

Tratamento térmico do coríndon da Região de Barra Velha, SC

Heat treatment of Corundum from Barra Velha Region, SC

Guilherme Villani¹, Lauren Duarte¹, Maria de Fátima Aparecida Saraiva Bitencourt¹,
Rommulo Conceição¹ & Natália Wouters¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Geociências, Porto Alegre, Brasil. E-mail: guilherme.mendes@anm.gov.br; lauren.duarte@ufrgs.br; fatimab@ufrgs.br; rommulo.conceicao@ufrgs.br; nataliaswouters@gmail.com.

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

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

Abstract: Ruby is the variety of corundum with the highest commercial value due to its intense red color caused by the presence of chromium in its chemical composition. The most valuable rubies are pure red, without secondary shades of pink or orange. Due to the rarity of high-quality gemstones, the gem industry has developed various treatment techniques to enhance the appearance and quality of gems, making them more attractive and valuable. Gem treatments are essential to provide quality gems to a broader market. Controlled heating of gems improves the color and transparency of various gem minerals, including ruby, sapphire, and topaz. This form of treatment is widely accepted in the international market. Since discovering the factors that cause color change in minerals, technological advancements have enhanced treatment methods to adhere to certain conditions to make the results increasingly predictable and stable. Originating from the Barra Velha deposits in Santa Catarina, Brazil, these rubies are characterized as low-quality stones. This study aimed to evaluate whether heat treatment of this material could offer the potential for these gems to be included in the national context of producing quality rubies. The treatment was performed on 10 ruby samples in an electric furnace at temperatures of up to 1600°C with controlled heating, cooling rates, and atmosphere to create a unique set of parameters for all treated samples and achieve stable conditions for the creation of crystal defects, oxygen diffusion in the crystal structure, and changes in charge compensation. In addition to conventional thermal treatment, flux healing was performed on two samples, which changed the color and improved the crystals' transparency. The change in color and improvement in the gemological quality of the crystals is visually identified by changes in light absorption patterns quantified through spectrophotometer analysis.

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

1. Introdução

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

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

A cor é a característica mais importante das gemas (Schumann, 2013). Nas gemas coradas a cor é fator de maior influência em sua valoração, representando cerca de 50%

do seu valor. A cor é de tamanha importância que define a nota inicial da gema, que pode ser premiada ou prejudicada de acordo com outros fatores como pureza e lapidação (IBGM, 2009).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Área de Estudo

2.1 Contexto Geológico

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

O coríndon gemológico é raro pois necessita da existência de diversas condições como (i) um ambiente que possa disponibilizar alumínio, ou a circulação de um fluido

metassomático contendo alumínio; (ii) um fluido parental emitido, seja da rocha hospedeira ou através da circulação de fluidos exóticos de média a alta temperatura; (iii) espaço suficiente para o crescimento do cristal; (iv) incorporação de elementos traços, especialmente cromo, vanádio e ferro do fluido parental à cela unitária do mineral e (v) ausência de deformação cristalina interna durante ou após o crescimento do cristal (Giuliani *et al.*, 2020).

Dotado de uma das províncias gemológicas mais importantes do mundo (Svisero & Franco, 1991), o Brasil é um dos países com maior variedade de gemas, ficando em 12º lugar no ranking dos exportadores de pedras coradas nos anos de 2014 e 2015 (IBGM, 2018). Porém, o rubi, uma das pedras mais valiosas e cobiçadas no mundo, é produzido principalmente na Ásia e no leste africano, sendo os principais depósitos localizados em Mianmar, Tailândia e Vietnã.

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

Recentemente o território baiano foi foco de estudos acerca do potencial econômico do coríndon da região. Em 2012, a Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (Sá, 2012) com o objetivo de integrar o conhecimento gemológico do estado da Bahia realizou estudo de mineralizações de coríndon no território baiano. Em 2021 Correa (2021) avaliou a gemologia, geologia e potencial socioeconômico do coríndon da Bahia. No Rio de Janeiro, recentemente conduziu-se investigação de proveniência de safiras da Serra da Mantiqueira (Duarte *et al.*, 2020).

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

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

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

Em Lajedinho, no sul da Bahia, o coríndon é encontrado em depósitos sedimentares recentes associados a gnaisses de fácies granulito. Na região central do estado, em Catingal, o mineral ocorre como porfiroblastos em paragnaisses de fácies granulito e protólito pelítico (Liccardo *et al.*, 2006). A paragênese mineral é composta de coríndon,

álcali-feldspato, plagioclásio, biotita e sillimanita. Essa é uma das poucas ocorrências em que o coríndon é encontrado em rocha inalterada, sendo, a outra, a do Rio do Peixe (sul de Tocantins), onde cristais de coríndon centimétricos são encontrados em pegmatitos associados a complexos alcalinos (biotita-nefelina sienito e diorito).

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

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

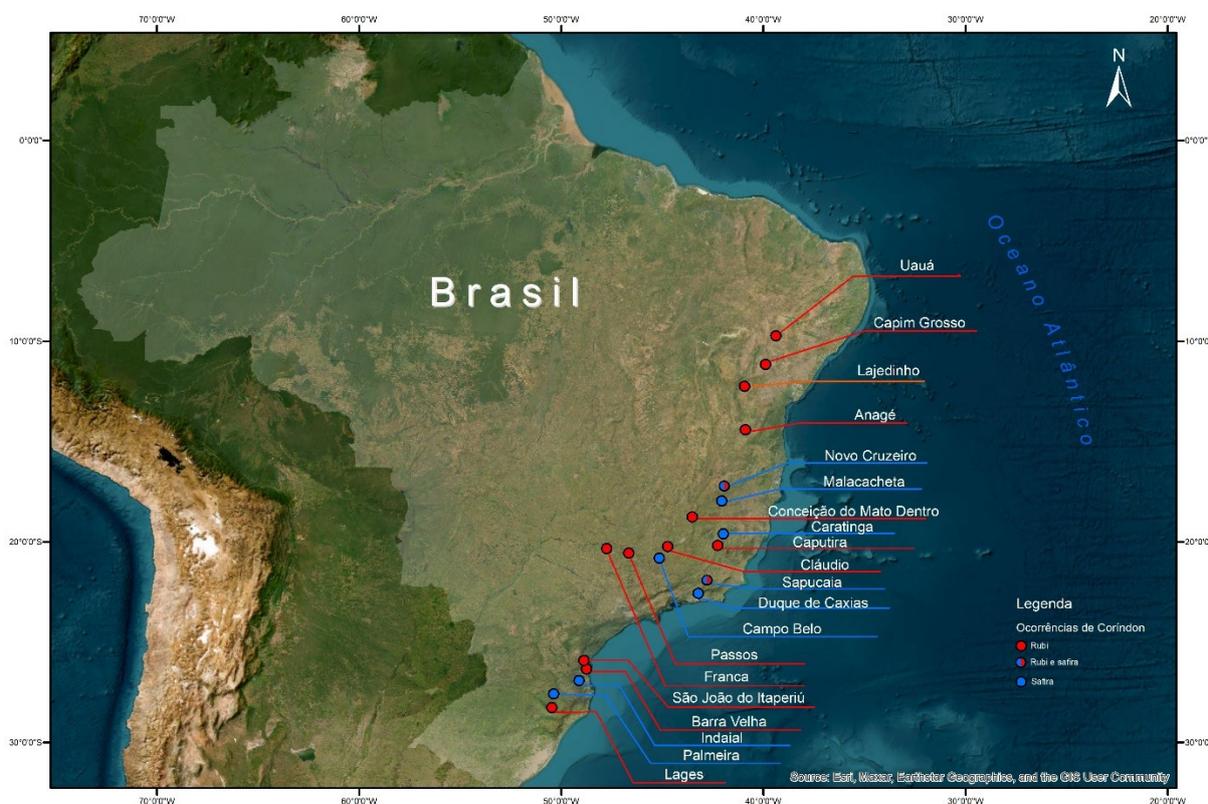


Figura 1. Ocorrências de Coríndon no Brasil. Fonte: o autor.

Figure 1. Corundum occurrences in Brazil. Source: the author.

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

Cordani & Iyer (1979) concluiu que a região de Barra Velha permaneceu estável durante o Ciclo Brasileiro, sendo afetada por metamorfismo de fácies granulito ao final do

Arqueano e de fácies anfibolito durante o Transamazônico. Os efeitos termo-tectônicos advindos deste domínio se manifestaram por meio de reativações localizadas em zonas de falhas e bordas, culminando em uma granitogênese tardi-pós-orogênica a anorogênica. Conseqüentemente, diversos corpos graníticos foram gerados na região.

Os depósitos sedimentares cenozoicos regionais são uma característica marcante da região, sobrepondo-se às rochas do Complexo Granulítico. Esses depósitos podem ser classificados como de encosta (colúvio-aluvionares) e fluviais. Os depósitos fluviais e aluviais atuais são predominantemente constituídos por sedimentos de granulometrias variadas, que vão desde argilas até grânulos, por seixos e calhaus. Esses depósitos são encontrados nos vales e planícies de inundação de diversos rios da região. As rampas coluviais, por sua vez, são constituídas de sedimentos detríticos grosseiros e mal selecionados, formando-se ao longo das baixas vertentes e ocorrendo regionalmente de maneira expressiva. Nesses compartimentos, destaca-se a acumulação de depósitos de coríndon, que ocorrem onde o gradiente diminui no limite do terreno acidentado (Chodur *et al.*, 1993, Chodur *et al.*, 2021). A Figura 2 destaca os principais locais de ocorrência de coríndon em Santa Catarina bem como áreas de pesquisa desse mineral.

