

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

ANDRÉ JAQUES BATISTA

**CARACTERIZAÇÃO E MICROENCRIPTAÇÃO EM DIAMANTE, RUBI E SAFIRA  
COM LASER DE FEMTOSEGUNDOS**

Recife

2018

ANDRÉ.JAQUES. BATISTA

**CARACTERIZAÇÃO E MICROENCRIPÇÃO EM DIAMANTE, RUBI E SAFIRA  
COM LASER DE FEMTOSEGUNDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral

Área de Concentração: Minerais Industriais.

**Orientador(a):** Profa. Dra. Lucila Ester Prado Borges.

**Coorientador:** Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes.

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

B333c Batista, André Jaques.  
Caracterização e microcriptação em diamante, rubi e safira com laser de femtosegundos. / André Jaques Batista, 2018.  
112 folhas, Il. e Tabs.

Orientador (a): Profa. Dra. Lucila Ester Prado Borges.  
Coorientador (a): Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, 2018.  
Inclui Referências.

1. Engenharia de Minas. 2. Certificação gemológica. 3. Inscrição de QR code. 4. Análise de proveniência. 5. Microinscrição. I. Borges, Lucila Ester Prado. (Orientadora). II. Gomes, Anderson Stevens Leônidas (Coorientador). III. Título.

UFPE

623.26CDD (22. ed.)

BCTG/2019-109

ANDRÉ JAQUES BATISTA

**CARACTERIZAÇÃO E MICROENCRIPÇÃO EM DIAMANTE, RUBI E SAFIRA  
COM LASER DE FEMTOSEGUNDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de Concentração: Minerais Industriais

Aprovada em: 15 de agosto de 2018.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Profª. Dra. Lucila Ester Prado Borges  
**Orientadora - (UFPE)**

---

Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor  
**Examinador Interno - (UFPE)**

---

Profª. Dra. Sandra de Brito Barreto  
**Examinadora Interno - (UFPE)**

---

Prof. Dr. Leonardo de Souza Menezes  
**Examinador Externo - (UFPE)**

Aos meus pais, por cada vírgula na minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A presente dissertação de mestrado não poderia ser realizada sem toda a base, das maneiras mais distintas possíveis e de várias pessoas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Mestrado, que possibilita, não só a mim, mas a diversas pessoas de cursarem uma pós-graduação.

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, professora Lucila Ester e professor Anderson Gomes que confiaram em mim desde o começo e, mesmo parecendo uma ideia maluca, permaneceram do meu lado me apoiando em todas as etapas deste trabalho.

Aos meus pais e meu irmão, que sempre me apoiaram da forma que podiam e possibilitaram eu estar aqui. Meu pai por passar horas corrigindo meus textos. Minha mãe pelas diversas orações para que eu obtenha sucesso. Aos três por me apoiarem sempre que eu precisei buscar um curso de aperfeiçoamento fora, para adquirir mais experiências nesta área da Gemologia.

Agradecer a Pilar Gregory Vianna, Henrique Bucker Ribeiro e Christiano Jose Santiago de Matos, da Mackgraph, Universidade Presbiteriana Mackenzie, pelo auxílio no trabalho com a realização e parte das interpretações da espectroscopia Raman e da microscopia eletrônica de varredura.

À minha namorada, Anna Cecília que aguenta minhas chatices há 8 anos e que eu amo tanto, e, claro, à minha sogra Edna, que me tem com muito carinho.

Gostaria de agradecer aos meus amigos e familiares por todo o apoio e principalmente a Filipe e Angélica, por me escolherem como padrinho de sua filha Maria Alice.

A todo o pessoal do Departamento de Física da UFPE, que foram sempre prestativos e me ajudaram no decorrer do trabalho. Ao Anderson Gomes, Edilson Lucena Falcão Filho, Felipe Elan Barbosa e Silva e a Melissa Esther Maldonado Cantillo que me auxiliaram no laboratório de fotônica.

Gostaria de agradecer a todos do Departamento de Gemologia da UFES que me receberam com muito carinho e que muitos levarei a amizade para o resto da vida. À professora Daniela Teixeira Carvalho de Newman que possibilitou essa extensão.

A Adelino e Sumáia, joalheiros que me apoiaram e amigades que tive o prazer de construir durante o mestrado.

E a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a produção deste trabalho e não foram mencionados.

## RESUMO

O trabalho consiste em duas etapas: a primeira, em condensação e atualização da literatura para a caracterização e certificação de pedras preciosas com ênfase em diamante, rubi e safira, além de análise prática com desenvolvimento de um certificado respeitando as normas nacionais e internacionais; a segunda, no desenvolvimento de uma técnica inédita para o armazenamento da certificação nas pedras preciosas. Essa técnica consiste em uma microinscrição utilizando um laser de femtossegundo para marcar as pedras preciosas caracterizadas, “desenhando” um QR Code sobre elas, composto por um conjunto de 25x25 micropontos por irradiação com laser de femtossegundo em dois diamantes, um rubi e uma safira. O trabalho prova a viabilidade de usar a tecnologia de inscrição a laser ultrarrápido para fabricar micropontos com grande qualidade em superfícies de pedras preciosas, o que oferece um grande potencial na indústria de joias para certificações gemológicas microencriptadas. Foram utilizados também um microscópio eletrônico de varredura e um espectrômetro Raman para descrever e compreender melhor cada parte do processo.

Palavras-chave: Certificação gemológica. Inscrição de QR code. Análise de proveniência. Microinscrição.

## **ABSTRACT**

The work consists of two stages: the first one of condensation and updating of the literature for the characterization and certification of precious stones with emphasis on diamond, ruby and sapphire, as well as a practical analysis, with the development of a certificate respecting national and international standards; in a second stage, the work presents the development of an unprecedented technique for the storage of certification in precious stones. This technique consists of a micro-inscription using a femtosecond laser to mark the gems characterized, "drawing" a QR Code on them, composed by a set of 25x25 micro-points by irradiation with femtosecond laser in two diamonds, a ruby and a sapphire. This work proves the feasibility of using ultra-fast laser inscription technology to fabricate high-quality micro-points on gemstone surfaces, which offers great potential in the jewelry industry for micro-encoded gemstone certifications. A scanning electron microscope (SEM) and a Raman spectrometer were also used to better described and understand each part of the process.

**Keywords:** Gemological certification. QR Code inscription. Provenance analysis. Micro-inscription.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> –	Estruturas cristalinas de alguns alótropos do carbono, onde <b>a)</b> , <b>b)</b> e <b>c)</b> são naturais. <b>a)</b> Diamante; <b>b)</b> Grafite; <b>c)</b> Lonsdaleíta; <b>d)</b> , <b>e)</b> e <b>f)</b> Fullerenos; <b>g)</b> Carbono amorfo e <b>h)</b> Nanotubo de carbono. ....	20
<b>Figura 2</b> –	Esquema da ocupação de átomos na estrutura cristalina dos diamantes devido aos defeitos cristalquímicos existentes.....	21
<b>Figura 3</b> –	Classificação de diamante baseado na presença de átomos de nitrogênio e boro na rede cristalina em representação 2D.....	23
<b>Figura 4</b> –	<b>a)</b> Diagrama das concentrações de ferro em ppm pela relação das concentrações de gálio e magnésio para amostras de safiras distinguindo origens magmáticas e metamórficas. Modificado de Sutherland <i>et al</i> (2009). <b>b)</b> Diagrama ternário das concentrações em safira, em porcentagem para os elementos envolvidos, de ferro, magnésio (multiplicado por 100) e titânio (multiplicado por 10) distinguindo origens magmáticas e metamórficas.....	28
<b>Figura 5</b> –	Demonstração de um QR Code. ....	29
<b>Figura 6</b> –	<b>a)</b> Estruturação de um QR Code. <b>b)</b> Distribuição das informações nas áreas necessárias e padrões de mascaramento. <b>c)</b> Distribuição dos módulos e ordem de leitura ao longo do código.....	30
<b>Figura 7</b> –	QR Codes em situações adversas, mas ainda funcionais devido à taxa de correção de erros. <b>a)</b> QR Code personalizado, feito para este trabalho com link para <a href="http://www.gemroyalty.com">www.gemroyalty.com</a> . <b>b)</b> QR Code da <b>figura 5</b> funcional, apesar de danificado.....	32
<b>Figura 8</b> –	Esquema demonstrando a interação de um feixe do laser com a matéria, sendo este pulso focado com uma lente objetiva.....	35
<b>Figura 9</b> –	Escala de tempo para as típicas interações de pulsos de laser curto e ultracurto com materiais transparentes.....	36
<b>Figura 10</b> –	Esquema dos processos responsáveis pela ruptura induzida pelo laser de femtossegundo. <b>a)</b> Ablação por Ionização de Multicanal. <b>b)</b> Ablação por ionização avalanche.....	37
<b>Figura 11</b> –	Esquema representando o Algoritmo de Contagem de Caixa Deslizante, com a correlação na figura <b>d)</b> à caixa deslizante demonstrando os campos de pixels pretos e brancos e a correlação com o <b>r</b> padrão. É exibido também um gráfico de $\ln \lambda(\mathbf{r})$ por $\ln \mathbf{r}$ correlaciona assim o aumento e diminuição dos valores das lacunaridades à variação da textura das imagens.....	39
<b>Figura 12</b> –	Amostras utilizadas na primeira fase do estudo. <b>A)</b> Lâmina delgada de vidro. <b>B)</b> Ametrino.....	40
<b>Figura 13</b> –	Amostras gemológicas estudadas. onde: <b>1)</b> Fotos retiradas com as gemas com mesa para cima e com um pouco menos de intensidade de	

	luz. <b>2)</b> Foto retirada com as gemas com a culaça/ponta e pavilhão para cima e com um pouco mais de intensidade na iluminação. <b>a)</b> Amostra de safira rosa. Escala de 9mm <b>b)</b> Amostra de rubi. Escala de 8mm. <b>c)</b> Amostra de diamante 01. Escala de 8mm. <b>d)</b> Amostra de diamante 02. Escala de 4 mm.....	41
<b>Figura 14 -</b>	Equipamentos utilizados na identificação gemológica.....	43
<b>Figura 15 -</b>	Equipamentos utilizados na qualificação gemológica. <b>A)</b> Lupa triplet. <b>B)</b> Paquímetro.....	44
<b>Figura 16 -</b>	QR Code com personalização de pontos, utilizado na microcriptação dos certificados.....	45
<b>Figura 17 -</b>	Design e estruturação dos equipamentos utilizados no desenvolver da inscrição. O medidor de potência pode entrar e sair do sistema na posição demonstrada na figura. Um outro medidor de potência encontra-se dentro do Laser Ti:Safira e pode ser acompanhado pelo software do mesmo.....	46
<b>Figura 18 -</b>	Foto do posicionamento da amostra no design desenvolvido. Está representado em <b>marrom</b> , o motor de movimentação nos eixos X, Y e Z; em <b>amarelo</b> o microscópio acoplado; em <b>vermelho</b> a amostra de rubi e em <b>azul</b> , o caminho por onde vem o feixe do laser, a objetiva ligada a um miniestágio motorizado e parte do sistema de interferometria.....	47
<b>Figura 19 -</b>	Foto da mesa óptica apresentando o detector do medidor de potência dentro do sistema. Em vermelho, ilustrando o feixe de laser. <b>01</b> É a saída do feixe do laser do sistema Libra; <b>02</b> lente divisora de feixe (beam splitter); <b>03</b> são as duas lentes de refração para reposicionar o laser; <b>04</b> é a placa de meia onda, para controlar a potência final; <b>05</b> polarizador linear; <b>06</b> detector do medidor de potência; <b>07</b> é o laser de diodo usado na interferometria; <b>08</b> lente refletora utilizada na interferometria; <b>09</b> bloqueado (shutter); <b>10</b> íris utilizada para auxiliar no alinhamento do feixe; <b>11</b> miniestação motorizada com objetiva. A partir da íris, o caminho do feixe e os equipamentos estão ilustrados na figura 17.....	48
<b>Figura 20 -</b>	Método de interferometria para averiguar e calibrar a face da amostra, deixando-a perpendicular ao laser. Linha vermelha indica o laser que vem da fonte, a linha rosa indica a primeira reflexão e refração do laser no interferômetro, a linha marrom indica o laser refletido da amostra e refletindo (de sentido inverso da rosa) no interferômetro. <b>A)</b> Foto do alinhamento utilizado. <b>B)</b> Esquema de referência.....	48
<b>Figura 21 -</b>	Esquema demonstrando as diversas zonas e estruturas geradas na interação do feixe do laser com o material processado. Em vermelho estão sinalizadas as análises realizadas para a medição da qualidade de ablação.....	51
<b>Figura 22 -</b>	Esquema ilustrativo dos possíveis coeficientes de interação ponto a ponto, presentes em um QR Code.....	52
<b>Figura 23 -</b>	Microscópio Petrográfico Olympus BX51.....	53

<b>Figura 24</b> –	Ablações em lâmina delgada, mostrando a metodologia utilizada para a avaliação por meio de microscopia petrográfica. Utilizado a <b>lente 01</b> e o <b>tempo de exposição</b> de cinco segundo para todos os sets. <b>A)</b> Set com potência do laser de 120mW e profundidade relativa de foco de 50µm. <b>B)</b> Set com potência do laser de 210mW e profundidade relativa de foco de 50µm. <b>C)</b> Set com potência do laser de 210mW e profundidade relativa de foco de 250µm. <b>D)</b> Set com potência do laser de 210mW e profundidade relativa de foco de 150µm. Em azul, A forma, tamanho e grau de arredondamento da área de fusão. Em Laranja a forma, tamanho e grau de arredondamento da área termicamente afetada. Em cinza a forma da zona com maior conce tração de danos ocasionados por materiais ejetados.....	56
<b>Figura 25</b> –	Estudo das áreas de fusão e termicamente afetadas por microscopio petrográfico, levando em consideração as interaçõespor por multiablações. <b>A)</b> Ablações em rubi, analisando os princípios da interação em CPPs de ordem 1 para diferentes distâncias. <b>B)</b> Ablações em diamante, analisando as interações para diferentes CPPs. <b>C)</b> Ablações em safira, analisando as interações em diferentes CPPs. Na esquerda uma imagem com luz refletida e à direita com luz transmitida. A luz transmitida permite distinguir as zonas de fusão das termicamente afetadas, mesmo em situações complicadas de intensas sobreposições...	57
<b>Figura 26</b> –	Variação dos graus de pureza conforme os grupos. Onde <b>FL</b> significa Flawless (perfeito); <b>IF</b> Internal Flawless (internamente impecável); <b>VVS</b> Very Very Slightly Included (extremamente pouco incluído); <b>VS</b> Very Slightly Included (muito ligeiramente incluído); <b>SI</b> Slightly Included (ligeiramente incluído); <b>LI</b> Light Inclusions (inclusões lever; <b>I</b> Included (incluído); <b>MI</b> Moderate Inclusions (inclusões moderadas); <b>AI</b> Accented Inclusions (inclusões acentuadas); <b>EI</b> Extreme Inclusions (inclusões extremas).....	58
<b>Figura 27</b> -	Microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM3000.....	59
<b>Figura 28</b> –	Fotomicrografia, com luz refletida, de uma lâmina delgada demonstrando as marcas geradas pelo laser de femtossegundos com suas respectivas potências e profundidades de foco em vermelho.....	62
<b>Figura 29</b> –	Fotomicrografia com luz refletida do quartzo exibindo o QR Code produzido pelo laser de femtossegundos, utilizando a objetiva de magnificação 160x e abertura numérica de 0,17 na; potência de 20mW, espaçamento de 10µm e profundidade de foco de 150µm.....	64
<b>Figura 30</b> -	Planejamento do teste 01 em diamante. Legenda in situ.....	67
<b>Figura 31</b> –	Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 10x na objetiva das marcas referentes à primeira linha do plano de teste. As marcas geradas com a lente 02 são as superiores, já as inferiores, foram realizadas com a lente 01.....	68
<b>Figura 32</b> –	Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 50x na objetiva das marcas referentes ao plano de teste, onde <b>A)</b> Marcas com	

