natural Gems from Synthetic and Treated Counterparts Using the Agilent Cary 660. Agilent Technologies, 1-6. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-3976ENE.pdf>
- Leelawatanasuk, T., Atitchat, W., Pisutha-Arnond, V., Wattanakul, P., Ounorn, P., Manorotkul, W., & Hughes, R. W. (2013). Cobalt-doped glass-filled sapphires: An update. *The Australian Gemmologist*, 25(1), 14-20.
- Leelawatanasuk, T., Susawee, N., Promwongnan, S., & Atsawatanapirom, N. (2015). Green Lead-Glass-Filled Sapphires. *The Journal of Gemmology*, 34(5), 420–427.
- Matlins, A., & Bonanno, A. C. (2016). *Gem Identification Made Easy* (6.<sup>a</sup> ed.). GemStone Press.
- Matlins, A. L., & Bonanno, A. C. (1989). *Gem Identification Made Easy: A Hands-On Guide to More Confident Buying and Selling* (1.<sup>a</sup> ed.). Gemstone Pr.
- Mindat (2021, Fevereiro 8). Corundum. <https://www.mindat.org/photo-1156877.html>
- Monarumit, n., Lhuaamporn, T., Satitkune, S., Wongkokua, W. & Wathanakul, P. (2014). Applications of mid- and near infrared spectroscopy to indicate conditions of heat treatment in synthetic ruby samples. The 4th international gem and jewelry conference, thailand. [https://www.researchgate.net/publication/290403719\\_applications\\_of\\_mid\\_and\\_near\\_infrared\\_spectroscopy\\_to\\_indicate\\_conditions\\_of\\_heat\\_treatment\\_in\\_synthetic\\_ruby\\_samples](https://www.researchgate.net/publication/290403719_applications_of_mid_and_near_infrared_spectroscopy_to_indicate_conditions_of_heat_treatment_in_synthetic_ruby_samples)
- Nassau, K. (1968). On the cause of asterism in star corundum. *American Mineralogist*, 53(1–2), 300–305.
- Nassau, K. (1983). *The Physics and Chemistry of Color - The Fifteen Causes of Color*. John Wiley & Sons, Inc.

- Pardieu, V. (2010). *Lead glass filled star rubies reportedly from Madagascar. A preliminary examination and a comparison with star rubies from other deposits.* <https://www.researchgate.net/publication/264547975>
- Pellicer, M. A. (2000). *Las otras piedras preciosas* (1.<sup>a</sup> ed.).
- Phlayrahan, A., Monarumit, N., Boonmee, C., Satitkune, S., & Wathanakul, P. (2018). Fe oxidation state in heat-treated basaltic blue sapphire samples and its implication to the 3309 cm<sup>-1</sup>-series peaks in infrared absorption spectra. *Journal of Physics: Conference Series*, 1144(1), 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1144/1/012057>
- Read, P. G. (2005). GEMMOLOGY. Em *American Mineralogist* (3.<sup>a</sup> ed., Issues 11–12). Butterworth-Heinemann.
- Roselló, C. S. (2004). *Ficha técnica para la diferenciación de rubíes naturales, sintéticos y tratados mediante métodos gemológicos convencionales.*
- Saengbuanglam, S. & Bupparenoo, P. (2022). Star Sapphire Doublets. The Gem and Jewelry Institute of Thailand, 149-156. [https://www.git.or.th/eng/testing\\_center\\_en/lab\\_notes\\_en/lab\\_en/2022/03/article-02032022.pdf](https://www.git.or.th/eng/testing_center_en/lab_notes_en/lab_en/2022/03/article-02032022.pdf)
- Saeseaw, S., Kongsomart, B., Atikarnsakul, U., Khowpong, C., Verriest, W., & Soonthorntantikul, W. (2018). *Update on «low-temperature» heat treatment of Mozambican ruby: A focus on inclusions and FTIR spectroscopy.* <http://www.gia.edu>
- Schmetzer, K. (1986). *Natürliche und synthetische Rubine.* Schweizerbart'sche, E.
- Scholze, H. (1991). Nature and Structure of Glass. In: *Glass.* Springer, New York, NY. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9069-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9069-5_2)
- Serov, R. (2012, 12 12-12 16). FTIR spectroscopy of glass-filled rubies [Poster]. The 3rd International Gem and Jewelry Conference, Bangkok. <https://www.gem-center.ru/data/file/FTIR%20spectroscopy%20of%20glass-filled%20rubies%20-%20R%20Serov%20GIT2012.pdf>
- Smith, G. F. H. (1972). *Gemstones.* In F. C. Phillips( Ed.); 14.<sup>a</sup> ed. Chapman and Hall.
- Soonthorntantikul, W., Khowpong, C., Atikarnsakul, U., Saeseaw, S., Sangsawong, S., Verriest, W., & Palke, A. (2019). *Observations on the heat treatment of basalt-related blue sapphires.*
- Streeter, E. W. (1892). *Precious Stones and Gems: Their History, Sources and Characteristics* (5.<sup>a</sup> ed.). G. Bell & Sons.
- Strunz, H., & Nickel, E. (2001). *Strunz Mineralogical Tables* (9.<sup>a</sup> ed.). Schweizerbart.
- Sunagawa, I., Rgen Bernhardt, H.-J., & Schmetzer, K. (1999). Texture formation and element partitioning in trapiche ruby. *I. Sunagawa) Journal of Crystal Growth*, 206, 322–330.
- Tagore, S. M. (1879). *A Treatise on Gems.* Sourindro Mohun Tagore.
- The Gemology Project.* (2009). *Microscope.* <http://gemologyproject.com/wiki/index.php?title=Microscope>
- Volynets, F. K., Sidorova, E. A., & Stsepuro, N. A. (1972). OH groups in corundum crystals grown with the Verneille technique. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 17(6), 1088-1091.
- Yu, J., He, X., & Lu, Z. (2019). Cause analysis of chatoyancy of sapphires from Shandong, China. *RSC advances*, 9(42), 24420-24427. doi:10.1039/c9ra03585k