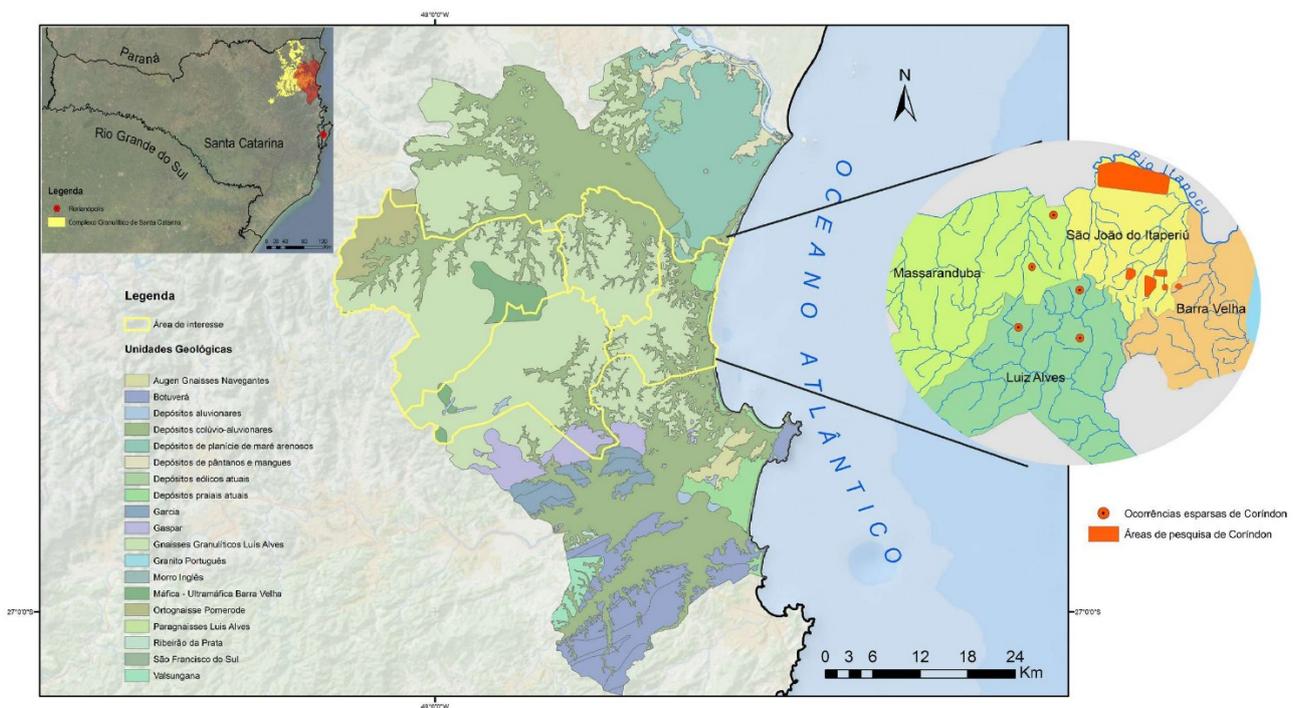


Figura 2. Mapa geológico de Santa Catarina, destacando os principais pontos de ocorrência de coríndon nos municípios de Barra Velha, São João do Itaperiú, Massaranduba e Luiz Alves. Fonte: o autor.

Figure 2. The geological map of Santa Catarina highlights the main corundum occurrences in the municipalities of Barra Velha, São João do Itaperiú, Massaranduba, and Luiz Alves. Source: the author.

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

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

2.2 Geologia e gênese do depósito de Barra Velha

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

Os depósitos sedimentares portadores de coríndon da região de Barra Velha estão associados ao Complexo Granulítico de Santa Catarina, e constituem-se basicamente de rampas coluviais, aluviões, coluviões e terraços aluviais (Chodur, 1997). As rochas primárias fontes do coríndon nunca foram encontradas na região, porém considera-se que o coríndon tenha se formado nos depósitos metamórficos no terreno onde estão inseridos (Chodur *et al.*, 2021).

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

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

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

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

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

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

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

2.3 Coríndon

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

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

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

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

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

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

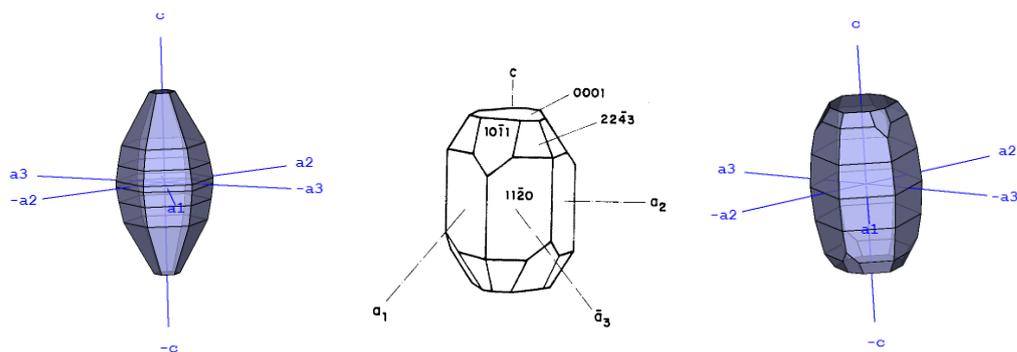


Figura 3. Cristais modelo exibindo formas cristalográficas comuns no coríndon. Fonte: Mindat, Chodur (1997).

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

3. Materiais e Métodos

3.1 Aquisição do material

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

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

3.2 Etapa pré-tratamento

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

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

3.2.1 Microscopia óptica

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

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

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

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

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

3.2.3 Espectrofotômetro

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

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

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

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

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

3.3 Tratamento térmico

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

3.4 Flux Healing

Para o tratamento térmico *flux healing* as amostras foram envoltas em uma pasta composta por mistura de bórax e água deionizada e levadas ao forno, obedecendo os mesmos parâmetros das amostras tratadas pelo método anterior. O tratamento com bórax

foi experimental devido a possibilidade de oxidação do forno, dessa forma apenas duas amostras foram tratadas utilizando este método.

3.5 Etapa pós-tratamento

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

4. Resultados

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

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

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

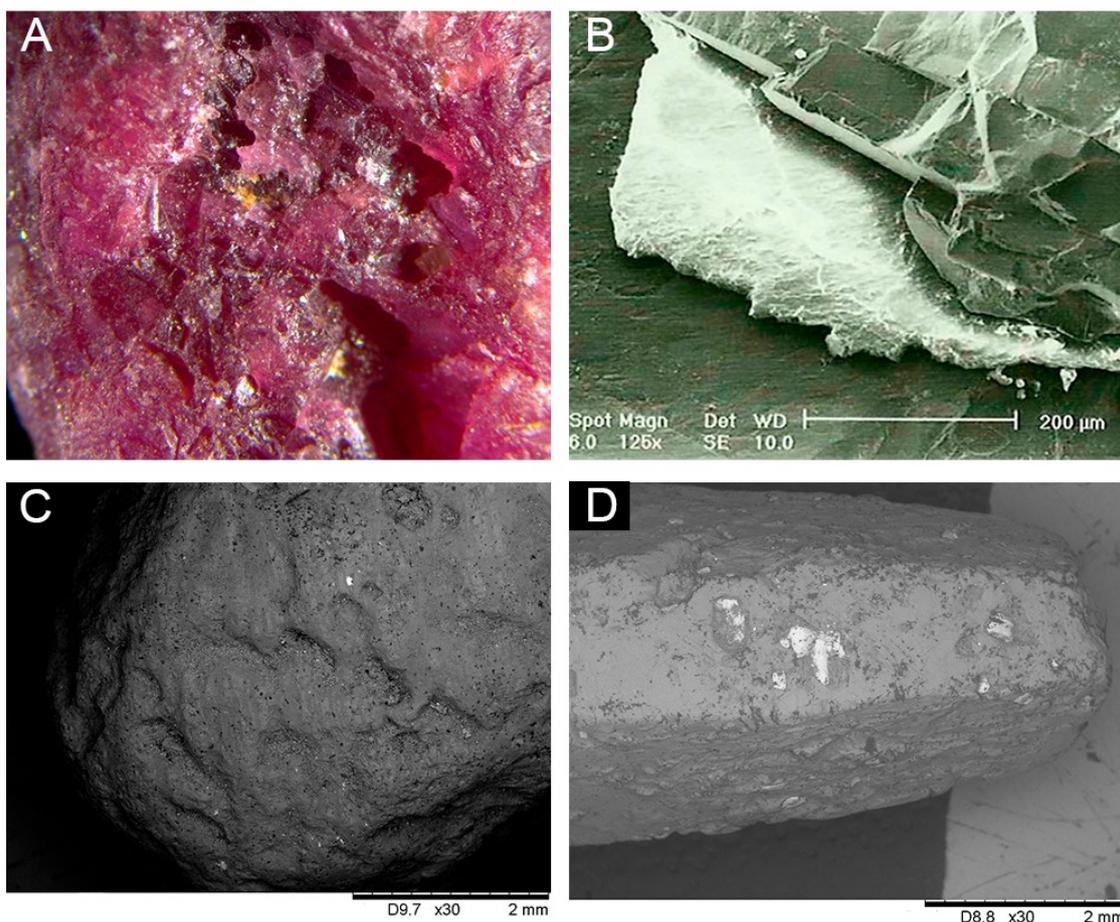


Figura 4. Superfície rugosa do coríndon de Barra Velha, com presença de canais circulares observado através de microscópio óptico (A) e imagem eletrônica (C e D). Presença de diásporo ao longo de plano de geminação no coríndon (B). Fonte: (A, C, D) – o Autor, (B) – Chodur et al. (2021).