	potência de 140 a 120mW utilizando a <b>lente 02</b> ; <b>B</b> ) Marcas com potência entre 140 a 80mW utilizando a <b>lente 01</b> ; <b>C</b> ) Marcas com potência entre 20 a 80, utilizando a <b>lente 01</b> ; <b>D</b> ) Marcas com potência entre 40 a 80mW utilizando da <b>lente 02</b> .....	68
<b>Figura 33</b>	– Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 10x na objetiva. Os furos deste teste estão alinhados com a reta vermelha. Abaixo dos furos foi realizado uma duplicata do teste. Esses furos mais visíveis são os primeiros do teste 02.....	69
<b>Figura 34</b>	– Plano de teste 02 para a análise das variáveis (profundidade, lente e potência) do femtosecond laser na amostra de diamante.....	70
<b>Figura 35</b>	– Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 10x na objetiva. Os furos deste teste estão alinhados com a reta vermelha. Abaixo dos furos foi realizado uma duplicata do teste. Esses furos mais visíveis são os primeiros do teste 02.....	71
<b>Figura 36</b>	– Amostra do QR Code utilizado no primeiro teste em Rubi.....	72
<b>Figura 37</b>	– Fotomicrografia em luz transmitida do Rubi, demonstrando o primeiro teste em rubi. As linhas vermelhas simbolizam as linhas que foram realizadas mas que pela queda da potência do laser, não foram marcadas.....	72
<b>Figura 38</b>	– Diagrama de plano para o teste 02 em rubi. Em vermelho está destacado a variação de profundidade realtiva do foco do laser. Em azul destaca-se a variação de potência do laser. Em verde é delimitado as linhas de referência para saber onde é o topo e a base da amostra.....	73
<b>Figura 39</b>	– Fotomicrografias do teste 02 em rubi. <b>A</b> = Objetiva de 5x. <b>B</b> = objetiva de 10x. <b>C</b> = objetiva de 20x. <b>1</b> = luz refletida. <b>2</b> = luz transmitida.....	74
<b>Figura 40</b>	– Diagrama do planejamento para o teste 03 em corindon.....	76
<b>Figura 41</b>	– Fotomicrografia do teste 03 em corindon, utilizando ocular de 10x e objetiva de 20x. <b>A1, A2 e A3</b> são as mesmas fotos utilizando da luz refletida mas com diferentes ângulos de focagem do microscópio. <b>B1, B2 e B3</b> são as mesmas fotos utilizando da luz transmitida mas com diferentes ângulos de focagem do microscópio.....	77
<b>Figura 42</b>	– Diagrama do teste 04 em rubi. Azul = Distância entre os pontos. Vermelho = Potência do laser. Marrom = Profundidade de foco do laser. Preto = pontos marcadas. QR Code foi feito com as configurações: Potência 07mW, Profundidade 70µm e distância entre os pontos de 15µm.....	78
<b>Figura 43</b>	– Fotomicrografia do teste 04 em rubi utilizando uma ocular de 10x e diferentes objetivas. <b>A</b> ) Utilizada a objetiva de 5x. <b>B</b> ) Utilizado a objetiva de 10x. <b>C</b> ) Utilizado a objetiva de 20x. <b>r</b> = luz refletida e <b>t</b> = luz transmitida.....	79

<b>Figura 44</b> – Fotomicrografia do teste 05 no corindon, utilizando uma ocular de 10x e uma objetiva de 10x. À cima a fotomicrografia com luz refletida e a baixo com luz transmitida. Em amarelo estão descritos os sets utilizados.....	81
<b>Figura 45</b> – Fotomicrografia do teste 05 na Safira rosa utilizando uma ocular de 10x e uma objetiva de 50x. <b>1</b> – Caracteriza o uso da luz refletida; <b>2</b> – Caracteriza o uso da luz transmitida. <b>A)</b> Set Pot07/Prof50/Dist10 e Dist12; <b>B)</b> Set Pot02/Prof10/Dist12 e Dist14; <b>C)</b> Set Pot03/Prof20/Dist12 e Dist14; <b>D)</b> Set Pot04/Prof30/Dist12 e Dist14; <b>E)</b> Set Pot10/Prof80/Dist15 e Dist16; <b>F)</b> Set Pot10/Prof60/ Dist15 e Dist16; <b>G)</b> Set Pot10/Prof80/Dist17; <b>H)</b> Set Pot10/Prof60/Dist17.....	82
<b>Figura 46</b> – Fotomicrografia do teste 04 em Diamante utilizando uma ocular de 10x e diferentes objetivas. A) Utilizada a objetiva de 10x. B) Utilizado a objetiva de 20x com foco nas profundidades entre 140 e 80µm. C) Utilizado a objetiva de 20x com foco nas profundidades entre 70 e 10µm. <b>1)</b> = luz refletida e <b>2)</b> = luz transmitida. Em <b>vermelho</b> estão descritas as potências utilizadas onde a potência de 14mW e de 06mW foram feitas 2 vezes devido a oscilações da potência do laser. Em <b>marrom</b> estão descritas as profundidades de foco utilizadas durante o teste que variou entre 10 e 140µm.....	83
<b>Figura 47</b> - Exemplo do QR Code utilizado no teste 05 em Diamante.....	84
<b>Figura 48</b> – Fotomicrografia do teste 05 em Diamante utilizando uma ocular de 10x e objetiva de 10x. Em <b>vermelho</b> estão descritas as potências utilizadas. Em <b>marrom</b> estão descritas as profundidades de foco utilizadas.....	85
<b>Figura 49</b> – Fotomicrografia do teste 06 em Diamante utilizando uma ocular de 10x e objetiva de 5x em luz refletida. Em <b>vermelho</b> estão descritos os parâmetros para potência e profundidade de foco do laser utilizadas. Em <b>marrom</b> estão descritas as distâncias entre os pontos utilizadas. Em cima a direita é possível ver o teste 05 realizado no diamante.....	86
<b>Figura 50</b> – Fotomicrografia do teste 06 no diamante utilizando uma ocular de 10x e uma objetiva de 20x. <b>r</b> – Caracteriza o uso da luz refletida; <b>t</b> – Caracteriza o uso da luz transmitida. <b>A)</b> Fotomicrografia com foco concentrado no Set <b>Pot10/Prof20</b> ; <b>B)</b> Fotomicrografia com foco concentrado no Set <b>Pot04/Prof20</b> ; <b>C)</b> Fotomicrografia com foco concentrado no Set <b>Pot10/Prof50</b> .....	87
<b>Figura 51</b> – Certificado gemológico desenvolvido no trabalho. Exemplo da certificação de um topázio imperial natural e sem tratamento.....	88
<b>Figura 52</b> – Certificado do diamante 01 com 0,19 quilates, que foi utilizado no estudo.....	90
<b>Figura 53</b> – Certificado do diamante 02 com 0,22 quilates, que foi utilizado no estudo.....	91
<b>Figura 54</b> - Certificado do rubi utilizado no estudo.....	92

<b>Figura 55</b> - Certificado da safira utilizada no estudo.....	93
<b>Figura 56</b> – Fotomicrografia dos resultados produzidos com o laser utilizando dos parâmetros selecionados durante os testes experimentais para diamante.	94
<b>Figura 57</b> – Fotomicrografia dos resultados produzidos com o laser utilizando dos parâmetros selecionados durante os testes experimentais para corindon..	95
<b>Figura 58</b> – Demonstração da análise em microscópio gemológico. <b>A)</b> Microscópio gemológico. <b>B)</b> Safira rosa. <b>C)</b> Fotomicrografia em microscópio gemológico com aumento de 45x dos testes finais na Safira rosa.....	96
<b>Figura 59</b> – Fotomicrografias de microscópio petrográfico ( <b>a, d</b> ) e eletrônico de varredura ( <b>b, c, e, f</b> ) do QR Code final inscrito em diamante com potência de 4mW, profundidade de 20µm e distância de ponto a ponto de 18µm ( <b>a-c</b> ); e em safira com potência de 3mW, profundidade de 20µm e distância ponto a ponto de 14µm ( <b>d-f</b> ). Quadrados amarelos representam a área onde foram realizadas as análises com MEV, mostradas nas imagens subsequentes à direita. Outras legendas in situ. Em azul, A forma, tamanho e grau de arredondamento da área de fusão. Em Laranja a forma, tamanho e grau de arredondamento da área termicamente afetada.....	98
<b>Figura 60</b> – Espectro Raman do diamante e da safira rosa. <b>(A)</b> Espectro Raman do diamante antes e depois de ser tratado. <b>(B)</b> Espectro da safira rosa antes de ser tratado.....	100
<b>Figura 61</b> – <b>(a)</b> Fotomicrografia do QR Code inscrito com laser de femtossegundos em diamante, delimitado de amarelo a região onde foi realizado o imageamento hiperespectral Raman. <b>(b)</b> Imageamento hiperespectral Raman da intensidade do modo $F_{2g}$ medida na área indicada de amarelo em <b>(a)</b> . <b>(c)</b> Fotomicrografia em alta magnificação demonstrando um ponto gerado pela ablação a laser femtossegundo em diamante com a delimitação em amarelo da área trabalhada em <b>(d)</b> e <b>(e)</b> . <b>(e)</b> Imagem Raman hiperespectral da intensidade do modo $F_{2g}$ medida na área indicada de amarelo em <b>(c)</b> . <b>(e)</b> Imagem Raman hiperespectral da intensidade da banda D medida na área indicada em <b>(c)</b> .....	102
<b>Figura 62</b> – <b>(a)</b> Fotomicrografia das inscrições realizadas por laser de femtossegundos em safira rosa e <b>(c)</b> em rubi. <b>(b)</b> Imagem hiperespectral Raman da intensidade do modo $E_g$ medida na área delimitada de amarelo em <b>(a)</b> da safira rosa. <b>(d)</b> Imagem hiperespectral Raman da intensidade do modo $E_g$ medida na área delimitada de amarelo em <b>(c)</b> . A intensidade em todas as imagens Raman foi normalizada pelo respectivo valor mais alto. Barras de cores indicam a intensidade dos modos.....	103

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Causa das Cores nos Diamantes com Relação de Tipos e Centros de Defeitos.....	24
<b>Tabela 2</b> - Capacidade Máxima de Armazenamento de Dados em QR Code.....	31

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.2	JUSTIFICATIVA.....	18
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>19</b>
2.1	DIAMANTE.....	19
<b>2.1.1</b>	<b>Tipos de Diamantes.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Diamantes Coloridos.....</b>	<b>23</b>
2.2	CORINDON.....	25
<b>2.2.1</b>	<b>Alocromia do Corindon.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Classificação por Rocha de Origem.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Classificação por Inclusões.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Classificação por Composição Química.....</b>	<b>27</b>
2.3	ENCRIPTAÇÃO.....	28
<b>2.3.1</b>	<b>Estrutura do Código.....</b>	<b>29</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Capacidade de Armazenamento.....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Taxa de Correção de Erros.....</b>	<b>31</b>
2.4	MICROINSCRIÇÃO.....	32
<b>2.4.1</b>	<b>Laser: Criação, Propagação e Interação.....</b>	<b>33</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Análise das Estruturas Geradas pela Ablação a Laser.....</b>	<b>37</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>40</b>
3.1	CERTIFICADO GEMOLÓGICO.....	41
3.2	CARACTERIZAÇÃO GEMOLÓGICA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS: DIAMANTE, RUBI E SAFIRA.....	42
3.3	MICROENCRIPTAÇÃO DOS CERTIFICADOS.....	44
3.4	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	50
<b>3.4.1</b>	<b>Análise de Qualidade da Ablação: Pontual e Ponto a Ponto.....</b>	<b>50</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Análise em Microscópio Petrográfico.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Análise em Microscópio Gemológico.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Análise por Espectroscopia Raman.....</b>	<b>60</b>
<b>4</b>	<b>TESTES EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>61</b>
4.1	TESTE EM LÂMINA DELGADA.....	61
4.2	TESTE EM AMETRINO.....	63
4.3	TESTE EM DIAMANTE, RUBI E SAFIRA.....	64

<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>88</b>
5.1	CERTIFICADO GEMOLÓGICO.....	88
5.2	CARACTERIZAÇÃO GEMOLÓGICA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS: DIAMANTE, RUBI E SAFIRA.....	89
5.3	MICROENCRIPTAÇÃO DO CERTIFICADOS EM DIAMANTE.....	94
5.4	MICROENCRIPTAÇÃO DO CERTIFICADO EM CORINDON.....	95
5.5	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	95
5.5.1	Avaliação em Microscópio Gemológico.....	96
5.5.2	Avaliação em Microscópio Eletrônico de Varredura.....	96
5.5.3	Avaliação em Espectroscópio Raman.....	99
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.....</b>	<b>105</b>
6.1	SUGESTÕES.....	106
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta uma sintetização da literatura associada à caracterização gemológica de dois diamantes, um rubi e uma safira, a geração de um certificado próprio e o desenvolvimento de uma nova metodologia para o armazenamento da certificação nestas mesmas gemas (pedras preciosas). A mesma metodologia pode ser aplicada em outras variedades gemológicas com alterações nos parâmetros do laser.

A pesquisa representa parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mineral, concedido pela Pós-Graduação em Engenharia Mineral (PPGEMinas) do Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A pesquisa apresenta padrões nacionais e internacionais para a caracterização gemológica, além de trazer informações coletadas de outras metodologias utilizadas para a certificação gemológica e de outros trabalhos relacionados ao desenvolvimento da metodologia aplica neste estudo.

### 1.1 OBJETIVOS

O propósito deste trabalho foi desenvolver parâmetros utilizando o método de escrita direta por pulsos de laser de femtossegundos para a inscrição de um QR Code microscópico em diamante, rubi e safira, contentado suas certificações (caracterizações gemológicas). Dos objetivos específicos desse trabalho, se pode citar:

- Realizar a identificação e qualificação das amostras gemológicas, sendo elas: dois diamantes, um rubi e uma safira.
- Produzir um certificado gemológico que sirva tanto como identidade da variedade e qualidade da gema como também um laudo técnico.
- Gerar um QR Code personalizado para conter o certificado que será inscrito na gema, estudando assim quais variantes possibilitaram melhores respostas na encriptação, inscrição e na leitura do código final.
- Verificar quais os melhores equipamentos lasers existentes e as melhores condições para a inscrição dos QR Codes no diamante, no rubi e na safira.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Devido à grande valorização que as gemas ostentam no mercado, independentemente do seu tamanho, se torna cada vez mais importante que as instituições fiscalizadoras do setor desenvolvam meios que possibilitem uma maior conscientização, fiscalização, confiabilidade e facilidade de acesso para a averiguação das certificações que regulam as transações comerciais desses materiais no Brasil.

No quesito conscientização, existe a grande lacuna na produção científica nacional desta área e mesmo que venha aumentando significativamente nos últimos anos, ainda é insuficiente para assegurar as informações, à comunidade, dos riscos existentes no setor.

No quesito fiscalização, pode-se citar a grande quantidade de importações e exportações ilegais de gemas. Além do mais, o setor de penhor de gemas de alto valor é inflacionado pela supervalorização atribuída às mesmas para a quitação de dívidas ou mesmo para a lavagem de dinheiro. As agências fiscais (Polícia Federal, Receita Federal, DNPM - atual ANM) necessitam de mais e melhores métodos para o controle nesta área.

No quesito confiabilidade, tem-se a falsificação de certificados e a grande inovação tecnológica nas áreas de tratamento e sintetização das gemas, que agrava o problema da comercialização e uso indevido das mesmas. Especialistas bem preparados e equipados para a identificação das gemas são cada vez mais exigidos, embora, grande parte das joalherias ainda não possua tal profissional e/ou equipamentos.

O quesito facilidade se expressa no ato da averiguação do certificado. Certificados convencionais precisam que a gema seja desmontada da joia e uma reavaliação seja feita para sua caracterização. O certificado encriptado é conferido de forma rápida e apresenta fácil leitura por computadores com internet conectados a uma lupa eletrônica portátil ou mesmo por um celular com boa lente auxiliar de aumento em sua câmera.

De acordo com a Lei 9.612/98, o setor joalheiro é uma atividade econômica que está sujeita ao controle de prevenção à lavagem de dinheiro. Este monitoramento é realizado pelo COAF (Conselho de Controle de Atividades Financeiras). A existência de um banco de dados internacional e a facilidade do acesso à encriptação e leitura nas gemas simplificará tanto o controle pelo COAF como do próprio contrabando de pedras preciosas, que tanto cresce no País, já que, com a encriptação, cada gema apresentará informações como: extração, lapidação, joalheria, proprietário, certificado Kimberley quando necessário, entre outras.

## 2 ESTADO DA ARTE

O capítulo tem como finalidade fazer uma revisão bibliográfica envolvendo o diamante e o coríndon, os dois minerais investigado nesse trabalho, além de explicar o processo de encriptação e deixar o leitor atualizado sobre os procedimentos de microinscrição.

### 2.1 DIAMANTE

O diamante é um mineral de características peculiares e únicas, que o faz desejado não só como a mais preciosa das variedades gemológicas, mas também pela indústria devido à sua utilização em materiais nobres, capazes de responder aos avanços tecnológicos.

Pelo sistema de classificação de Dana, o diamante recebe o número (1.3.6.1). Neste sistema, o primeiro (1) é a indicação para elemento nativo; (1.3) mineral do grupo dos semimetálicos e não metálicos; (1.3.6) da série de minerais compostos de carbono, sendo o último valor para o diamante.

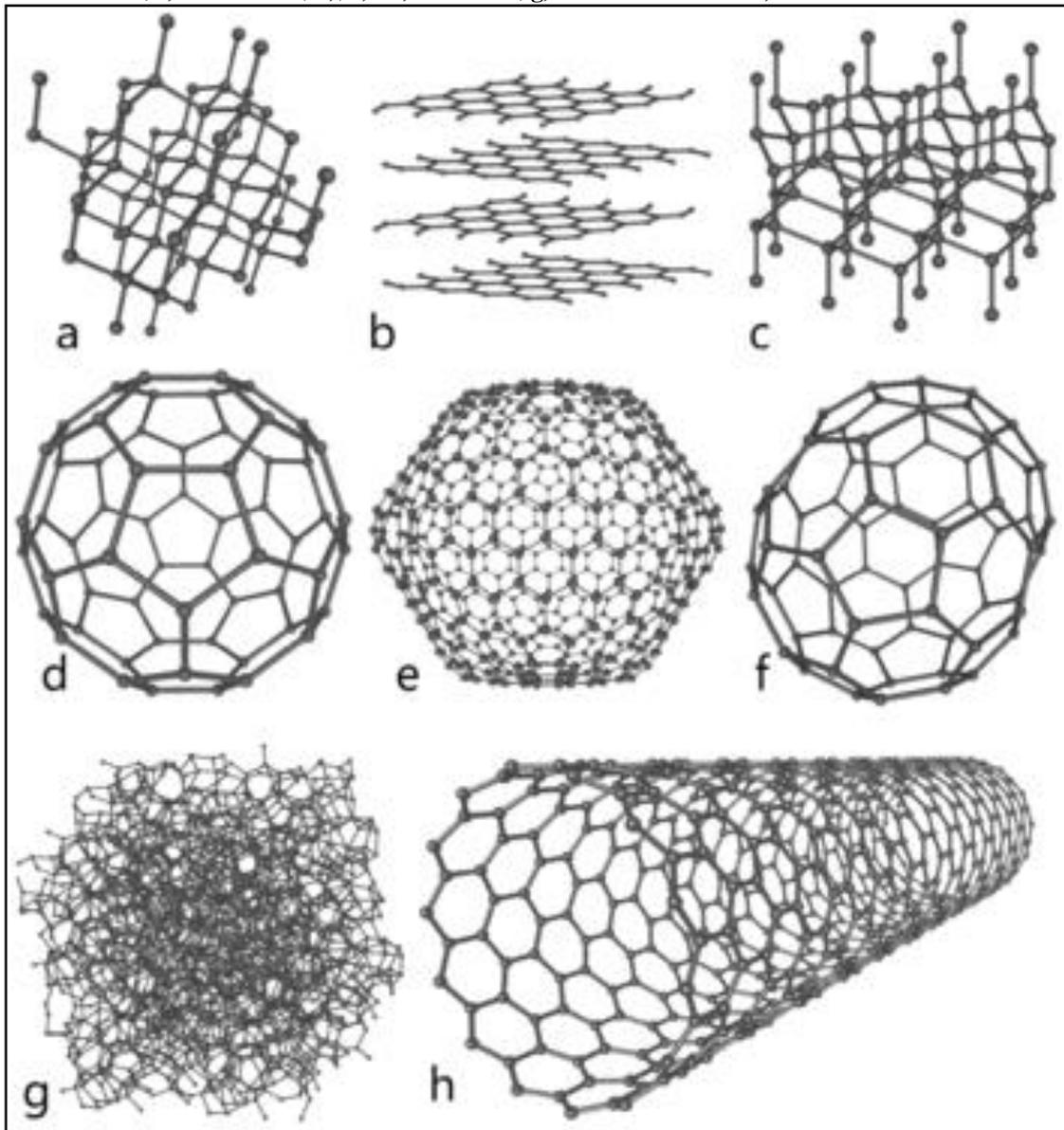
O diamante possui dureza 10 no sistema de classificação de Mohs, com maior dureza nas faces octaédricas e menor nas faces cúbicas. Seu índice de refração é de 2,4175 e sua densidade relativa (em comparação com a água) é de 3,52, em um cristal puro bem formado. Esse mineral é um excelente condutor térmico e elétrico, apresenta brilho adamantino, clivagem perfeita e paralela aos planos octaédrico  $\{111\}$  e hábito octaédrico (mais comum), cúbico ou rombododecaédrico.

A alotropia do carbono possibilita que este elemento químico apresente formas e propriedades físicas diferentes, tais como densidade, organização espacial e condutividade elétrica, sendo o diamante apenas um dos diversos polimorfos do carbono, ou seja, uma das formas cristalográficas que o carbono pode assumir **figura 1**. Na natureza, apenas o diamante, a grafita e a lonsdaleíta se desenvolvem. A lonsdaleíta é naturalmente encontrada em meteoritos mas de composição impura. A lonsdaleíta pura não foi produzida ainda, suas sintetizações geram soluções sólidas entre lonsdaleíta e diamante. Por outro lado Nemeth *et al.* (2014), defende que a lonsdaleíta não existe e que o material designado por este nome na verdade é um diamante cúbico dominado por geminações extensas em  $\{113\}$  e falhas de empilhamento em  $\{111\}$ .

### 2.1.1 Tipos de Diamantes

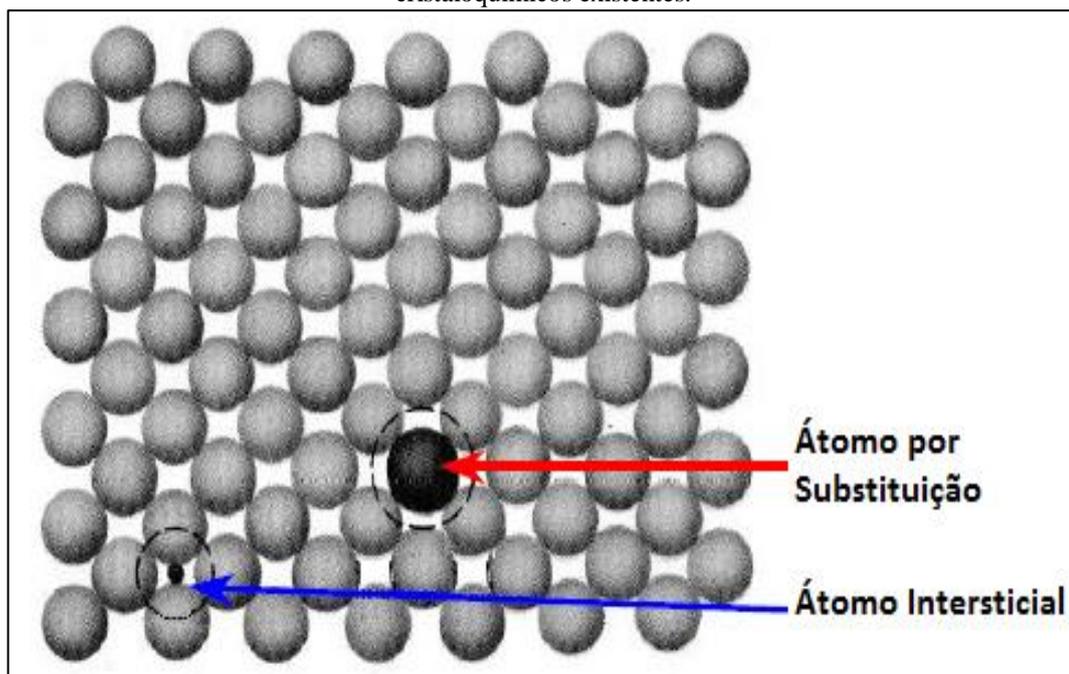
O diamante, na maioria dos casos, apresenta defeitos cristalquímicos, ou seja, nas ligações dos átomos em sua rede cristalina que podem ser formados durante a solidificação ou como resultado de vibrações atômicas. Esses defeitos podem gerar lacunas espaciais, que são ausências de átomos em pontos do retículo cristalino (podendo gerar uma substituição por algum outro átomo de impureza) e autointerstícios, que são átomos que ocupam interstícios da estrutura cristalina **figura 2**. São denominadas de centros as regiões que compõe essas lacunas de um ou mais átomos substitutos e intersticiais.

**Figura 1** - Estruturas cristalinas de alguns alótropos do carbono, onde **a)**, **b)** e **c)** são naturais. **a)** Diamante; **b)** Grafite; **c)** Lonsdaleíta; **d)**, **e)** e **f)** Fulerenos; **g)** Carbono amorfo e **h)** Nanotubo de carbono.



Fonte: Stroock, M (2018)

**Figura 2** - Esquema da ocupação de átomos na estrutura cristalina dos diamantes devido aos defeitos cristaloquímicos existentes.



Fonte: O autor (2018).

O nitrogênio é a impureza mais comum no diamante e pode ocorrer na forma de átomos isolados ou em conjunto de dois (chamados de centro A), três (centro N3) ou quatro átomos (centro B). O centro NV é formado quando um átomo de nitrogênio isolado adentra à estrutura do diamante associado a uma vacância/lacuna. O centro N3 é formado por um triângulo de três átomos de nitrogênio que substituem três átomos de carbono envolvendo uma lacuna em comum. O nitrogênio também é encontrado em defeitos planares chamados de “lamelas”. O centro H é associado a tratamento de calor. Os centros H3 e H4 são formados quando a vacância fica aprisionada entre um centro A ou B respectivamente.

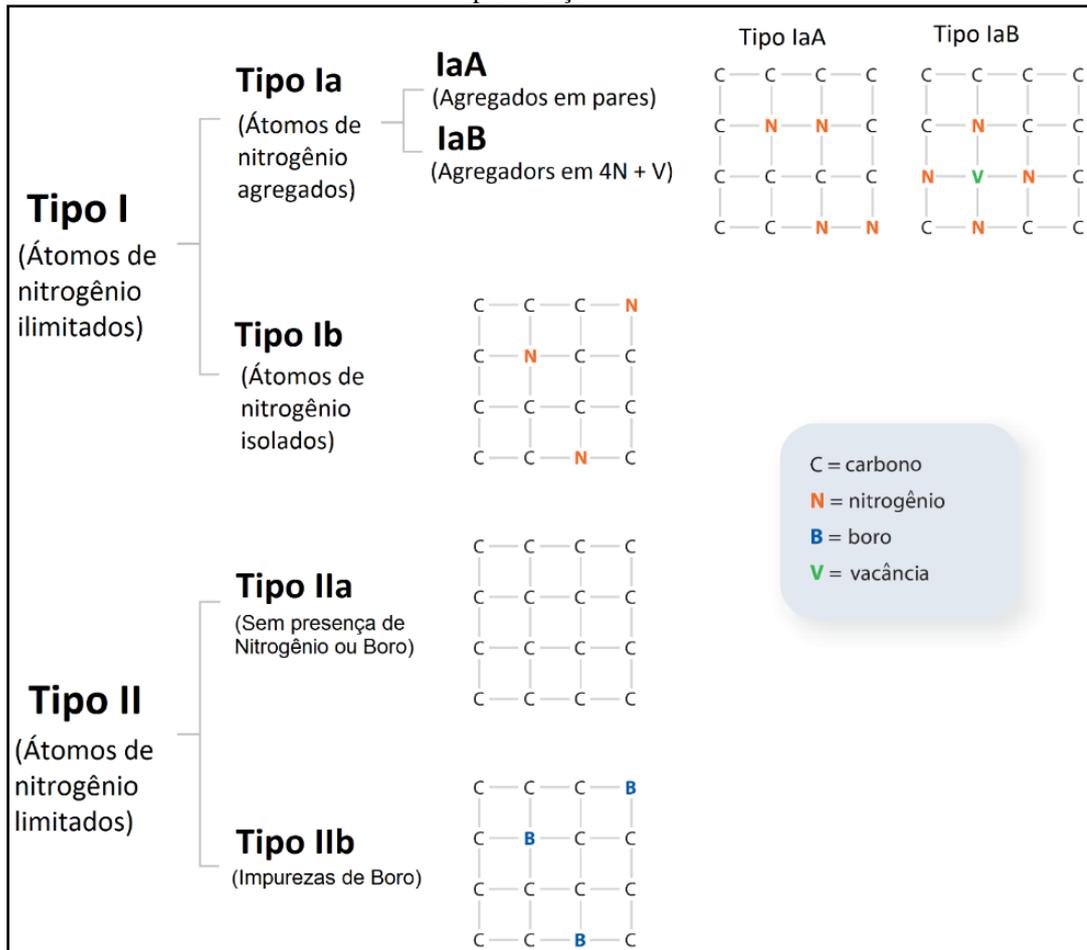
Os diamantes são classificados em dois grupos e dois subgrupos se forem levados em consideração os defeitos e elementos traços presentes, em importância o nitrogênio e a forma como ele se dispõe na estrutura do diamante (**figura 3**).

O **tipo I** compreende 98% dos diamantes naturais e são aqueles que contêm nitrogênio em quantidade de dezenas e até milhares de ppm. É subdividido em: **tipo Ia**, que são substituições de nitrogênio em sítios da rede cristalina e em posições intersticiais em forma de agregados de dois ou mais átomos; **tipo Ib** quando o nitrogênio adentra à estrutura em átomos isolados (centros NV). O **tipo Ia** ainda pode ser dividido em dois outros subtipos, o **tipo IaA** onde o nitrogênio entra na estrutura em pares e o **tipo IaB**, onde entram quatro átomos de nitrogênio ao redor de uma vacância.

O **tipo II** é caracterizado pela presença de nitrogênio em quantidade que não atinge dezenas de ppm. O **tipo IIa** são os diamantes com essas taxas de nitrogênio ou nenhum e é separado do **tipo IIb** por este apresentar presença do elemento boro em sua estrutura cristalina.

A maioria dos diamantes contêm características de mais de um dos **subtipos I**. Isso acontece devido ao processo de agregação do nitrogênio. Quando o diamante se cristaliza, as impurezas de nitrogênio ocorrem como átomos isolados na estrutura cristalina (**tipo Ib**). Ao se estabelecer em locais de alta temperatura e pressão por períodos muito longos o diamante desenvolve defeitos na sua estrutura por conta dos átomos de nitrogênio presentes, por suas ligações não possuírem a mesma força que as do átomo de carbono. Estes defeitos, por sua vez, fazem com que essas impurezas movam pela rede cristalina e se agreguem em grupos (**tipo Ia**). Quando dois átomos de nitrogênio combinam é formado um grupo **tipo IaA**. Quando dois grupos de átomos de nitrogênio (**tipos IaA**) se combinam, normalmente é formada uma vacância entre eles e um **grupo IaB** é também formado<sup>5</sup>. Em muitos casos, átomos de nitrogênio não completam a agregação, ocasionando coexistência de diferentes **tipos Ia** dentro do mesmo cristal. Os diamantes sintéticos, no entanto, podem permitir a coexistência de grupos **tipo I** (quantidade significativa de átomos de nitrogênio) com átomos de boro (**tipo IIb**).