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

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

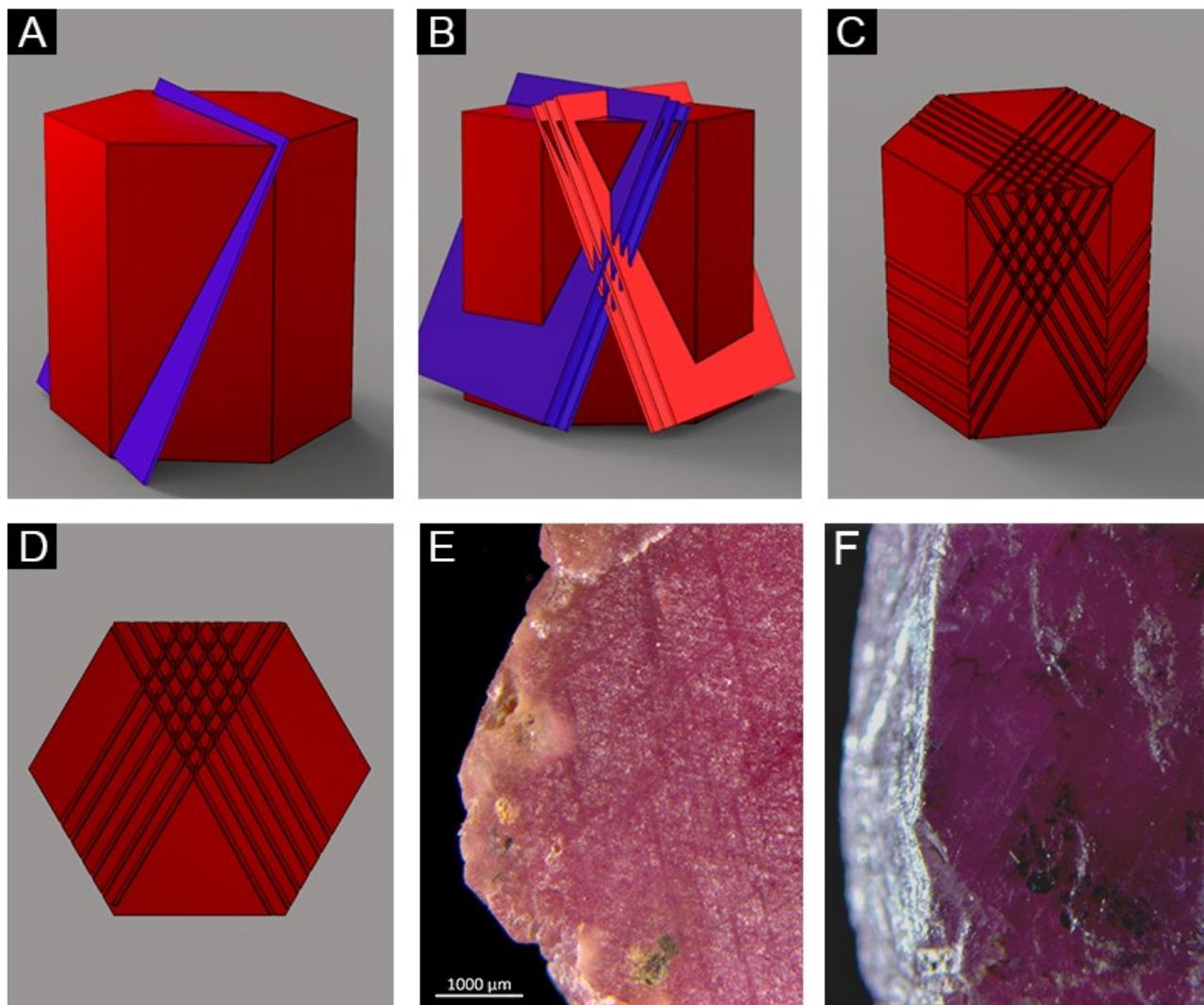


Figura 5. Geminação e partição nos cristais de coríndon de Barra Velha. A) representação do plano de geminação em uma face do cristal; B) representação da intercessão dos planos de geminação; C) Projeção dos planos de geminação nas faces do cristal, gerando geminação polissintética; D) Representação de geminação romboédrica (polissintética) vista perpendicularmente ao eixo cristalográfico "c" do cristal; E) Imagem de lupa binocular evidenciando geminação romboédrica na face basal de um cristal de coríndon; F) geminação romboédrica em face lateral do prisma hexagonal de um cristal de coríndon.

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

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

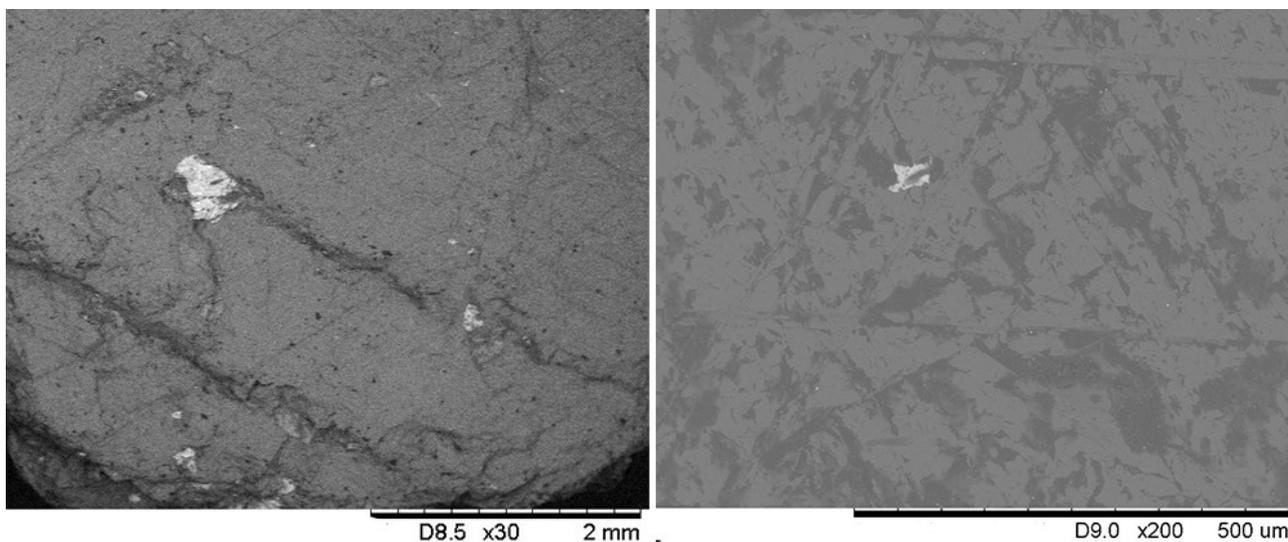


Figura 6. Imagem eletrônica da superfície dos cristais de coríndon de Barra Velha evidenciando planos de geminação romboédrica.