**Figura 3** - Classificação de diamante baseado na presença de átomos de nitrogênio e boro na rede cristalina em representação 2D.



Fonte: Adaptado de Breeding & Shingley (2009).

### 2.1.2 Diamantes Coloridos

O diamante puro é incolor devido ao fato de seus átomos de carbono não absorverem bandas da radiação eletromagnética da luz visível. Devido a lacunas geradas em sua estrutura, elementos traços podem adentrar agregando cores ao cristal. As tonalidades apresentadas nesta gema vão depender de fatores como a quantidade de elementos traços e a forma e centros que ocupam. Fritsch (1998), correlacionou as cores de diversos diamantes com o tipo e os centros de defeitos, além de definir as causas **tabela 1**.

<b>Tabela 1. Causa das Cores nos Diamantes, com Relação de Tipos e Centros de Defeito.</b>				
<b>Cor</b>	<b>Tonalidade</b>	<b>Tipo</b>	<b>Causa</b>	<b>Nome do Centro</b>
Violeta		la	Defeitos relacionados com hidrogênio	
Azul		IIb	Vestígios de boro	
Azul		la e IIa	Irradiação	GR1
Azul	Acizentado	la	Defeitos relacionados com hidrogênio	
Azul		la e IIa	Irradiação	GR1
Verde		la e IIa	Irradiação com componentes amarelos ou castanhos	
Verde	Amarelado	la	Fluorescência	H3
Verde	Acizentado	la	Defeitos relacionados com hidrogênio	
Verde	Vários tons	la	Vários defeitos desconhecidos	
Verde tratado	Azulado a amarelado	la	Irradiação	GR1
Amarelo		la	Agregado com 3 átomos de nitrogênio	N3
Amarelo	Acizentado	la	Defeitos relacionados com hidrogênio	
Amarelo		lb	Nitrogênio isolado	
Amarelo tratado		la	N3+ lacunas em agregados de nitrogênio	N3 +H3 e H4
Laranja	Acastanhado	la	N3+ lacunas em agregados de nitrogênio	N3+H3 e raramente H4
Laranja	Amarelo alaranjado a laranja	la	Desconhecido, relacionado com nitrogênio	Banda dos 480 nm
Rosa, vermelho ou púrpura		la e IIa	Centro desconhecido relacionado com a deformação	
Rosa, vermelho ou púrpura	Rosa pálido	IIa	Lacunas adjacentes a átomos de nitrogênio isolados	N - V
Rosa a púrpura tratado		lb, muitas vezes com la	Lacunas adjacentes a átomos de nitrogênio isolados	N - V
Castanho		Todos os tipos	Centro desconhecido relacionado com a deformação	
Castanho tratado		la	Vários defeitos relacionados com o nitrogênio	N3, H3, H4, outros
Negro		Todos os tipos	Na maioria das vezes inclusões negras	
Negro tratado		la	Irradiação	GR1
Cinzentos	Muitas vezes amarelado	la	Defeitos relacionados com hidrogênio	
Cinzentos	Muitas vezes azulado	IIb	Vestígios de boro (?)	
Branco		la	Inclusões desconhecidas	

Fonte: Adaptado de Fritsch (1998).

## 2.2 CORINDON

O corindon é um mineral à base de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que se cristaliza no sistema hexagonal com cristais geralmente prismáticos. Ocasionalmente, são arredondados em forma de barril com presença de estrias horizontais profundas, resultantes de partições bem desenvolvidas, que podem levar o mineral a desagregar quando transportando para depósitos secundários.

Na classificação mineral de Dana, o corindon é 4.3.1.1, onde (4) significa dos óxidos simples; (4.3) apresenta carga 3+; (4.3.1) grupo do corindon-hematita (trigonal); (4.3.1.1) do próprio coríndon.

Seus cristais podem demonstrar geminações romboédricas de penetração ou polissintéticas características, que geram o desenvolvimento das partições, mencionadas anteriormente, em {0001} e {1011} e suas estrias nas faces {1011}.

O coríndon possui brilho vítreo a subadamantino e dureza 9 na escala de Mohs, com densidade relativa entre 3,9 e 4,1. É um mineral alocromático, que apresenta diversas cores na natureza. Quando o matiz vermelho é prevacente, recebe o nome de **rubi**. Para todas as outras cores, o coríndon recebe o nome de safira. A cor vermelha é correspondente à concentração de cromo na estrutura do corindon. Concentrações acima de 1% caracterizam-no como Rubi. Já concentrações abaixo de 0,5% caracterizam como safira.

O coríndon possui pleocroísmo com relevo forte positivo. Seu caráter óptico é uniaxial, podendo apresentar anomalias em algumas porções do cristal com caráter biaxial. Sua birrefringência é baixa e seus índices de refração variam, sendo:  $\omega = 1,767 - 1,772$  e  $\varepsilon = 1,759 - 1,763$ . Pode apresentar fluorescência e fosforescência.

O coríndon pode ser classificado por **rocha de origem, inclusões e composição química**.

### 2.2.1 Alocromia do Corindon

O coríndon quando puro (apenas óxido de alumínio) possui cristais incolores, recebendo o nome de safiras incolores. Assim como o diamante, o coríndon tem sua cor atribuída das impurezas estruturais que substituem o átomo de alumínio na rede cristalina.

O rubi (cor vermelha) é atribuído aos átomos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Sendo o cromo seu principal elemento cromóforos. A Safira azul tem como seus principais cromóforos o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  em sua estrutura. Quando ocorre uma diminuição da concentração de titânio, a

safira apresenta coloração verde a amarela, os átomos de Cálcio e Sílica, apresentam-se em maiores concentrações nas safiras desta cor, comparado às azuis.

### 2.2.2 Classificação por Rocha de Origem

O coríndon pode ser encontrado em depósitos magmáticos (pobres em sílica), rochas monzoníticas e sieníticas e em contato de corpos peridotíticos. Aparece em rochas metamórficas de temperaturas moderadas a altas (com alto teor de alumínio e deficiência de álcalis e sílica) submetidas a metamorfismo de contato ou regional, como em mármore e por processos metassomáticos. É encontrado também em depósitos secundários como nos *placers*.

**Depósitos Clássicos Metamórficos (CMT)** são as rochas metamórficas ricas em alumínio, que ocorrem em mármore, xistos e paragneisses da fácies granulítica de metamorfismo dinamothermal. Nessas rochas, coríndon ocorre como porfiroblastos ou idiomórficos e por vezes xenomórfico, confinado a estratos metamórficos ricos em alumínio. Raramente apresenta qualidade gemológica, sendo tipicamente intercrescidos em rocha granular com magnetita, hercinita (espinélio) e/ou hematita formada em alto grau metamórfico. Rochas metamórficas de grau mais baixo a moderado podem apresentar diásporo como pseudomorfo de coríndon, diagnosticando também um retrometamorfismo.

As concentrações preferenciais de alumínio nas camadas metamórficas ocorrem durante metamorfismos extremos, com migmatizações e granitizações. Tais processos podem ocasionar zonas de concentração de coríndon parecidas com veios, devido à percolação do metassomatismo que também pode estar associado a intrusões de diques de nefelina, sienito e anortosito. Neste último caso, está associado a metamorfismo de contato e ocorre em pressões mais baixas.

A paragênese típica para o coríndon em rochas metamórficas de alto grau é: quartzo, feldspato potássico e plagioclásios, silimanita, rutilo, titanita, magnetita, cianita, zircão, piroxênios, safirina, granada, magnetita, espinélio e hematita.

A paragênese para coríndons em rochas de metamorfismo de contato é principalmente quartzo, feldspatos, diásporo, micas, prehnitas, cordierita, calcita, dolomita, apatita e anfibólio mas todas as demais das rochas metamórficas de alto grau podem aparecer.

**Depósitos Clássicos Mágmatícos (CMG)** ocorrem, em raras ocasiões, em sienitos sendo mais comum em rochas basálticas monzoníticas. Ocorrem também em magma alcali-basáltico e piroclásticos próximo a margens continentais e rifts. Possuem uma paragênese característica rica em zircões e espinélios pretos (série espinélio-hercinita). O coríndon nestes

depósitos é apresentado em xenocrsitais e foi capturado pela ascensão de correntes magmáticas, provavelmente originado em rochas metamórficas em zonas de subducção. Podem apresenta inclusões do grupo da columbita, grupo do espinélio, rutilos, alcali feldspatos, zircão, nefelina, ilmenorrutilo, uranopirocloro, molibdenita e berilo.

**Depósitos Não Convencionais Metamórficos e Magmáticos (NCL)**, são depósitos pouco estudados e/ou que apresentam complicações na caracterização, não distinguindo entre metamórficos ou magmáticos. Normalmente estão associados a metassomatismos. Podem apresentar inclusões do grupo da columbita, zircão e monazita.

### 2.2.3 Classificação por Inclusões

De acordo com a classificação apresentada pelo GIA com base nas inclusões, os corindons são divididos em quatro tipos. Com adaptação do tipo IV para correlacionar com a literatura apresentada por este trabalho. São eles:

Tipo I: Agulhas de rutilo e/ou a falta de quaisquer inclusões descritas para os demais tipos (com exceção do tipo IV para rubis e safiras rosa e roxas).

Tipo II: Nuvens zonais leitosas ou turbidíticas.

Tipo III: Inclusões "*pinpoints*" pontos brancos ou nuvens padronizadas e linhas de crescimento paralelas à face romboédrica positiva.

Tipo IV: Cristais de zircão e/ou cristais negativos em linhas orientadas.

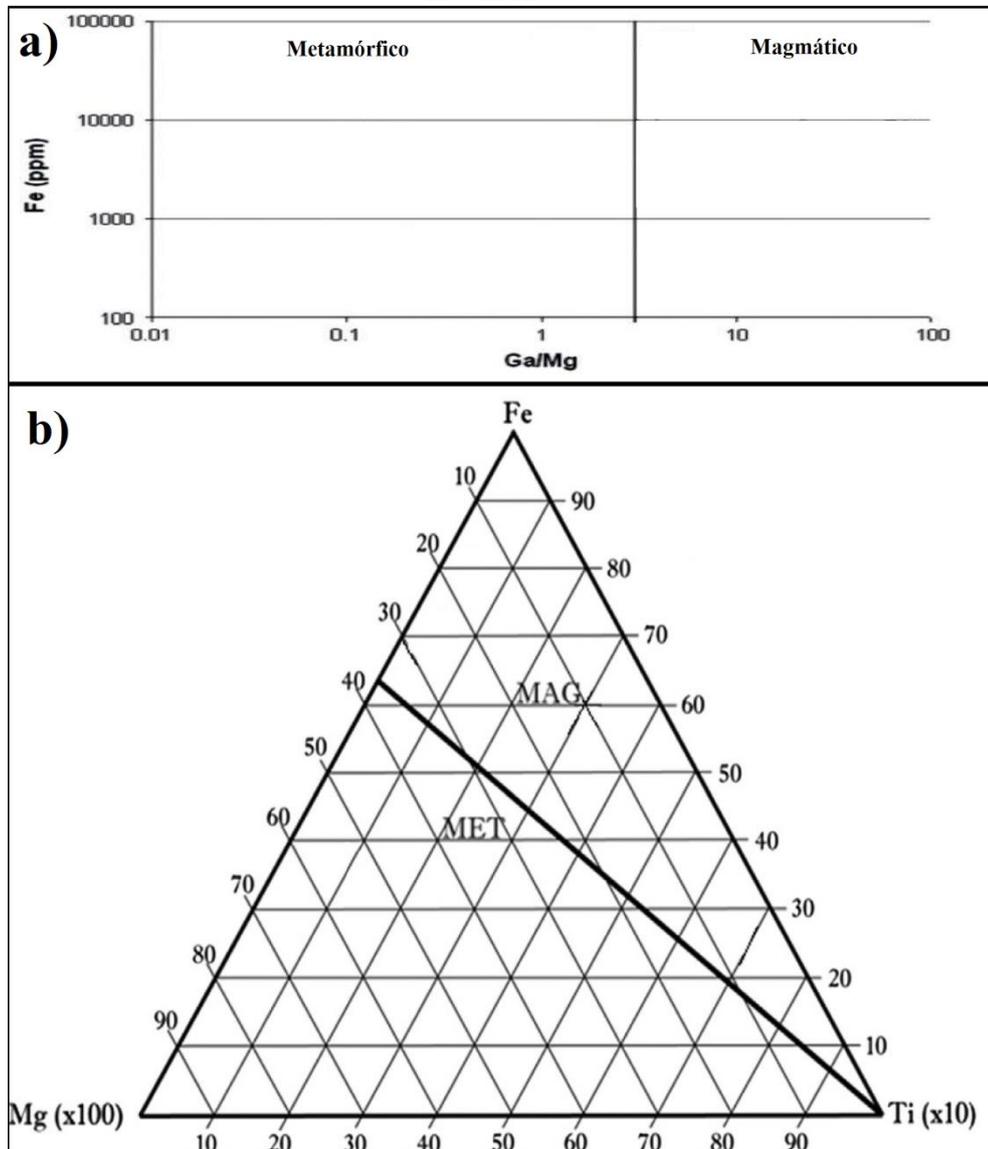
### 2.2.4 Classificação por Composição Química

A classificação por composição química leva em consideração a concentração de alguns elementos nas estruturas da safira e do rubi. Dentre os elementos mais importantes para esta classificação, temos: Cromo (Cr), Ferro (Fe), Titânio (Ti), Gálio (Ga), Magnésio (Mg), Sílica (Si) e Vanádio (V).

Diagramas podem ser utilizados para comparar a concentração desses elementos nas safiras e rubis para o estudo de proveniência. Dentre os diagramas mais utilizados, temos alguns que propõe concentrações limites para o tipo de rocha formadora do corindon e estão apresentados na **figura 4**. Na **figura 4(a)** está disposto um diagrama das concentrações de ferro, em ppm (parte por milhão), pela relação das concentrações de gálio e magnésio. A **figura 4(b)** retrata um diagrama terciário das concentrações, em porcentagem para os

elementos envolvidos, de ferro, magnésio (multiplicado por 100) e titânio (multiplicado por 10).

**Figura 4 - a)** Diagrama das concentrações de ferro em ppm pela relação das concentrações de gálio e magnésio para amostras de safiras distinguindo origens magmáticas e metamórficas. Modificado de Sutherland *et al.* (2009). **b)** Diagrama ternário das concentrações em safira, em porcentagem para os elementos envolvidos, de ferro, magnésio (multiplicado por 100) e titânio (multiplicado por 10) distinguindo origens magmáticas e metamórficas.



Fonte: Adaptado de Kanouo, S. N. (2014).

### 2.3 ENCRIPTAÇÃO

A encriptação é o processo de codificar uma informação. A informação encriptada foi a certificação gemológica. A certificação gemológica contém todas as informações da caracterização das gemas, incluindo sua identificação e qualificação.

Foi utilizado do código de resposta rápida ou QR Code, como modelo de encriptação devido ao mesmo estar bem consolidado no mercado em diferentes setores e pelas características que apresenta como: facilidade, segurança, capacidade de armazenamento e taxa de correção de erros.

Um código QR consiste em quadrados pretos dispostos em uma grade quadrada em um fundo branco **figura 5**, que pode ser lido por um dispositivo de imagem, como uma câmera, para depois ser processado usando a correção de erros Reed-Solomon até que a imagem possa ser adequadamente interpretada com dados necessários extraídos dos padrões presentes nos componentes horizontal e vertical da imagem.