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

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

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

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

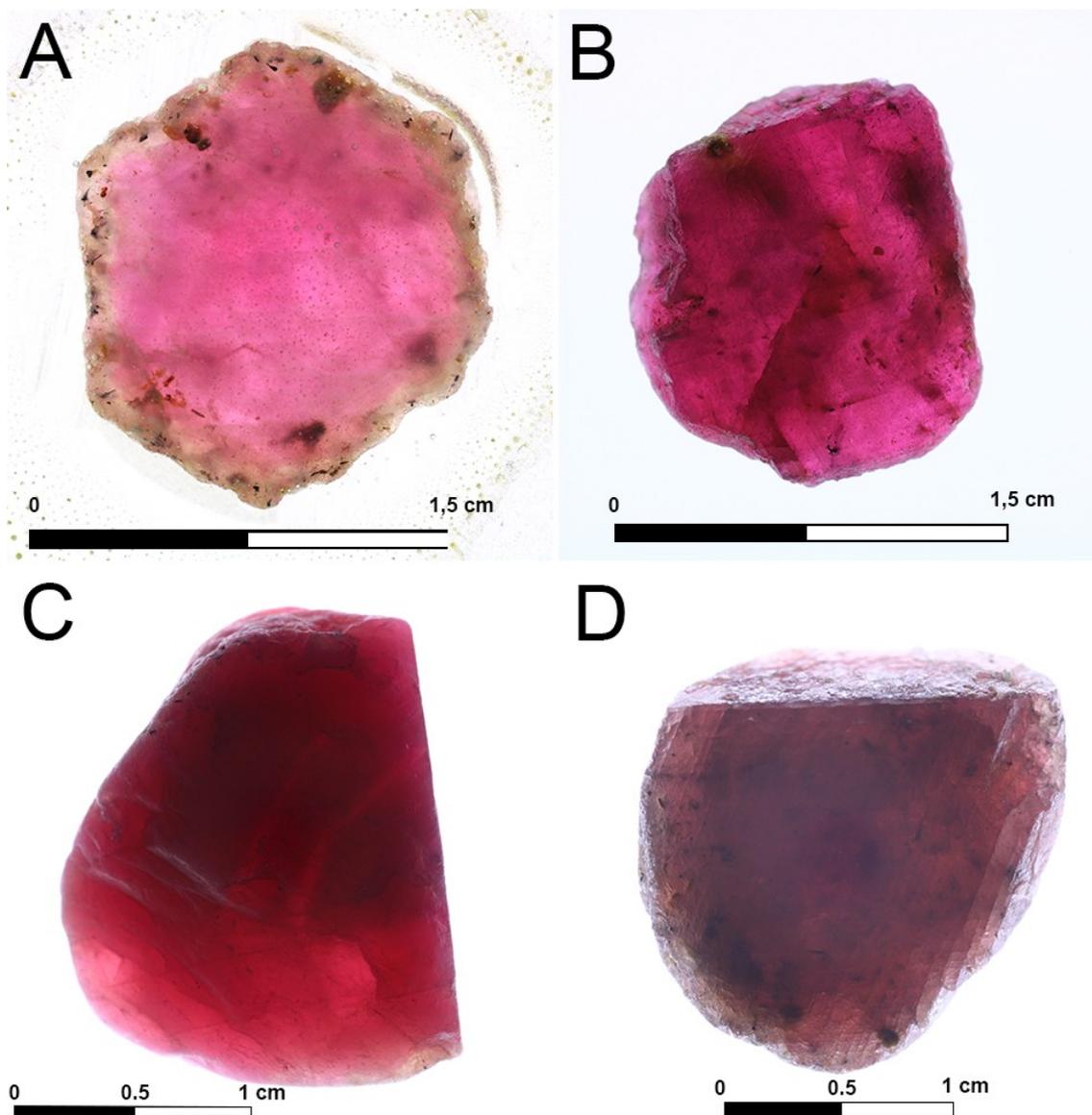


Figura 7. Faixa de transparência das amostras de rubi observadas em luz transmitida (A) Lâmina da amostra de coríndon cortada perpendicularmente ao eixo c, mesmo em espessura diminuída a amostra exibe caráter translúcido devido a inúmeras inclusões. (B) Amostra de coríndon com inúmeras inclusões minerais, fraturas internas e planos de partição pronunciados. (C e D) Amostra observada contra luz incidente em diferentes direções, exibindo feições de zonação de cor e planos de partição.

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

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

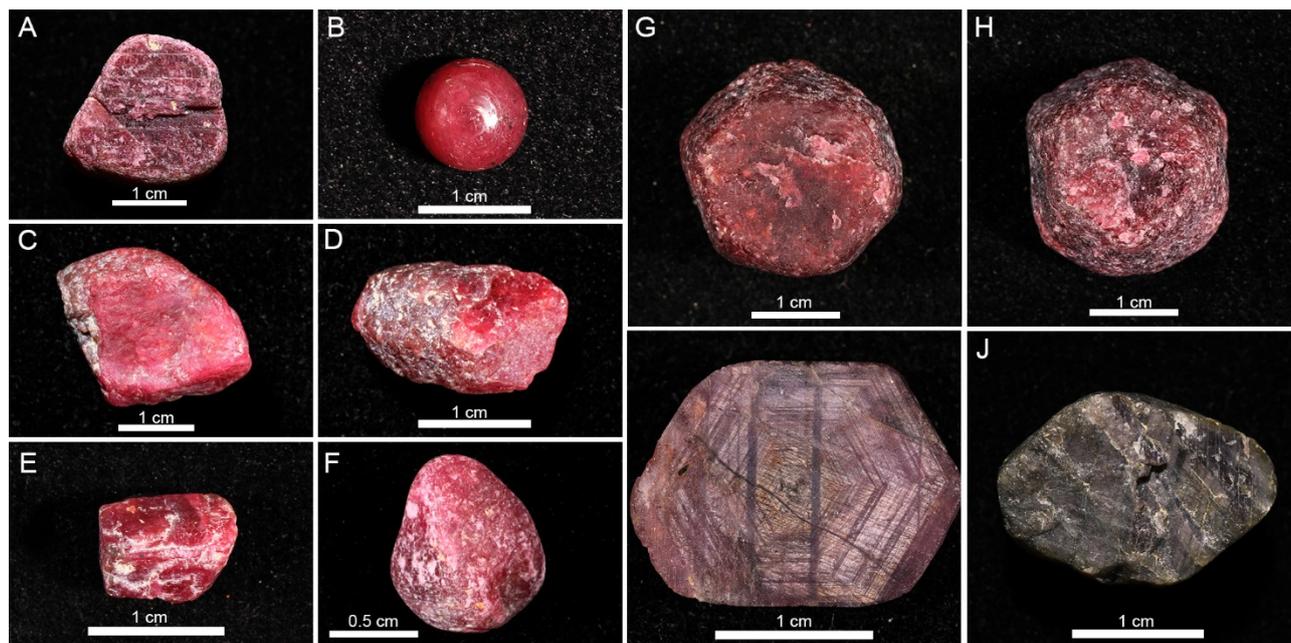


Figura 8. Variação de cor das amostras de coríndon selecionadas para o tratamento térmico.

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

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

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

Tabela 1. parâmetros colorimétricos das amostras sob iluminante D65.

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

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

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

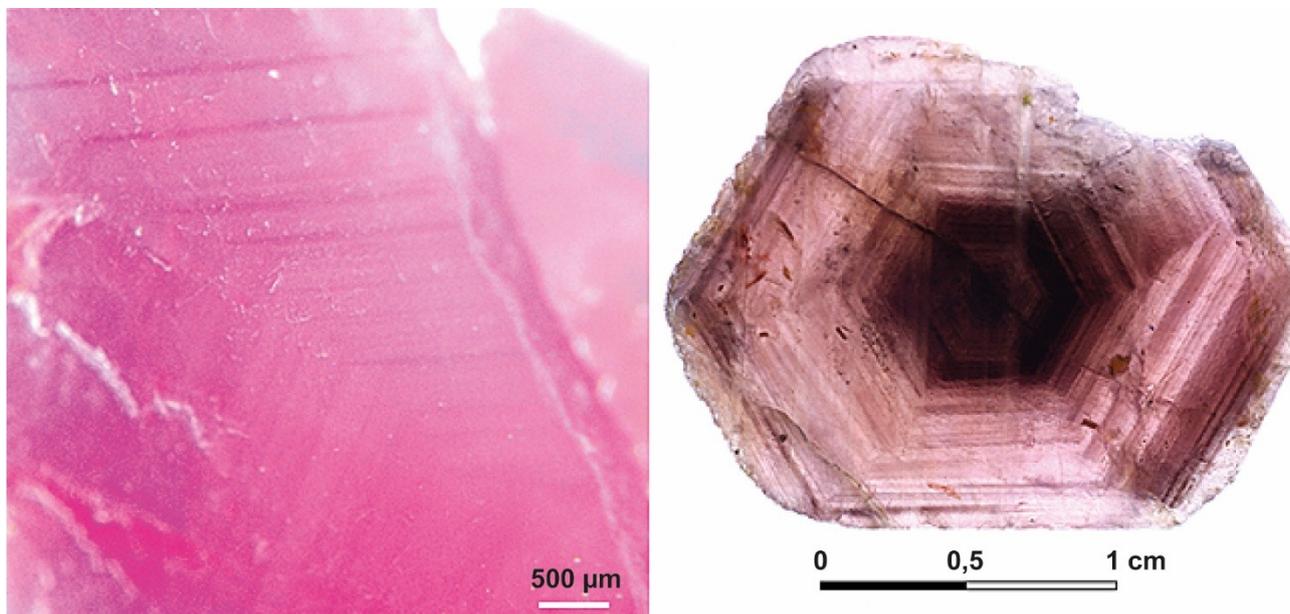


Figura 9. Zonação de cor nas amostras de coríndon.

Figure 9. Color zoning in corundum samples.

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

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

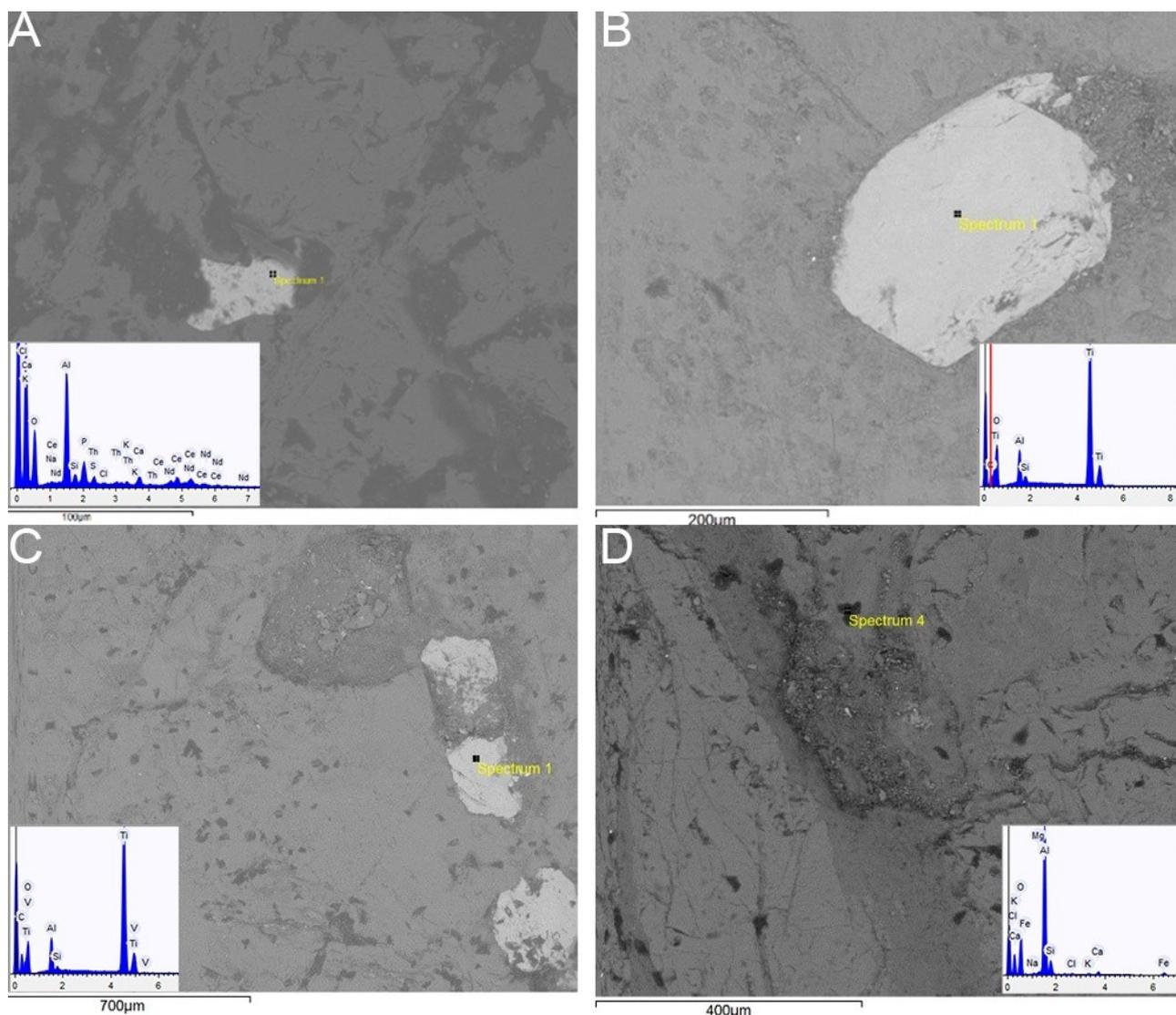


Figura 10. Imagem eletrônica e espectro EDS (energia dispersiva) de inclusões encontradas nas amostras de coríndon. A) inclusão de monazita B) e C) inclusões de rutilo e D) inclusão de clorita.

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

4.1 Etapa pós-tratamento

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

4.1.2 Avaliação visual dos aspectos gemológicos

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

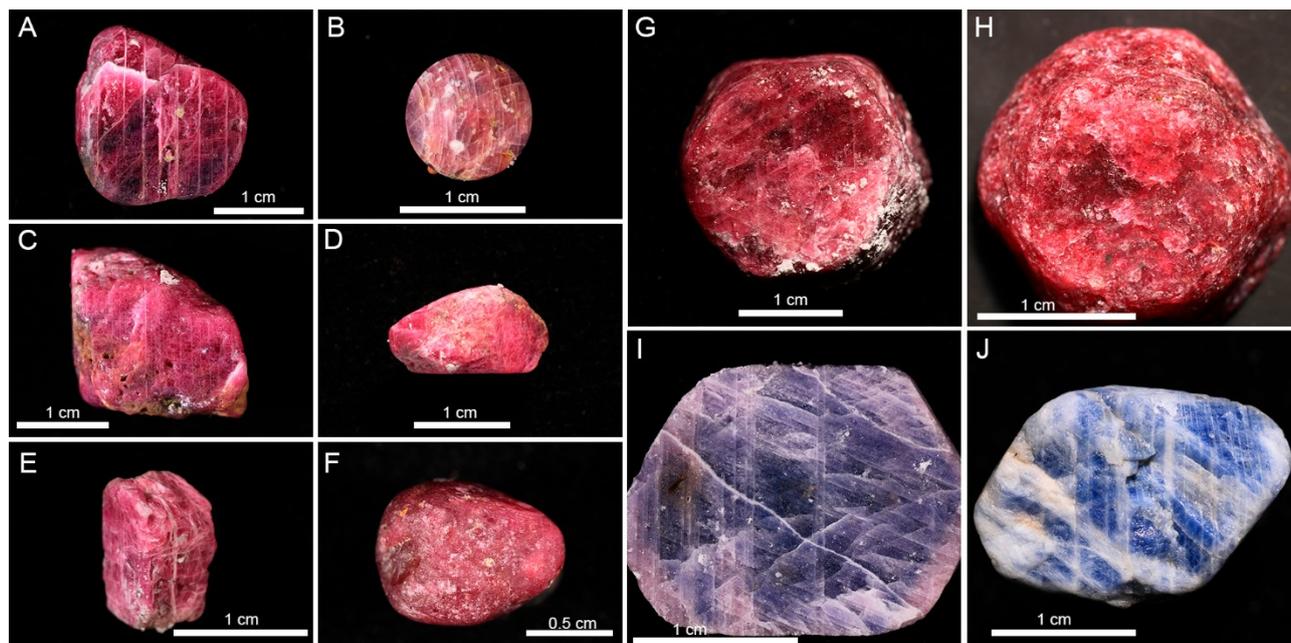


Figura 11. Amostras de coríndon submetidas ao tratamento térmico. (A) amostra C01; (B) amostra C04; (C) amostra C05; (D) amostra C06; (E) amostra C07; (F) amostra C08; (G) amostra C02; (H) amostra C03; (I) amostra C09 e (J) amostra C10. As amostras C08 e C03 (F e H respectivamente) foram submetidas ao tratamento térmico *flux healing*.

Figure 11. Corundum samples subjected to heat treatment. (A) sample C01; (B) sample C04; (C) sample C05; (D) sample C06; (E) sample C07; (F) sample C08; (G) sample C02; (H) sample C03; (I) sample C09; and (J) sample C10. Samples C08 and C03 (F and H respectively) underwent *flux healing* heat treatment.

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

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

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

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

5. Discussão

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

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

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

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

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

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

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

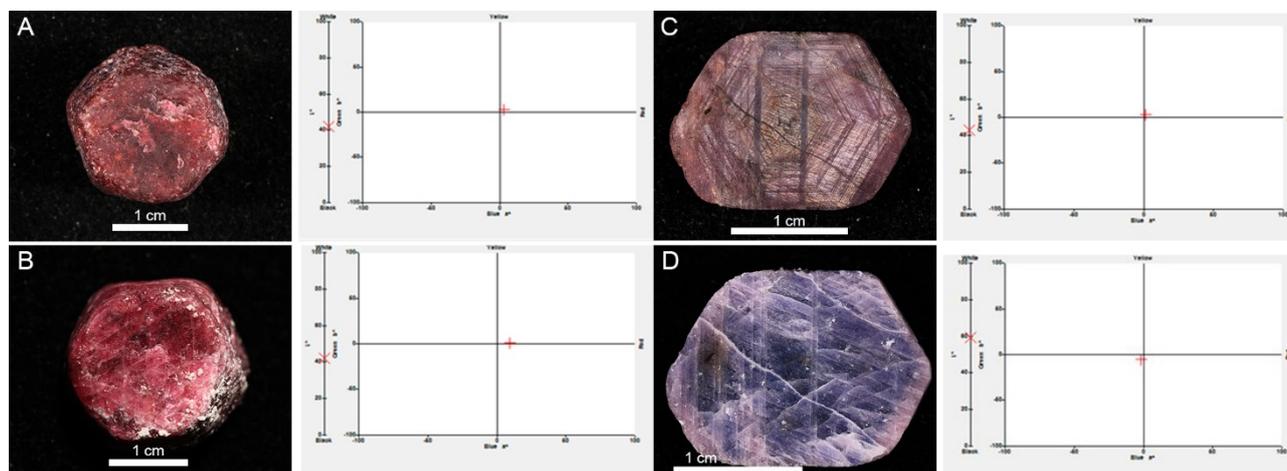


Figura 12. Parâmetros colorimétricos das amostras C02 e C09 antes (A) e após o tratamento térmico (B). O quantitativo da mudança de cor pode ser observado nos gráficos pelo deslocamento da cruz nos eixos cartesianos. A amostra C09 (A e B) apresentou deslocamento significativo em direção ao eixo vermelho, enquanto a amostra C10 apresentou maior deslocamento no eixo y, em direção ao azul.