**Figura 5** - Demonstração de um QR Code, criado para o presente trabalho e que remete ao site do programa de pós-graduação em engenharia mineral PPGEMINAS: <http://www.ufpe.br/ppgeminas>



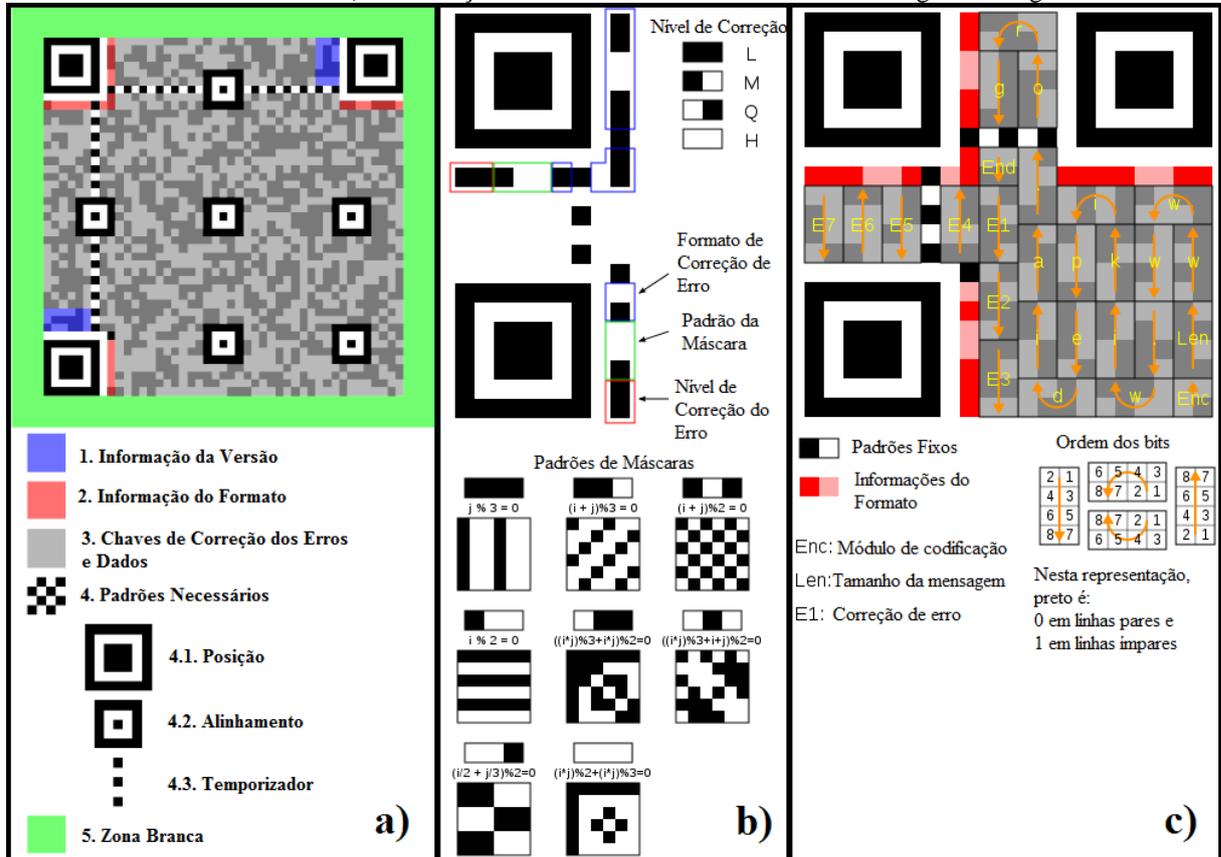
Fonte: O autor (2018).

### 2.3.1 Estrutura do Código

A **figura 6(a)** apresenta como o código é estruturado. As informações de formato registram duas funções: o nível de correção de erro e o padrão de máscara usado para o símbolo. O mascaramento é usado para dividir padrões na área de dados que podem confundir um scanner (**figura. 6(b)**), como grandes áreas em branco ou recursos enganosos que se parecem com as marcas do localizador. Os padrões de máscara são definidos em uma grade que é repetida conforme necessário para cobrir todo o símbolo. Módulos correspondentes às áreas escuras da máscara são invertidos. A informação de formato é protegida contra erros com um código BCH, e duas cópias completas são incluídas em cada símbolo QR.

O conjunto de dados da mensagem é colocado da direita para a esquerda em um padrão de “zigue-zague”, conforme mostrado na **figura 6(c)**. Em símbolos maiores, isso é complicado pela presença dos padrões de alinhamento e pelo uso de vários blocos de correção de erros intercalados.

**Figura 6 - a)** Estruturação de um QR Code. **b)** Distribuição das informações nas áreas necessárias e padrões de mascaramento. **c)** Distribuição dos módulos e ordem de leitura ao longo do código



Fonte: O autor (2018).

### 2.3.2 Capacidade de Armazenamento

A quantidade de dados que podem ser armazenados no QR Code depende do tipo de dados (modo ou conjunto de caracteres de entrada), da versão do QR Code (existem 40 versões) e do nível de correção de erros. As versões indicam diretamente o tamanho do código. A capacidade máxima de armazenamento para a maior versão com taxa mínima de correção (L) é representado na **tabela 2**.

**Tabela 2. Capacidade Máxima de Armazenamento de Dados em QR Code**

Formato	Máximo de Caractères	Bits/Car áct.	Caracteres Possíveis para Codificação Padrão
Numérico	7,089	3½	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
Alfanumérico	4,296	5½	0–9, A–Z (somente maiúsculas), espaço, \$, %, *, +, -, ., /, :
Binário/byte	2,953	8	ISO 8859-1
Kanji/kana	1,817	13	Shift JIS X 0208

Fonte: Autor (2018).

### 2.3.3 Taxa de Correção de Erros

As palavras-chave possuem oito bits de comprimento e usam o algoritmo de correção de erros Reed-Solomon com quatro níveis de correção de erro. Quanto maior o nível de correção de erros, menor a capacidade de armazenamento. Está sendo apresentado abaixo a capacidade aproximada de correção de erros em cada um dos quatro níveis:

- Nível L (baixo): 7% das palavras chaves podem ser recuperadas.
- Nível M (médio): 15% das palavras chaves podem ser recuperadas.
- Nível Q (quarto): 25% das palavras chaves podem ser recuperadas.
- Nível H (alto): 30% das palavras chaves podem ser recuperadas.

Em Qr Codes maiores, a mensagem é dividida em blocos de código Reed – Solomon. O tamanho do bloco é escolhido de modo que no máximo 15 erros possam ser corrigidos em cada um bloco. Isso limita a complexidade do algoritmo de decodificação. Os blocos de código são intercalados juntos, tornando menos provável que danos localizados em um código QR sobrecarreguem a capacidade de qualquer bloco único.

Devido à correção de erros, é possível criar QR Codes artísticos que embora digitalizados corretamente, contêm erros intencionais para torná-los mais legíveis ou atraentes para o olho humano, além de incorporar cores, logotipos e outros recursos no código.

Também é possível projetar códigos QR artísticos sem reduzir a capacidade de correção de erros manipulando construções matemáticas.

A **figura 7** mostra QR Codes funcionais. A **figura 7** da esquerda apresenta um código personalizado, diminuindo assim a taxa de correção de erro. Na direita, demonstra o mesmo código da **figura 5** danificado.

**Figura 7** - QR Codes em situações adversas mas ainda funcionais devido à taxa de correção de erros. **a)** QR Code personalizado, feito para este trabalho com link para [www.gemroyalty.com](http://www.gemroyalty.com). **b)** QR Code da **figura 5** funcional, apesar de danificado.



Fonte: O autor (2018).

## 2.4 MICROINSCRIÇÃO

A microinscrição, neste caso, é o ato de inserir uma informação “desenhando” no material estudado, em escala micrométrica. A microinscrição pode ser realizada pela deposição de uma camada de algum material sobre o material a ser tratado ou pela ablação deste.

Os sistemas de ablação a laser são alternativas excelentes para outras formas competitivas de tecnologia de microestruturas, como a tradicional microengenharia, condicionamento químico por via úmida, gravação focalizada de feixe de íons, ataque com íon reativo e condicionamento com plasma. Microconstrução por ablação a laser de femtossegundos evita o desgaste dos materiais, diferente do ocorrido nos processos tradicionais.

Esse sistema também é econômico, flexível e de fácil manuseio, quando comparado a outros sistemas com finalidades semelhantes. Aqueles exigem máscaras fotográficas, manuseio de ácidos corrosivos ou um ambiente condicionado para certas operações. Além disso, o implante de íons e contaminação devido ao processamento também são evitados. Os padrões gerados pelo processo de ablação com laser podem ser criados rapidamente e em duas ou três dimensões, ao contrário de algumas das outras técnicas mencionadas no parágrafo anterior. Os fatores descritos possibilitam a criação, em alguns casos, de estruturas tão complexas que são impossíveis de serem feitas nas outras técnicas.

Os lasers têm sido usados para pesquisa acadêmica e científica há décadas e com o desenvolvimento de uma classe de lasers de pulsos extremamente curtos, chamados de lasers ultrarrápidos, o aumento de sua utilização se tornou ainda maior. O laser de femtossegundo é melhor para microinscrições do que lasers de pulsos mais longos, pois a maioria dos danos de superfície causados por efeitos térmicos é evitada. Isso ocorre porque o pulso ultracurto deste laser, possui energia por pulso muito pequena, o que não causa uma danificação por difusão térmica na rede.

Laser de femtossegundo com parâmetros apropriados pode alterar materiais por ablação para criar características na superfície com dimensões na escala do micrômetro. Muitos grupos de pesquisa investigaram a teoria da ablação para materiais específicos e grupos de materiais gerais, como metais e dielétricos. A ablação por laser de femtossegundo é compatível com muitos materiais, como o diamante e demais pedras preciosas.

O trabalho de inscrição foi feito com base em trabalhos que se utilizaram de lasers femtossegundos em pedras preciosas, como diamantes para a fabricação de micro e nanocircuitos, dispositivos em gerais, algumas patentes de microinscrições em gemas e a construção de plataformas fotônicas em diamantes. Não se pode deixar de lembrar o uso de corindon na produção de guias de ondas ópticos.

Para entender melhor os processos envolvidos são apresentados alguns conceitos do desenvolvimento do microcertificado, entre eles as leis da física óptica com a criação do laser, propagação e os efeitos causados por este nos materiais estudados.

#### **2.4.1 Laser: Criação, Propagação e Interação**

A física óptica tem como base a descrição de sistemas ópticos como sistemas lineares, que responde na interação da luz com a matéria como um sinal de entrada que interage com um sistema (matéria) e modificado ou não, resultando em um sinal de saída. É possível obter diversas informações do meio pelo qual a luz passou através da análise da luz incidente e da luz resultante. O comportamento de um sistema óptico linear, causal, estável é resumido pela relação constitutiva que descreve a polarização induzida ao campo elétrico incidente.

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E \quad (2.1)$$

Onde  $\mathbf{P}$  é a densidade volumétrica de momento de dipolo elétrico induzida e  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico da luz incidente.  $\epsilon_0 = 8,853 \cdot 10^{-12} \text{ A s/V}$  é a permissividade elétrica do vácuo.  $\chi^{(1)}$  é o tensor de susceptibilidade de primeira ordem.

Em geral, sistemas óticos são lineares em sua resposta a campos eletromagnéticos incidentes, determinada pelas propriedades do material. Podem-se caracterizar as respostas lineares em três regras básicas: luz não interage com luz, isto é, para n-campos incidentes, a resposta do meio ao sinal incidente é soma das respostas individuais para cada campo aplicado; a luz não muda de frequência à medida em que se propaga por um meio; e em terceiro, as propriedades dos materiais são independentes da intensidade do campo.

Quando o meio material é submetido a um campo elétrico intenso ( $10^9 \text{ V/m}$ ), a resposta do meio torna-se não-linear. Com isso, algumas propriedades do material podem ser descritas utilizando-se outras três regras, sendo elas:

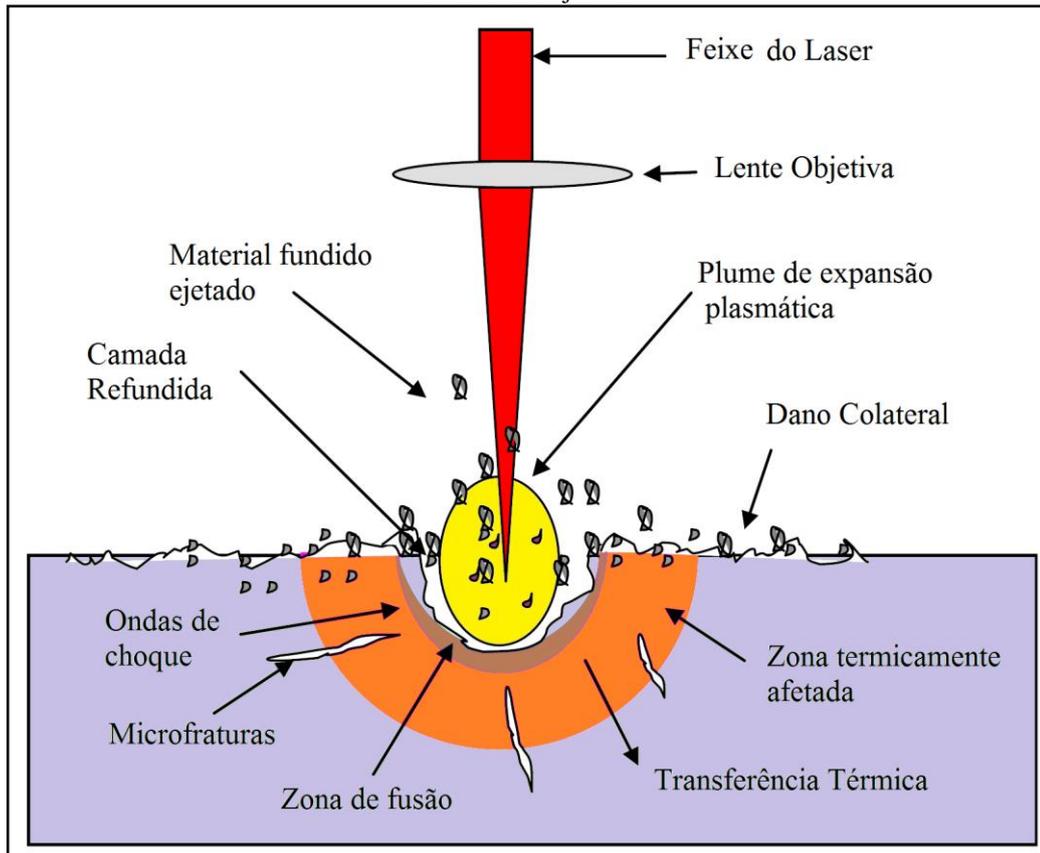
- Luz pode interagir com luz através do meio onde se propaga;
  - A frequência da luz pode mudar à medida em que o pulso se propaga no meio;
- As propriedades se tornam dependentes da intensidade do campo incidente.

O laser de femtossegundo foi desenvolvido como consequência dos descobrimentos do travamento de modo, em um laser de Ti:Safira pelo grupo Sibbet em 1991, sendo o travamento de modo uma consequência da autofocalização dentro do laser. Essa técnica permitiu a geração de pulsos de luz de duração extrema curta, em ordens de picossegundos ( $10^{-12}\text{s}$ ) e de femtossegundos ( $10^{-15}\text{s}$ ).

A base desta técnica é induzir uma relação de fase fixa entre os modos longitudinais da cavidade ressonante do laser. A interferência construtiva entre esses modos pode fazer com que a luz do laser seja produzida como um trem de pulsos. O laser é então dito “travado por fase” ou “travado por modo”.

A interação de um feixe de laser de femtossegundo com a matéria tem muitas aplicações, incluindo análise química, microusinagem, deposição de laser pulsado para revestimento de materiais e cirurgias diversas em medicina a laser. Os lasers ocasionam diversos processos resultantes da interação com a matéria, como aquecimento, fusão, vaporização, ejeção de átomos, íons e moléculas, ondas de choque, iniciação de plasma e expansão de plasma como pode ser visto na **figura 8**.

**Figura 8** - Esquema demonstrando a interação de um feixe do laser com a matéria, sendo este pulso focado com uma lente objetiva.