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

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

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

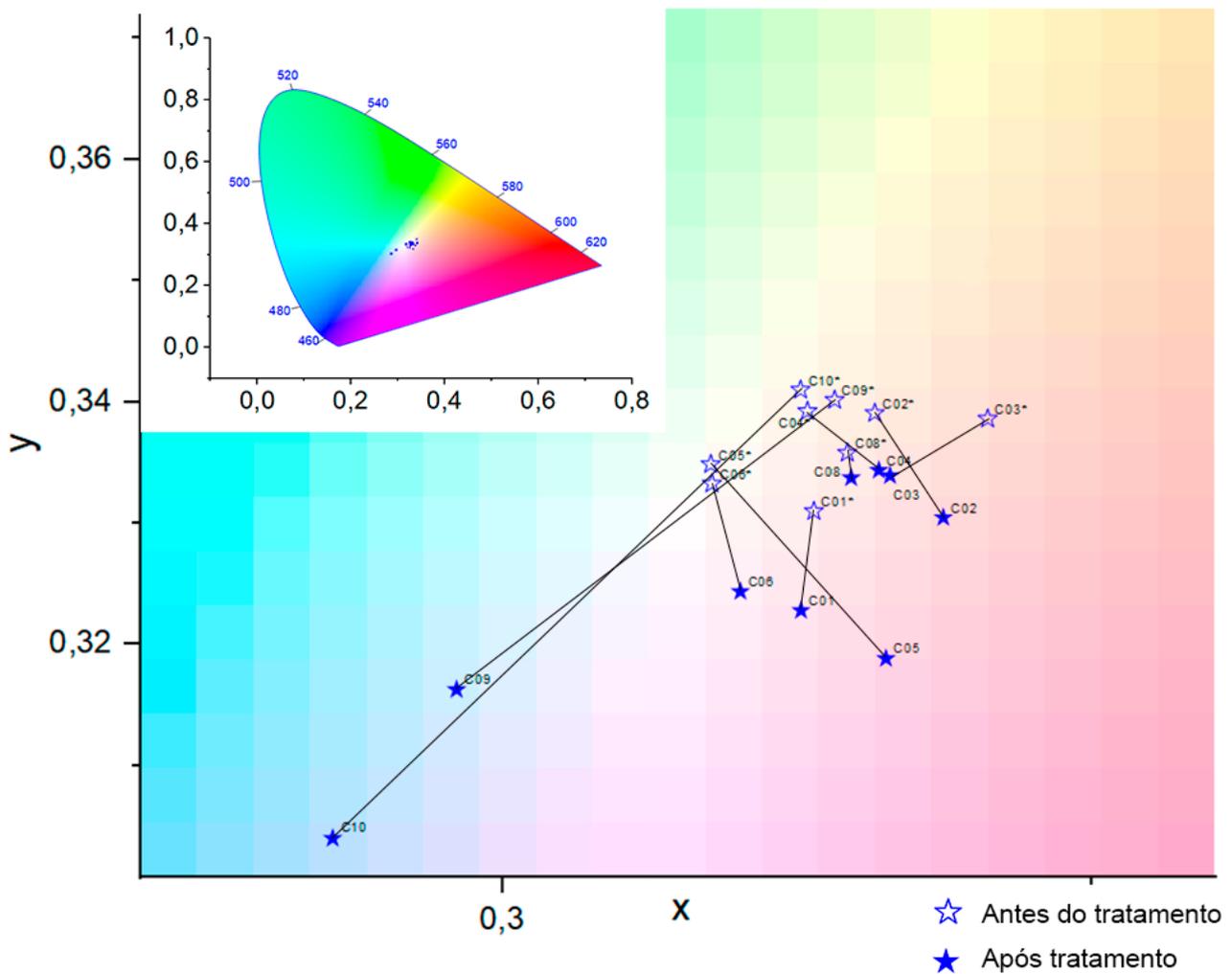


Figura 13. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 exibindo padrão de cores das amostras antes e após o tratamento térmico.

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

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

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

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

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

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

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

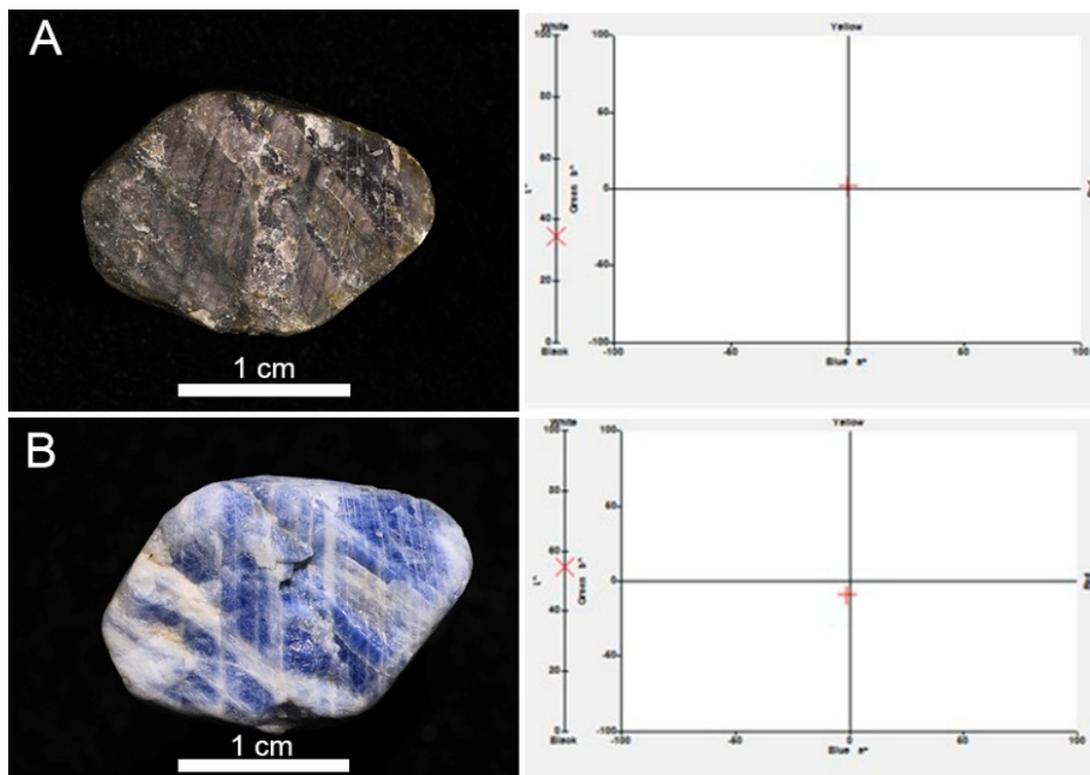


Figura 14. Parâmetros colorimétricos da amostra C10 antes (A) e após o tratamento térmico (B). Nota-se a produção do matiz azul, clareamento do tom da amostra e remoção do efeito de seda causado por inclusões de agulhas de rutilo no cristal. A dissolução das agulhas de rutilo é diretamente ligada à disponibilização de titânio na estrutura cristalina e formação do par cromóforo $Fe^{2+}-Ti^{4+}$, responsável pela produção da cor azul no coríndon.

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

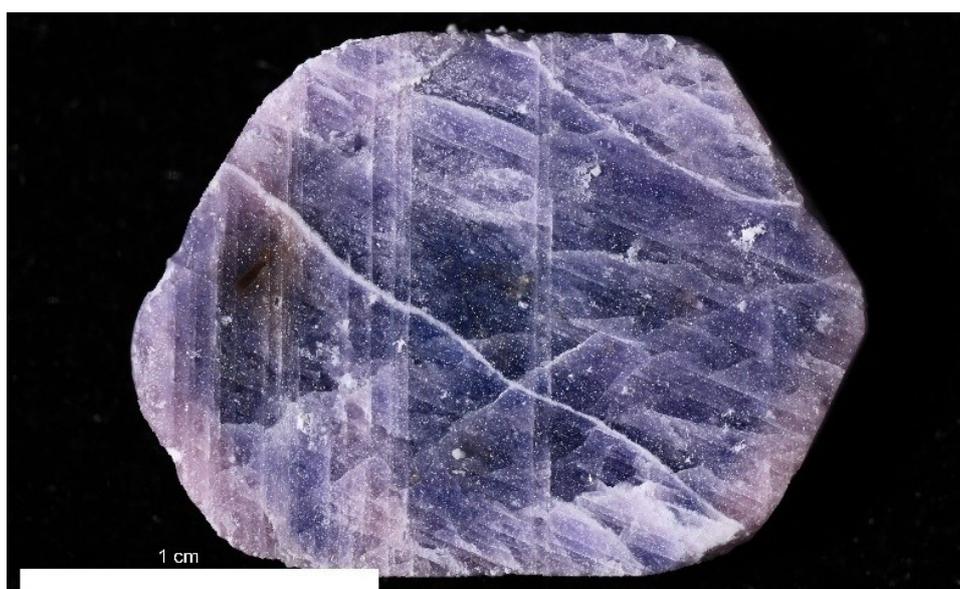


Figura 15. Amostra C09 intensamente fraturada após o tratamento térmico.

Figure 15. Sample C09 heavily fractured after heat treatment.

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

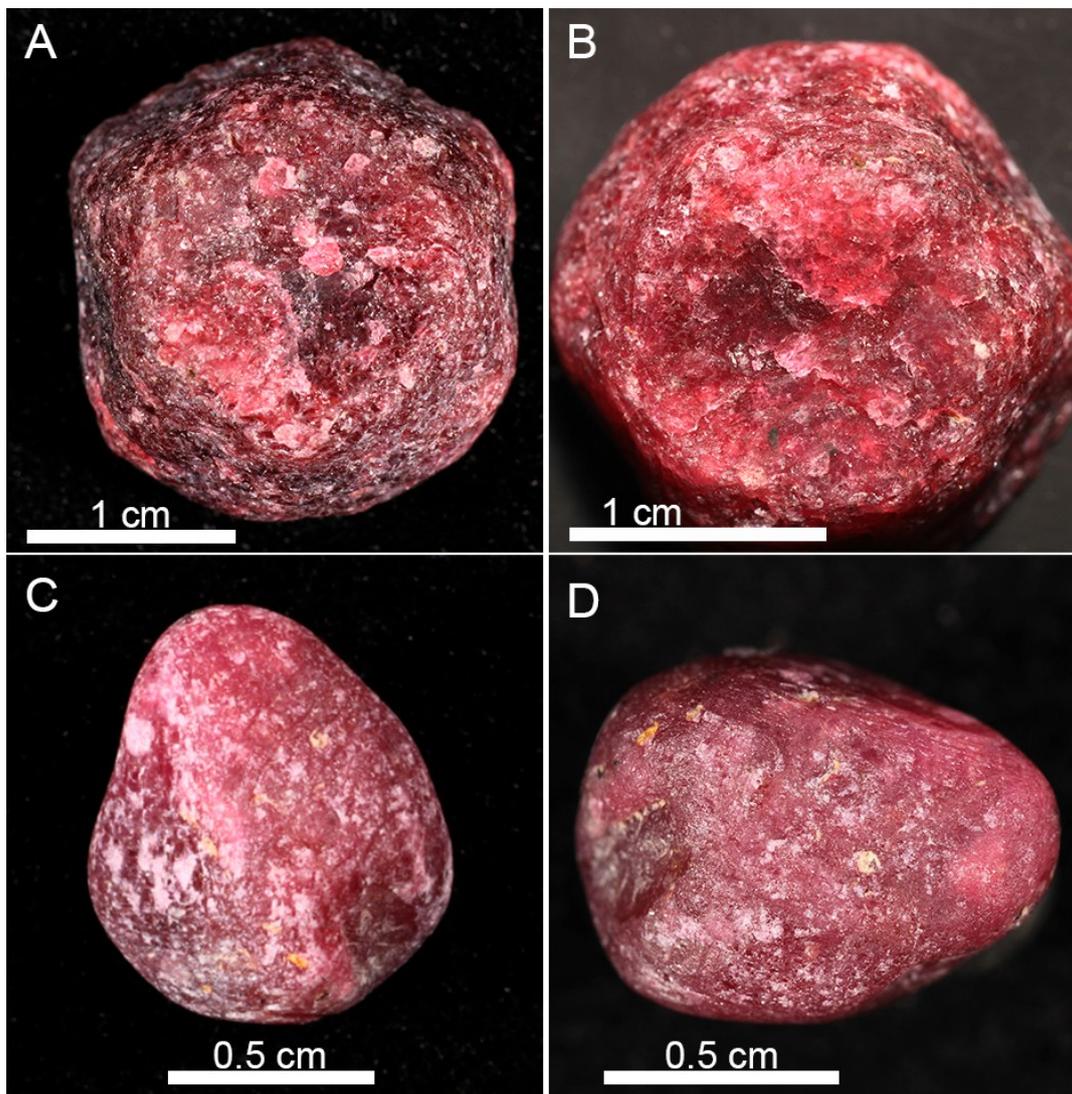


Figura 16. Registro fotográfico antes e após o tratamento das amostras C03 (A) e C08 (B) pelo método *flux healing*. Nota-se evidente melhoramento de cor com o preenchimento das fraturas pelo *flux*.

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

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

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

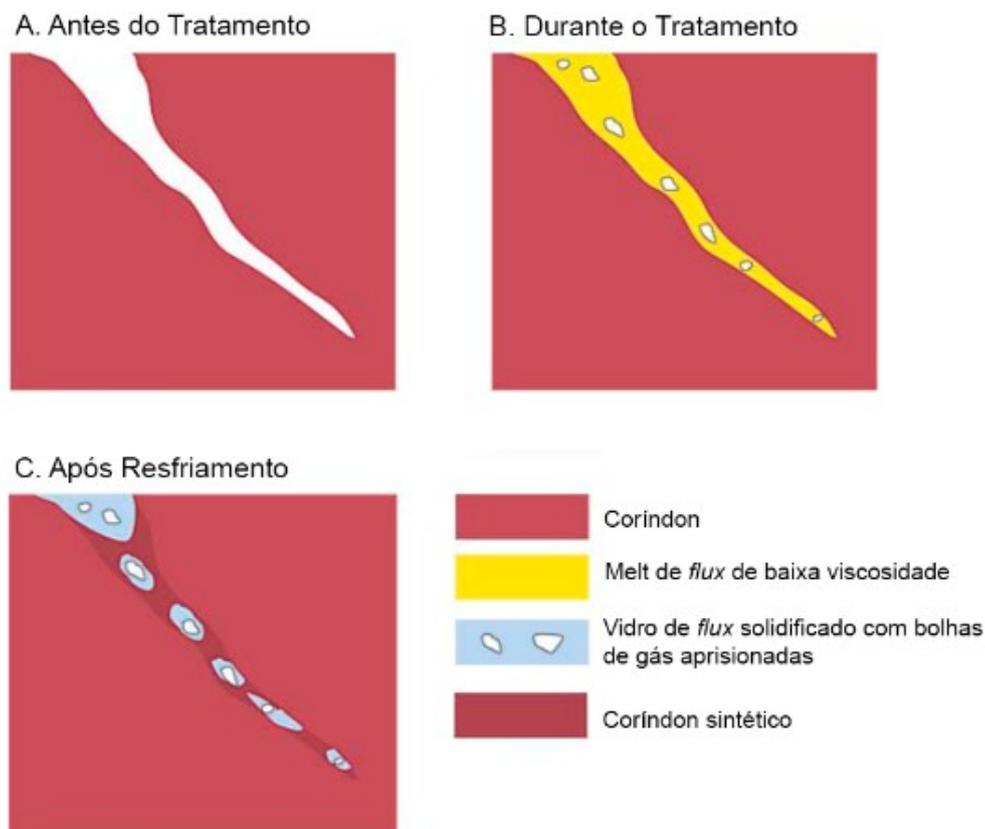


Figura 17. Processo de *flux healing* nas amostras de coríndon. (A) etapa antes do tratamento mostrando fratura que atinge a superfície. (B) Durante o tratamento, o flux percola a fratura e dissolve as paredes da fratura. (C) Durante o resfriamento o coríndon dissolvido se recristaliza na fratura em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

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

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

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

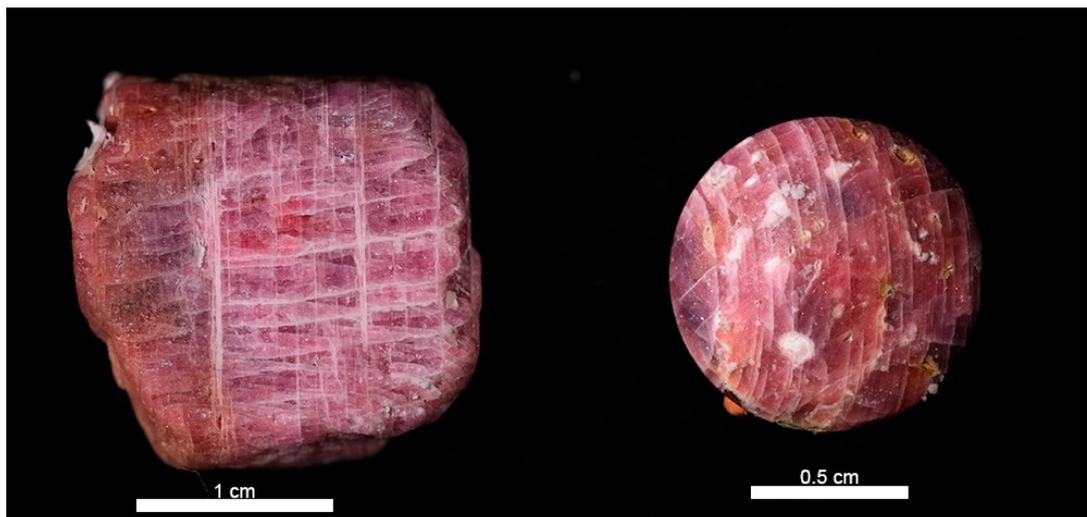


Figura 18. Faixas esbranquiçadas e opacas nos planos de geminação polissintética dos cristais tratados devido a mudanças texturais nas inclusões de diásporo alojadas na partição dos cristais. Os cristais exibem também tons amarronzados e amarelados, principalmente ao longo de fraturas, possivelmente frutos da oxidação de Fe^{2+} , difundido na superfície do cristal, cristalizados na forma de óxidos.