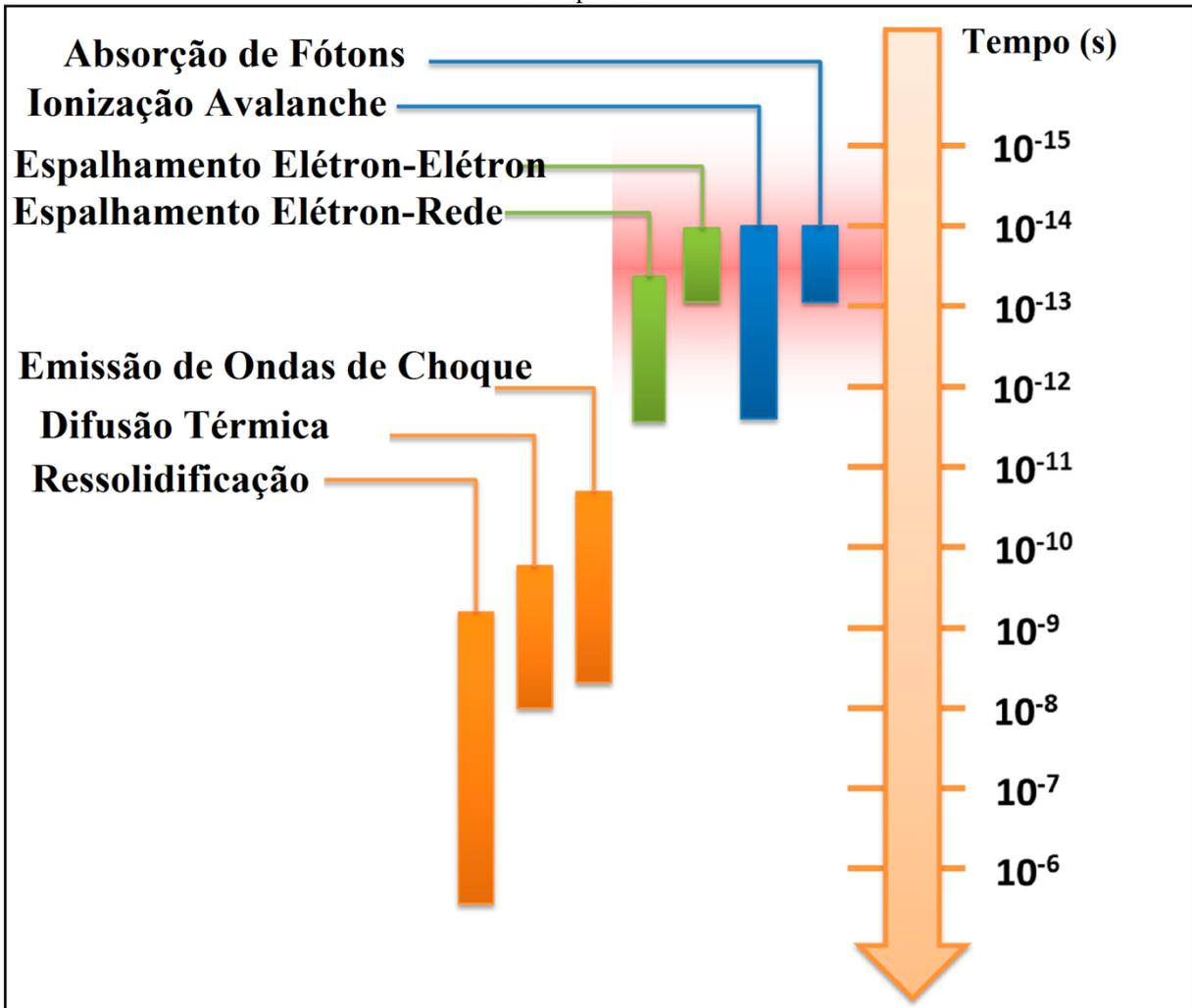


Fonte: O autor (2018).

Fei *et al.* (2014) estabelece que os pulsos intensos com durações de nanossegundos podem ser usados para recozer a rede como uma forma de processamento térmico. Para pulsos de laser ultracurtos no regime de femtossegundos, no entanto, os elétrons e a rede são direcionados para longe do equilíbrio e a desordem da rede pode ocorrer. Durante a interação de um pulso ultracurto com um material transparente, a energia do laser é depositada primeiro nos elétrons, para depois ser transferida para a rede em vários regimes de excitação e relaxamento dos elétrons. Esses regimes e as escalas de tempo dos processos correspondentes são mostradas na **figura 9**.

A ionização multifotônica é o processo de ionização com energia suficiente para remover um elétron do sistema, devido à absorção de múltiplos fótons pelo elétron.

**Figura 9** - Escala de tempo para as típicas interações de pulsos de laser curto e ultracurto em materiais transparentes.

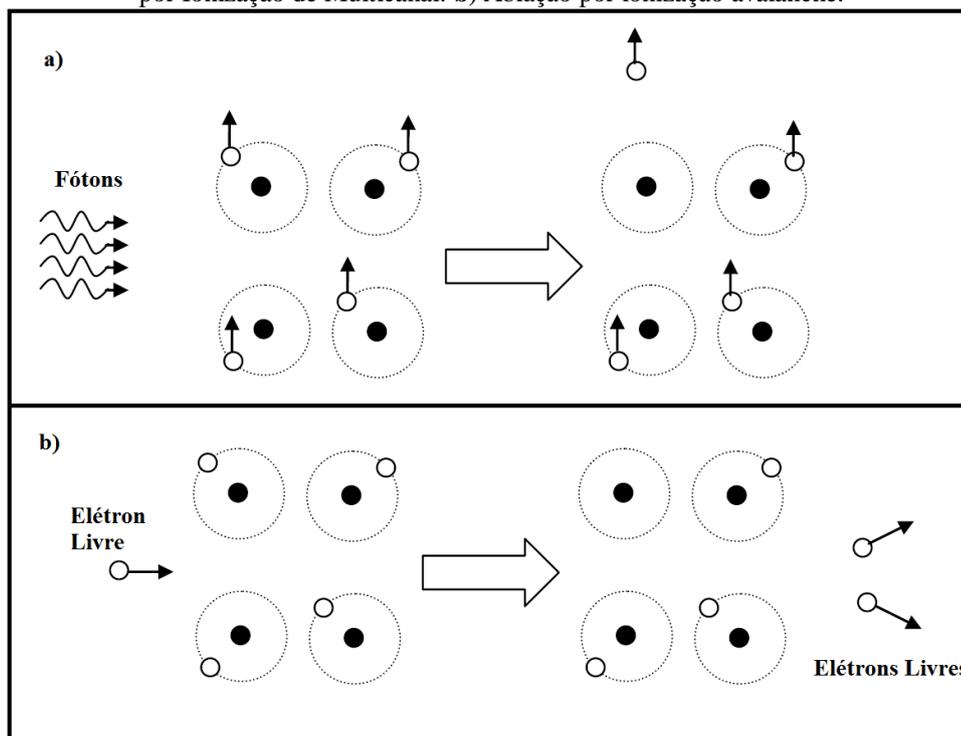


Fonte: Adaptado de Fei *et al.* (2014)

A ionização avalanche ocorre quando há elétrons sementes durante a propagação do pulso, que são originados de defeitos na rede (as zonas de vacância), impurezas (os elementos traços) e variações na concentração do material gerando uma anisotropia de densidade localizada que pode ser causada tanto pelas impurezas como pelos elementos traços que muitas vezes possuem peso atômico diferente e algumas exceções, raios iônicos incompatíveis (elementos metaestáveis).

Esses elétrons sementes também podem ser resultados do próprio pico de alta intensidade do laser de femtossegundo. A **figura 10** representa esse processo de ionização avalanche em comparação com a ionização multifotônica.

**Figura 10** - Esquema dos processos responsáveis pela ruptura induzida pelo laser de femtossegundo. **a)** Ablação por Ionização de Multicanal. **b)** Ablação por ionização avalanche.



Fonte: O autor (2018).

## 2.4.2 Análise das Estruturas Ocasionadas pela Ablação a Laser

Em materiais dielétricos como a safira e o rubi, os osciladores de femtossegundos proporcionam estruturas mais uniformes com formatos mais arredondados, devido ao fato do calor de fundição do material se espalhar para além do volume focal.

Em materiais condutores, como o diamante, a heterogeneidade espacial das estruturas hierárquicas geradas pela ablação do laser pode ser estudada por análise de lacunaridade. Os gráficos de lacunaridade podem ser utilizados para destacar mudanças estruturais, principalmente em termo de sua aspereza ou textura, causadas pelas mudanças nos parâmetros de ablação.

Normalmente, a lacunaridade é calculada usando o Algoritmo de Contagem de Caixa Deslizante, (associado à utilização de imageamento microscópico eletrônico de varredura com exemplo na **figura 11**) onde uma caixa de dimensão  $r$  por  $r$  desliza através de uma imagem binária de tamanho  $M$  por  $N$  e o número de pixels de primeiro plano branco e plano de fundo preto, correlacionando ao inverso de um QR Code de pontos pretos por plano de fundo branco. Nessa caixa é medido em cada posição ao longo da imagem gerando uma distribuição. A lacunaridade  $I$  da imagem é então calculada a partir da distribuição:

$$\lambda(r) = \left( \frac{s_k(r)}{\bar{k}(r)} \right)^2 + 1 \quad (2.2)$$

onde  $s_k$  e  $\bar{k}$  representam o desvio padrão e a média de distribuição de pixels em primeiro plano, respectivamente, em um determinado tamanho de caixa  $r$  (**figura 11**).

A fórmula (2.2) demonstra que  $\lambda(r)$  é uma medida da razão entre o desvio padrão dos pixels do primeiro plano e sua média em um dado  $r$ . À medida que a imagem se torna espacialmente mais heterogênea (maior variância), o  $\lambda(r)$  aumenta, alternativamente sugerindo que uma imagem com valor de lacunaridade maior é espacialmente áspero ou aglomerado, enquanto que uma imagem com um valor de lacunaridade menor corresponde a uma textura fina, com menores variâncias (**figura. 11**).

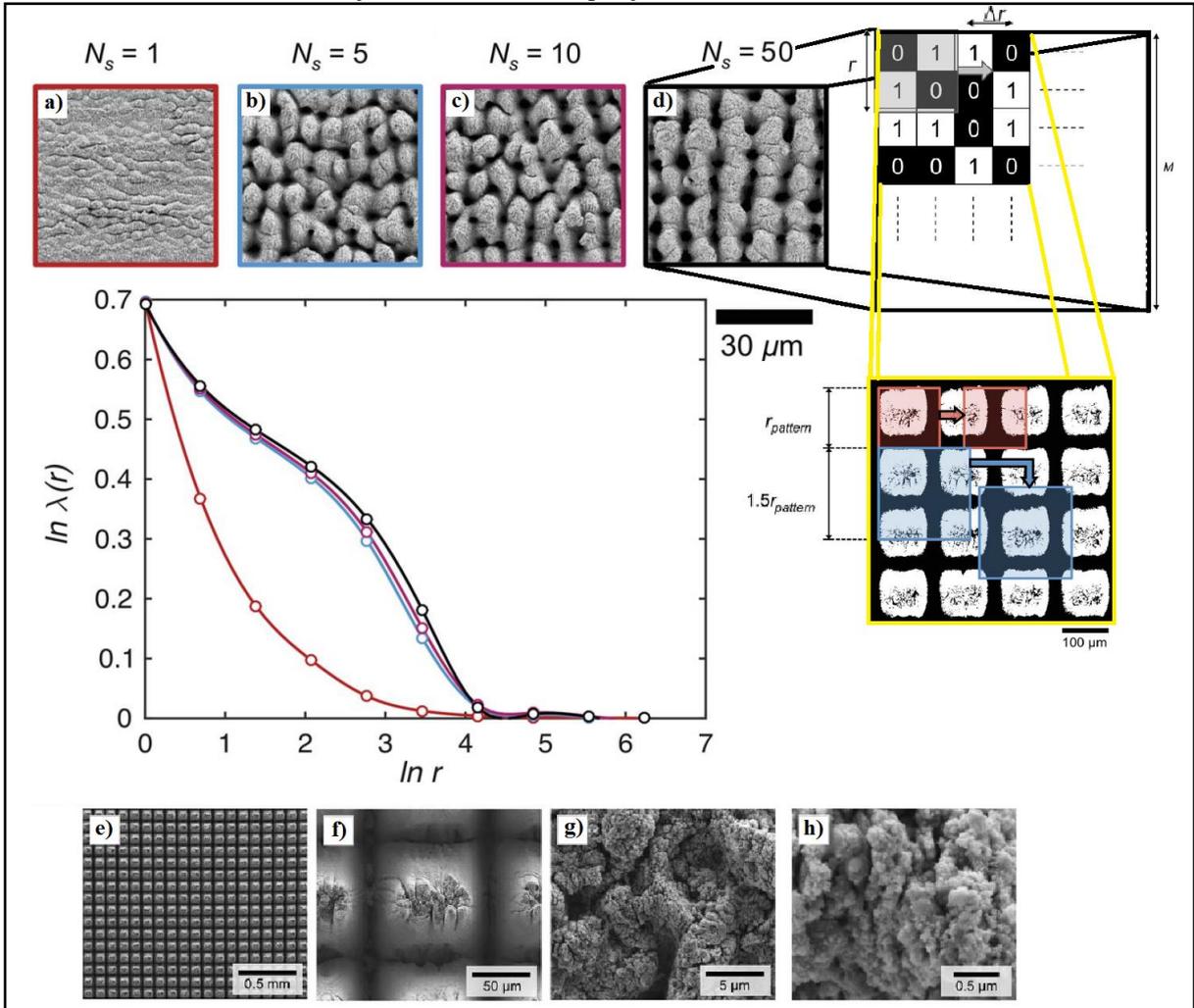
O maior valor de  $\lambda(r)$  é obtido em  $r = 1$ , onde a lacunaridade depende apenas da proporção dos pixels de primeiro plano em relação à imagem inteira e é igual a  $1 / P$ , onde  $P$  é o número total de pixels de primeiro plano divididos pelo número total de pixels. Quando  $r$  se aproxima do tamanho da imagem  $M$ , o desvio padrão normalizado dos pixels do primeiro plano se aproximam de zero e  $\lambda(r)$  tende à unidade.

No entanto, para comparação de estrutura, deve-se observar que os valores de lacunaridade em um único  $r$  não refletem a textura geral, uma vez que  $\lambda(r)$  é dependente do tamanho da caixa  $r$ . Biswas *et al.* (2016) evidenciam que uma maneira de gerar um único parâmetro de lacunaridade é calculando a área sob a curva  $\ln \lambda$  pelo  $\ln$  de  $(r)$ , resultando na fórmula:

$$\theta = \int_0^{\ln M} \ln(\lambda) d \ln(r) \quad (2.3)$$

Onde o  $M$  é a menor dimensão da imagem sendo analisada e  $\theta$  é conhecido como o índice de heterogeneidade espacial. Uma formulação detalhada de  $\lambda(r)$ , seus casos limitados e o uso de  $\theta$  na análise de hierarquia estrutural podem ser encontrados no estudo de Ling *et al.* (2016).

**Figura 11** - Esquema representando o Algoritmo de Caixa Deslizante, com a correlação na figura **d)** à caixa deslizante demonstrando os campos de pixels pretos e brancos e a correlação com o  $r$  padrão. É exibido também um gráfico de  $\ln \lambda(r)$  por  $\ln r$  correlaciona assim o aumento e diminuição dos valores das lacunaridades à variação da textura das imagens. **a), b), c) e d)** possuem os mesmos padrões variando apenas a quantidade de pulsos de laser em 1, 5, 10 e 50, respectivamente, aumentando assim o grau de heterogeneidade espacial. Sendo que **e), f), g) e h)** apresentam os mesmos padrões, variando apenas a magnificação, evidenciando, não só a lacunaridade da topografia da superfície variando gradativamente com a escala, como também a sua tendência em relação ao aumento da ampliação revertendo dentro de certos intervalos da escala.