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

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

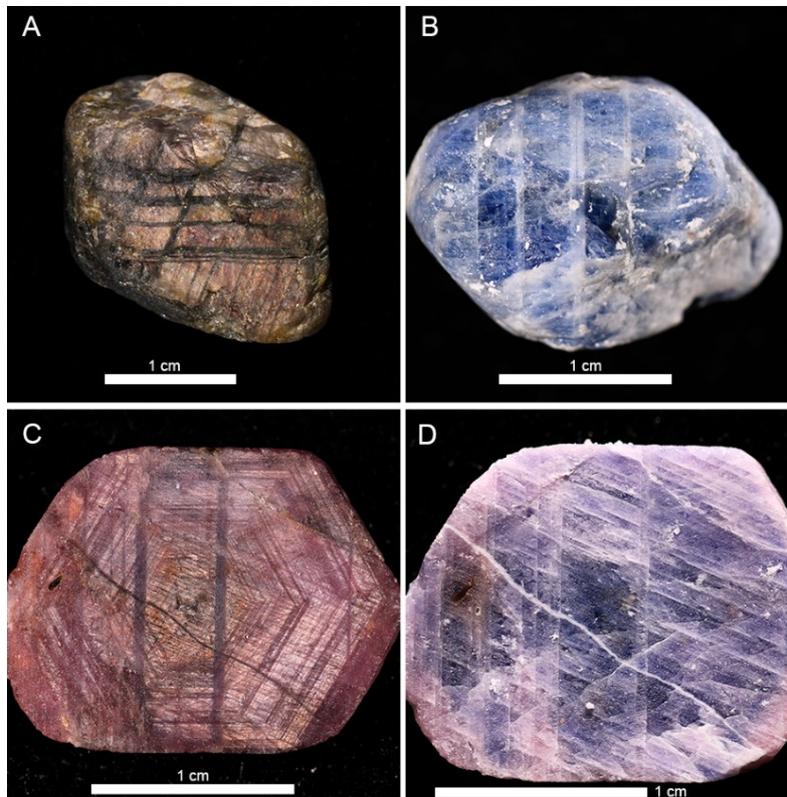


Figura 19. Remoção do efeito de seda e zonagem nas amostras C10 (A e B) e C09 (C e D) após o tratamento térmico.

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

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

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

6. Conclusão

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

Contribuições dos Autores: As seguintes menções devem ser usadas "Concepção, Guilherme Villani. e Lauren Duarte.; metodologia, Guilherme Villani e Natália Wouters; software, Guilherme Villani e Natália Wouters; validação, Lauren Duarte, Maria Bitencourt e Rommulo Conceição.; análise formal, Lauren Duarte.; pesquisa, Guilherme Villani e Lauren Duarte.; preparação de dados, Guilherme Villani e Natália Wouters; escrita do artigo, Guilherme Villani; revisão, Lauren Duarte.; supervisão, Rommulo Conceição. Todos os autores leram e concordaram com a versão publicada do manuscrito".

Conflito de Interesse: Os autores declaram não haver conflito de interesse.

Referências

- Achiwawanich, S., Brack, N., James, B.D. & Liesegang, J. 2006. Surface analysis of heat-treated Mong Hsu rubies. *Applied Surface Science*, 252(24): 8646-8650. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.037>
- Bridges, C.R. 1982. Gemstones of East Africa. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL GEMOLOGICAL SYMPOSIUM. D.M. Eash, p. 263-275.
- Chodur, N.L. 1997. *Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina*. São Paulo, 210p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Chodur, N.L., Giannini, P.C.F., Kogut, J.S. & Bartosiewicz, A. 1993. Sedimentologia dos depósitos rudáceos com coríndon em aluviões quaternários da bacia de drenagem do Rio Itapocu, SC. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1993, Curitiba. p93.
- Chodur, N.L., Liccardo, A., Duarte, L.C., Juchem, P.L. & Villani, G.T. 2021. Coríndon em Santa Catarina: Geologia e Gemologia. In: Jelinek, A.R., Sommer, C.A. (Ed.). *Contribuições à geologia do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. Porto Alegre, Compasso Lugar Cultura, pp. 439-453. <http://hdl.handle.net/10183/221966>
- Cordani, U.G. & Iyer, S.S. 1979. Geochronological investigations on the precambrian granulitic terrain of Brazil. *Precambrian Research*, 9(3/4): 255-274. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(79\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0301-9268(79)90006-8)
- Correa, M. 2021. *Mineralogia, gemologia e potencial socioeconômico dos coríndons da Bahia*. Porto Alegre, 125 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Duarte, A.C., Salomão, M.S. & Bertolino, L.C. 2020. Safira na Serra da Mantiqueira, Sul do estado do Rio de Janeiro: Estudos de proveniência com uso de análise mineralógica e química mineral. *Revista Geociências*, 39(4): 939-952.
- 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): 2-28. <https://doi.org/10.5741/GEMS.56.1.2>
- Emmett, J.L., Scarratt, K., McClure, S.F., Moses, T. Douthit, T.R., Hughes, R., Novak, S., Shingley, J.E., Wang, W., Bordelon, O. & Kane, R.E. 2003. Berryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems and Gemology*, 39(2): 84-135.

- Emmett, J.L., Stone-Sundberg, J., Guan, Y. & Sun, Z. 2017. The role of silicon in corundum color. *Gems and Gemology*, 53(1): 42-47. <https://doi.org/10.5741/GEMS.53.1.42>
- Giuliani, G., Ohnensteetter, D., Fallick, A.E., Groat, L. & Fagan, J. 2014. The Geology and Genesis of Gem Corundum Deposits. In: Groat, L. (Ed.). *The geology of gem deposits*. Vancouver, Mineralogical association of Canada, pp. 29-112. <https://doi.org/10.3749/9780921294696.ch02>
- Giuliani, G., Groat, L.A., Fallick, A.E., Pignatelli, I. & Pardieu, V. 2020. Ruby deposits: a review and geological classification. *Minerals*, 10(7): 597. <https://doi.org/10.3390/min10070597>
- Hartmann, L.A., Silva, L.C. & Orlandi Filho, V. 1979. O complexo granulítico de Santa Catarina: Descrição e implicações genéticas. *Acta Geológica Leopoldensia*, 3(6): 93-112.
- Hughes, R.W. 1990. *Corundum*. London, Butterworth-Hernemman Ltd, 314p.
- Hughes, R.W., Manorotkul, W. & Hughes, E.B. 2017. *Ruby and sapphire: a collector's guide*. Bangkok, GIT, 384p.
- IBGM. Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. 2009. *Boletim referencial de preços de diamantes e gemas de cor*. 6ª. ed., Brasília, IBGM, 203p.
- IBGM. Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. 2018. *O setor em grandes números 2015*. São Paulo, IBGM, 22p.
- Jordt-Evangelista, H. & Liccardo, A. 2002. Gênese de coríndon em terrenos metamórficos de alto grau, Região de Catilgal, BA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41, 2002, João Pessoa, Anais, p.
- Klein, C. 2001. *Manual of Mineral Science*, 22nd Edition (Manual of Mineralogy). New York, John Wiley & Sons, 641p.
- Korzhinskii, D.S. 1964. An outline of metasomatic processes. *International Geology Review*, 6(10): 713-1734.. <https://doi.org/10.1080/00206816409474035>
- Liccardo, A. 1999. *Safiras de Indaíá, MG - Mineralogia, Geologia e Gemologia*. Ouro Preto, 126p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Liccardo, A. 2003. *Coríndon no Brasil: ocorrências, mineralogia e gênese*. Ouro Preto, 174p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Liccardo, A. & Addad, J.E. 2001. As safiras nos depósitos de diamante aluvionar da região do Rio Coxim, Mato Grosso do Sul, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 31: 635-638. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2001314635638>
- Liccardo, A. & Jordt-Evangelista, H. 2000. Ocorrências de coríndon na porção leste de Minas Gerais. *Geonomos*, 8(1): 39-45. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v8i1.146>
- Liccardo, A., Jordt-Evangelista, H. & Oliveira, E.F. 2006. Coríndon no Brasil: Química, inclusões, espectroscopia e aspectos genéticos. *Revista Brasileira de Geociências*, 36: 157-166. <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/8379>
- Mansoor, M., Mansoor, M., Mansoor, M., Themelis, T., Şahin, F. 2021. Sintered transparent polycrystalline ceramics: the next generation of fillers for clarity enhancement in corundum. *Synthesis and Sintering*, 1: 183-188. <https://doi.org/10.53063/synsint.2021.1342>
- Nassau, K. 1976. *The origins of color in minerals and gems*. *Gems and Gemology*, 12: 354-361.
- Nassau, K. 1981. *Heat treating ruby and sapphire: technical aspects*. *Gems and Gemology*, 17: 121-131.
- Nassau, K. 1984. *Gemstone Enhancement*. London, Butterwoths, 221p. <https://doi.org/10.1604/9780750617970>
- Nassau, K. 2001. *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*. New York, John Wiley & Sons, 454p. <https://doi.org/10.1002/col.5080120105>
- Sá, J.H.S. 2012. *Coríndon na Bahia*, Séries Arquivos Abertos, vol. 38, CPRM
- Schumann, W. 2013. *Gemstones of the World*. New York, Sterling Publishing Company, Inc, 319p.
- Silva, L.C. & Dias, A.A. 1981. Os segmentos mediano e setentrional do Escudo Catarinense: Organização e evolução tectônica. *Acta Geológica Leopoldensia*, 5(11): 121-140.

Svisero, D. & Franco, R.R. 1991. *Provincia gemológica brasileira*. DNPM, 9-16.

Winotai, P. & Wichan, T. 2000. Heat treatments of Tanzania Ruby as monitored by ESR spectroscopy. *International Journal of Modern Physics*, 14(16): 1693-1700. <https://doi.org/10.1142/S0217979200001576>