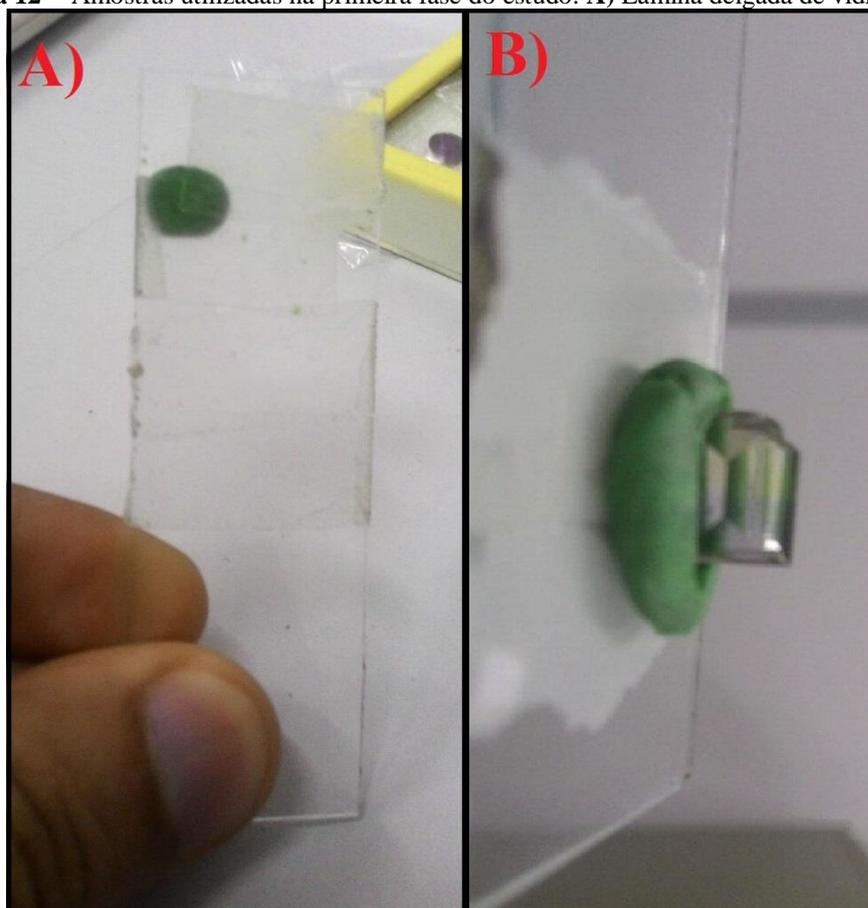


Fonte: Adaptado de Ling *et al.* (2016).

### 3 METODOLOGIA

Em um primeiro momento, foram analisadas uma lâmina de vidro (**figura 12(a)**) e um cristal lapidado de ametrino (variedade gemológica de quartzo, composto por ametista e citrino) **figura 12(b)** com o intuito de avaliar a viabilidade do projeto e estabelecer parâmetros iniciais para o desenvolvimento do mesmo.

**Figura 12** - Amostras utilizadas na primeira fase do estudo. **A)** Lâmina delgada de vidro. **B)** Ametrino.



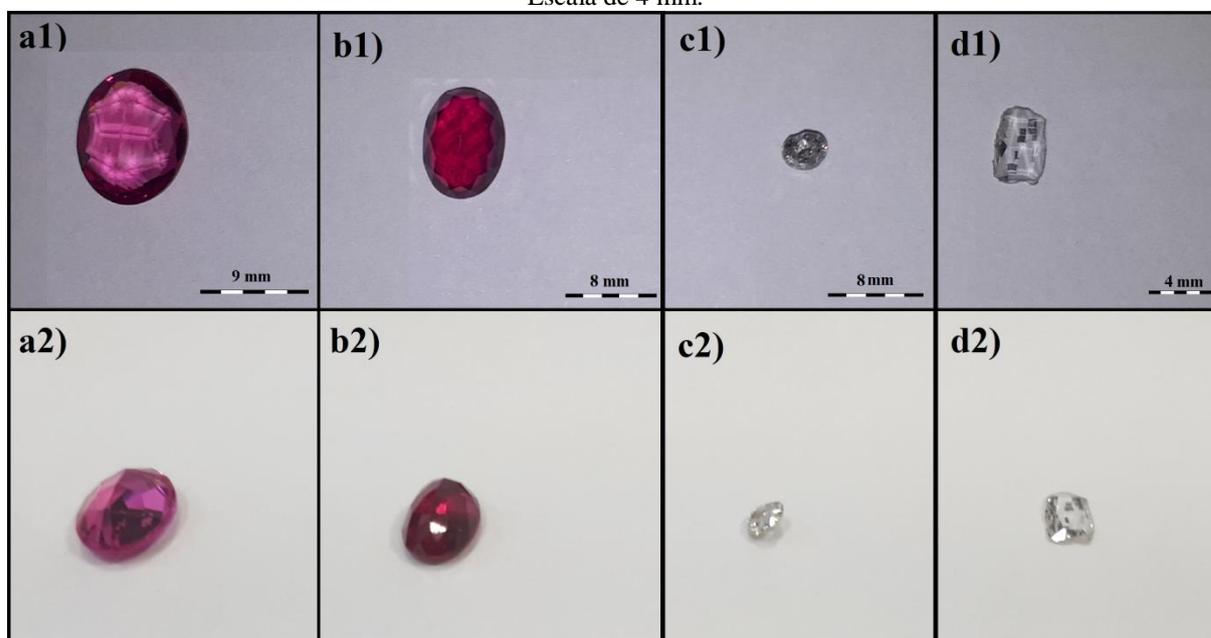
Fonte: O autor (2018).

Após a validação inicial, foram estudadas quatro gemas: uma safira (**figura 13(a)**), um rubi (**figura 13(b)**) e dois diamantes (**figura 13(c) e (d)**). O segundo diamante e a safira foram adicionados ao trabalho devido à quantidade de testes necessários para se encontrar os valores ideais dos parâmetros estudados do laser na microinscrição dos seus certificados. Em virtude da adição dessas gemas, mais áreas foram acrescentadas para a realização dos experimentos.

A safira foi escolhida como segunda amostra do rubi, quando foi percebido no estudo que ambos se comportaram de maneira igual para a inscrição do código em suas superfícies

utilizando do laser de femtossegundos, como também por serem variedades do mineral coríndon, constituindo-se assim, em uma maneira viável de comprovar tais afirmações.

**Figura 13** - Amostras gemológicas estudadas. onde: **1)** Fotos retiradas com as gemas com mesa para cima e com um pouco menos de intensidade de luz. **2)** Foto retirada com as gemas com a culaça/ponta e pavilhão para cima e com um pouco mais de intensidade na iluminação. **a)** Amostra de safira rosa. Escala de 9mm **b)** Amostra de rubi. Escala de 8mm. **c)** Amostra de diamante 01. Escala de 8mm. **d)** Amostra de diamante 02. Escala de 4 mm.



Fonte: O autor (2018)

### 3.1 CERTIFICADO GEMOLÓGICO

Foi desenvolvido um certificado gemológico respeitando as normas internacionais e nacionais com base em avaliação da literatura, das normas, legislações e instituições que atuam no setor, no que diz respeito à caracterização gemológica, tanto para certificação como para laudo técnico.

Das normas analisadas, normas internacionais **NP EN ISSO/IEC 17025** (no Brasil – **ABNT NBR ISO/IEC 17025**, apenas para os laboratórios), **ISO TR 11211**, **ISO 18323**, **Kimberley** (feito pela ONU). Das nacionais, temos: ABNT, IBGM e DNPM com as normas **ABNT NBR 12254** e a **10630**. Sendo ISO, *Internacional Organization of Standardization* (Organização Internacional de Normalização); IEC, *Electrotechnical Commission* (comissão eletrotécnica); ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas; IBGM, Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos e o antigo DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral que agora chama-se ANM, Agência Nacional de Mineração. Também foram estudadas as

metodologias empregadas pelos maiores institutos gemológicos do mundo englobando diversos equipamentos.

Das instituições gemológicas internacionais, foram avaliadas: **GIA** (*Gemological Institute of America*); **AIGS** (*Asian Institute of Gemological Sciences*); **IGI** (*Internacional Gemological Institute*); e o **SSEF** (*Schweizerische Stiftung für Edelstein-Forschung*); **GGA** (*German Gemmological Association*); **GII** (*Gemological Institute of India*); **IGE** (*Instituto Gemológico Espanhol*); **APG** (*Associação Portuguesa de Gemologia*); **IGM** (*Instituto Gemological de Madrid*); **EGL** (*European Gemological Laboratory*); **AGL** (*American Gemological Laboratory*); **AGS** (*American Gemological Society*); **AGSL** (*American Gem society Laboratories*); **GIT** (*Gem & Jewellery Institute of Thailand*); **GGL** (*Gubelin Gemological Laboratory*); **LFG** (*Laboratoire Français de Gemologie*).

Das instituições de caracterização gemológica, nacionais, foram avaliadas: o **IBGM** (*Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos*); **CETEM** (*Centro de Tecnologia Mineral*); **GemLab** (*Consultoria em Gemologia e Engenharia Mineral*); **Real Gems Lab** (*Consultoria Gemológica Walter Leite*).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO GEMOLÓGICA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS: DIAMANTE, RUBI E SAFIRA

A caracterização gemológica é dividida em duas etapas, sendo elas **a identificação e a qualificação**.

**A identificação** tem como objetivo identificar o mineral, a variedade gemológica e a presença ou não de tratamentos ou sintetização. Essa avaliação é feita nas propriedades físicas, químicas e ópticas das amostras. Foram utilizados dos equipamentos:

O polariscópio e conoscópio, que analisa a anisotropia da gema e o sinal óptico da mesma, separando-a em isotrópica, anisotrópica, uniaxial (positiva ou negativa) e biaxial (positiva ou negativa). Foi utilizado o polariscópio e conoscópio da marca Fable (**figura 14(a)**), do laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia da UFPE.

O dicróscópio, que tem a finalidade de averiguar se o mineral apresenta dicróismo (apresentando duas cores diferentes) ou tricróismo (três cores diferentes) resultado da anisotropia uniaxial ou biaxial, respectivamente, da gema. Foi utilizado um dicróscópio de marca genérica **figura 14(b)**, de pertence do autor.

Um microscópio gemológico com aumento de 4,5x a 180x, inclinável e com adaptação para célula de imersão e polariscópio, da marca Amscope, modelo GM400TX (**figura 14(c)**), para estudar as inclusões presentes nas gemas de pertence do autor.

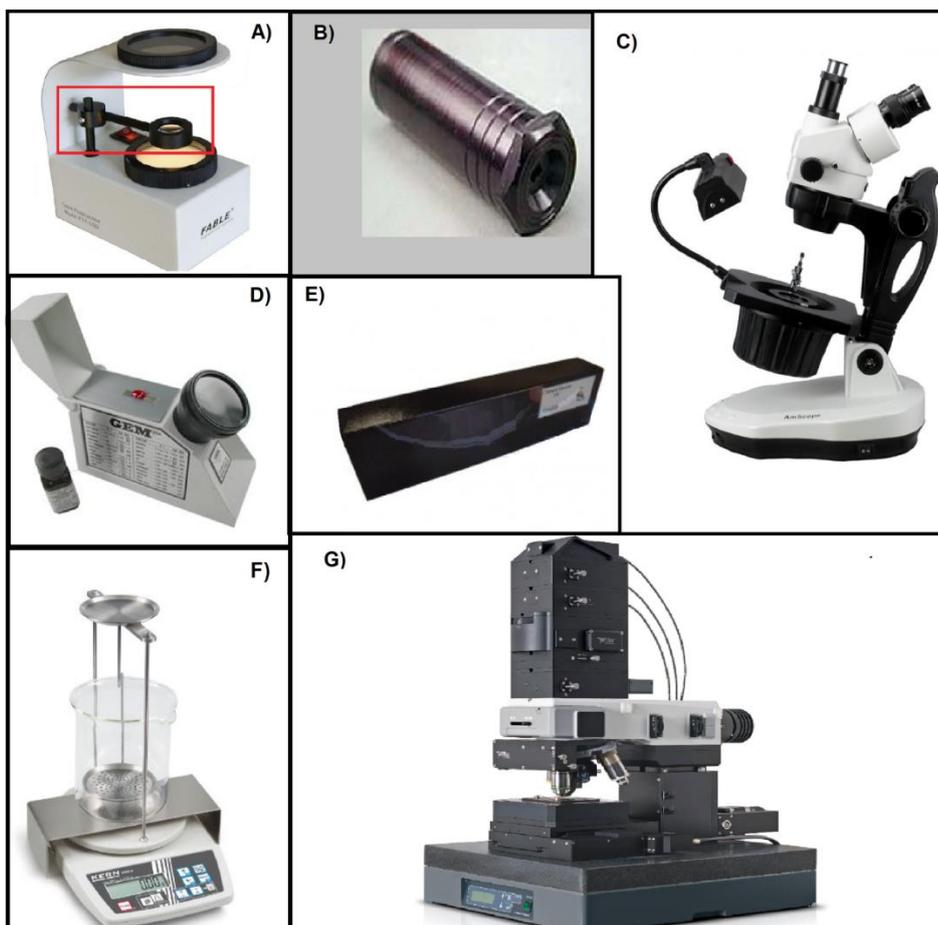
O refratômetro gemológico para medir os índices de refração da gema. Foi utilizado um refratômetro gemológico de marca genérica (**figura 14(d)**), de pertence do autor.

Um emissor ultravioleta com duas lâmpadas emissoras de UV, uma de onda em 254nm e outra em 365nm da marca CianLab (**figura 14(e)**) utilizado para distinguir se a gema possui ou não fluorescência nas ondas longas e curtas e qual a cor típica de sua fluorescência do laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia da UFPE.

Uma balança hidrostática de precisão em microgramas da marca Fable (**figura 14(f)**), para medir a densidade relativa das gemas de pertence do autor.

Um espectroscópio Raman marca WITec Alpha 300R (**figura 14(g)**), do MackGraphe, da Universidade Presbiteriana de Mackenzie, e foi utilizado para analisar a composição química das amostras.

**Figura 14** - Equipamentos utilizados na identificação gemológica.



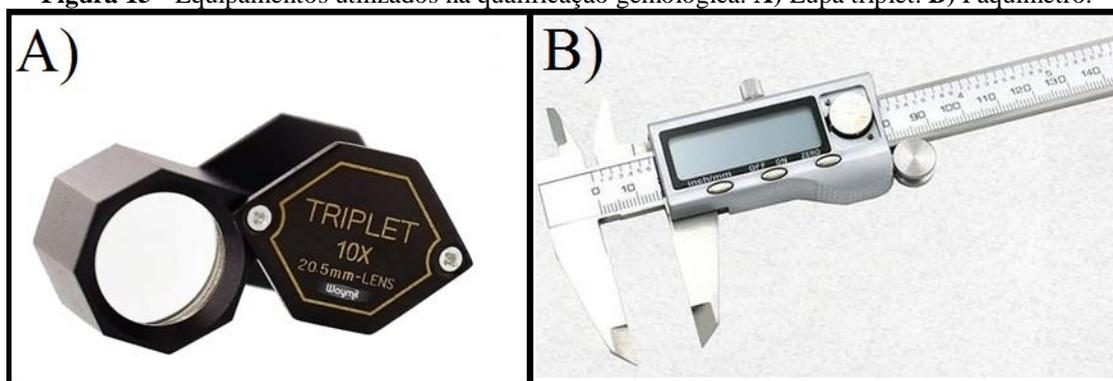
Fonte: O autor (2018).

A **qualificação** é a medida das qualidades físicas e econômicas da gema. A qualidade da gema é avaliada pela sua cor, pureza, lapidação (ou aproveitamento) e peso.

Classificar a qualidade física é atribuir valores imutáveis à gema., como sua cor, sua lapidação ou aproveitamento e peso. São valores que independem do mercado e seguem normas preestabelecidas. Classificar a qualidade econômica é atribuir valores mutáveis à gema, que são estritamente baseados no mercado, como dizer quão desejada é aquela cor, pureza, lapidação, em uma nota que pode ser tanto numérica de 0 a 10 como conceitual. Tais valores podem modificar à medida que o mercado internacional altera seu gosto, em uma passagem espontânea ou uma jogada de marketing. Tudo isso com foco no mercado internacional como um todo.

A qualificação foi realizada utilizando de uma lupa triplet de 20,5mm de diâmetro com aumento de 10 vezes de marca genérica (**figura 15(a)**), um paquímetro com precisão em submilimétrica (**figura 15(b)**) e uma balança de precisão (mesma utilizada na identificação).

**Figura 15** - Equipamentos utilizados na qualificação gemológica. **A)** Lupa triplet. **B)** Paquímetro.

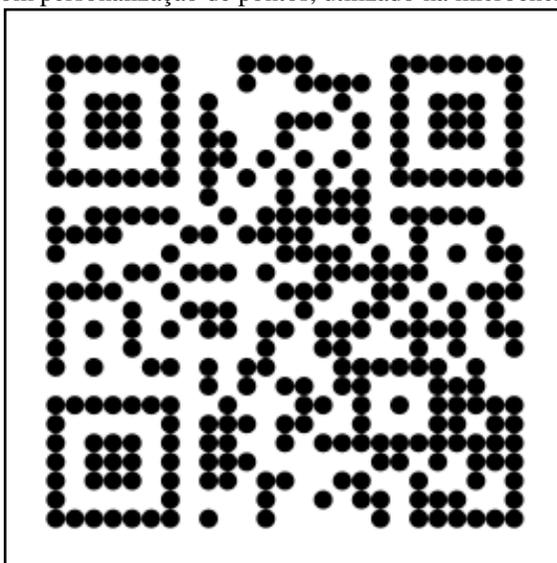


Fonte: O autor (2018).

### 3.3 MICROENCRIPTAÇÃO DOS CERTIFICADOS

A microcriptação do certificado foi realizada em duas etapas. Primeiro foi encriptado o certificado em um QR Code personalizado para pontos com taxa de correção média, mostrado na **figura 16**. Este código redireciona para [www.gemroyalty.com](http://www.gemroyalty.com), do autor.

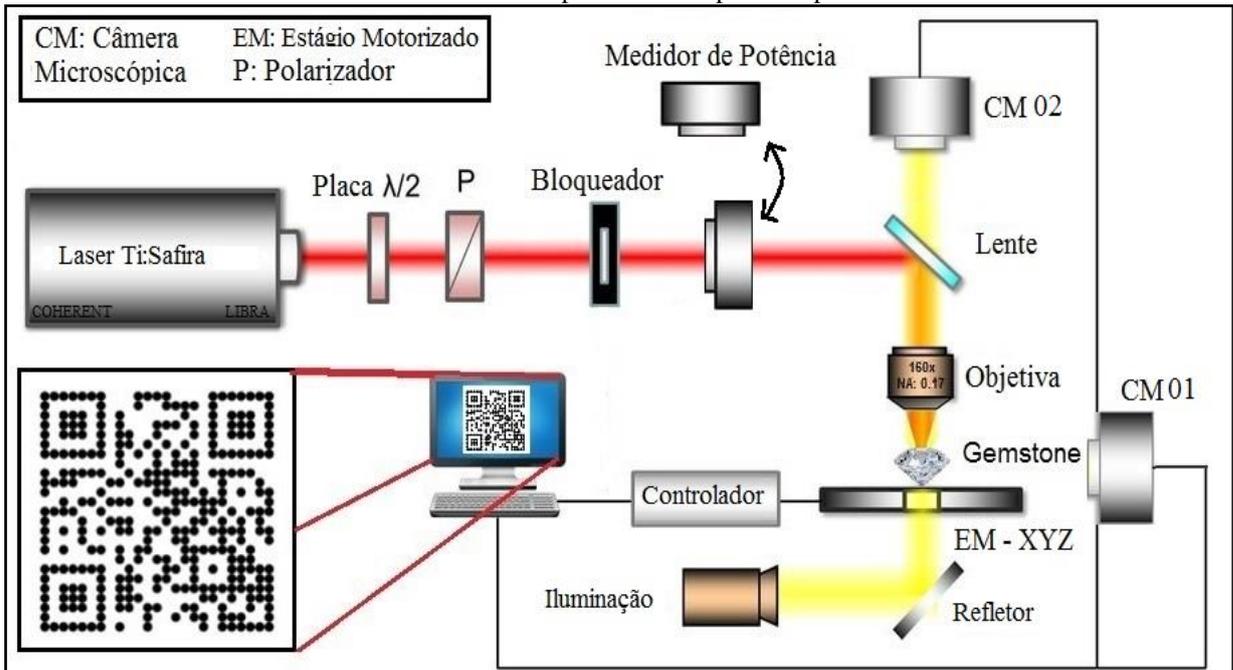
**Figura 16** - QR Code com personalização de pontos, utilizado na microcriptação dos certificados.



Fonte: O autor (2018).

Na segunda etapa se realizou a inscrição do código, microscopicamente, na superfície das gemas estudadas. Para a inscrição, foi utilizado de uma mesa óptica (Newport) como base da construção do design para alinhar os elementos ópticos com real garantia de estabilidade e redução de vibrações, adicionando ao sistema do laser de pulsos ultracurtos, um amplificador regenerativo Ti:Safira (Libra Ultrafast Amplifier Laser System, Coherent), uma placa de meia onda, um polarizador linear, um bloqueador manual, um medidor de potência, uma câmera microscópica, um estágio de translação motorizado, um sistema de iluminação de luz transmitida com o auxílio de um microscópio petrográfico e um computador ligado ao controlador do estágio motorizado. Na **figura 17** está demonstrado o esquema geral do trabalho que pode ser dividido em dois, pelo fato do microscópio CM 02 e a iluminação inferior ficarem em outra sala, acoplados em um segundo computador.

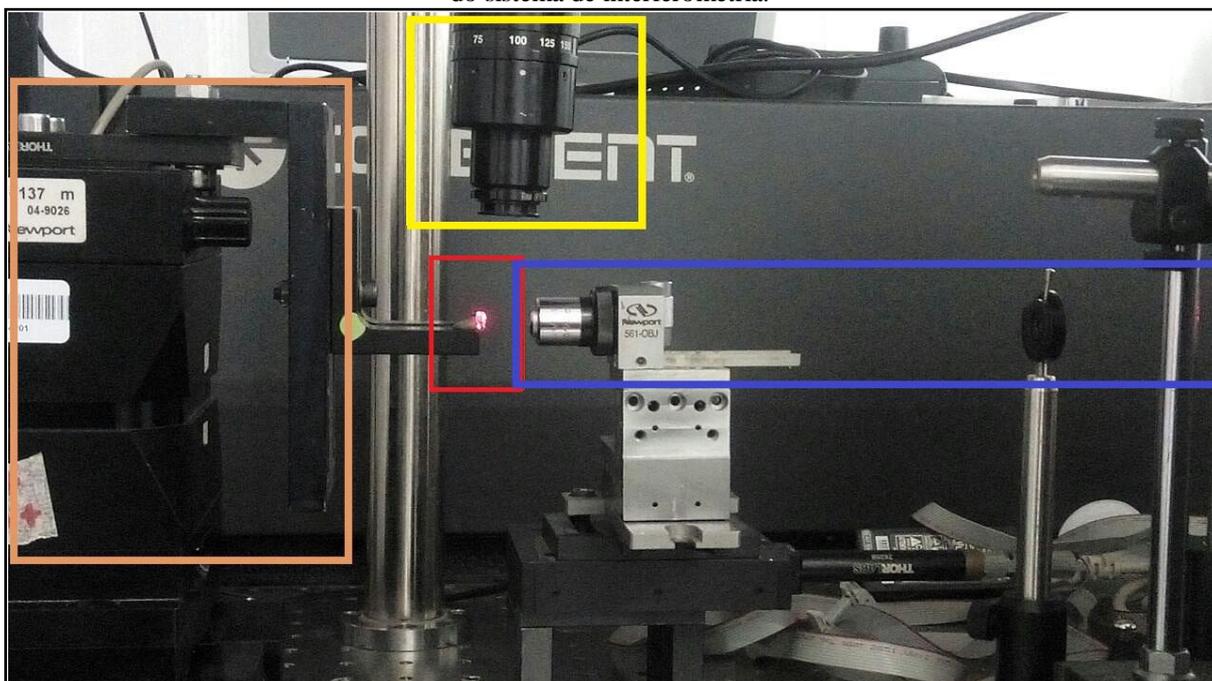
**Figura 17** - Design e estruturação dos equipamentos utilizados no desenvolver da inscrição. O medidor de potência pode entrar e sair do sistema na posição demonstrada na figura. Um outro medidor de potência encontra-se dentro do Laser Ti:Safira e pode ser acompanhado pelo software do mesmo.



Fonte: O autor (2018).

Para o deslocamento das amostras nos eixos X, Y e Z, foi utilizado o estágio de translação motorizado micrométrico Newport, onde a amostra é colocada em um braço fixado ao motor. Acima da amostra foi posicionado uma câmera microscópica acoplada (**CM 01**). Na **figura 18** é exibido o posicionamento dos equipamentos, com o motor Newport, a objetiva em um segundo motor Newport (mais simples que se movimenta apenas em profundidade), a amostra colocada no motor com o auxílio de uma massa de modelar e, uma íris utilizada para auxiliar no processo de horizontalização da face trabalhada da amostra com o feixe do laser, descrito à frente.

**Figura 18** - Foto do posicionamento da amostra no design desenvolvido. Está representado em **marrom**, o motor de movimentação nos eixos X, Y e Z; em **amarelo** o microscópio acoplado; em **vermelho** a amostra de rubi e em **azul**, o caminho por onde vem o feixe do laser, a objetiva ligada a um miniestágio motorizado e parte do sistema de interferometria.



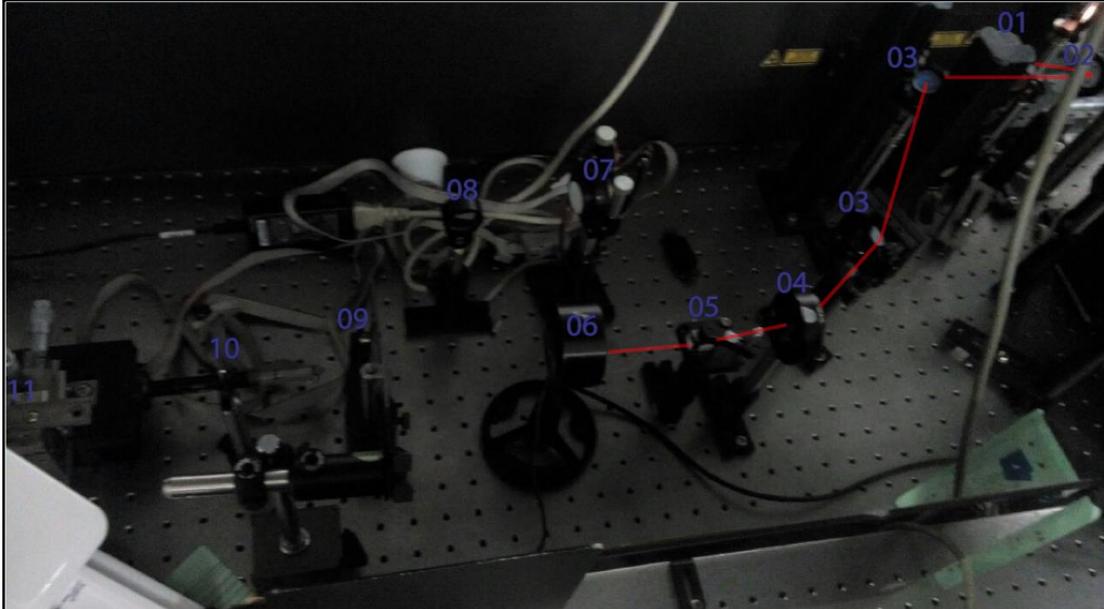
Fonte: O autor (2018).

Na **figura 19** é mostrado o bloqueador, o medidor final, o cristal polarizador e a placa de meia onda, utilizados nesta metodologia. Parte do sistema de interferometria também pode ser visto nesta figura.

A interferometria foi a metodologia utilizada para realizar o alinhamento da face a ser trabalhada da amostra em uma total perpendicularidade com o feixe do laser. Neste processo, foi utilizado um apontador (laser) de diodo de classe II (com potência menor que 1 mW), um divisor (splitter) um viro refletor e um quadro para projeção, onde podem ser vistos na **figura 20**.

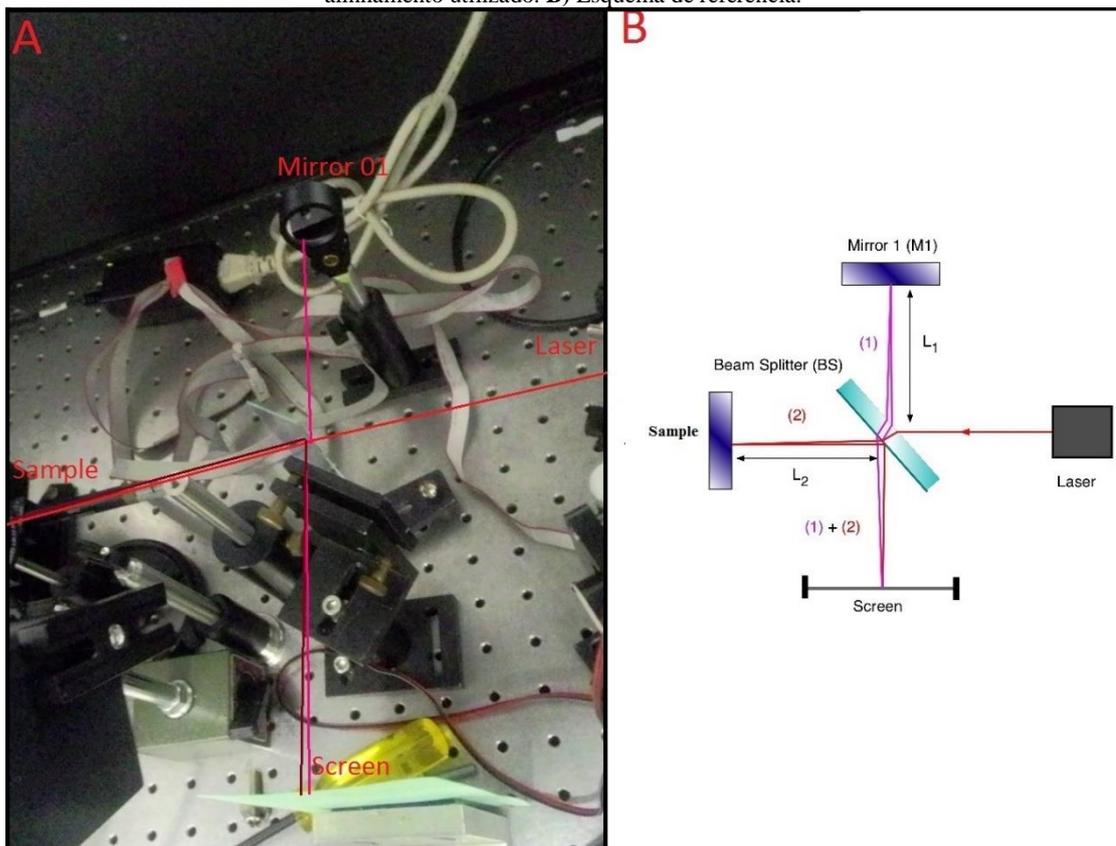
Devido ao drift (variação) da potência do laser Libra, foi utilizado dois medidores de potência, um pertencente ao próprio Libra, na saída do feixe, e um outro da marca Coherent modelo Fieldmaster, na parte final do feixe, após a placa de meia onda e o polarizador. Realizou-se uma correlação entre a variação nos dois medidores e se estabeleceu um intervalo entre 10 e 15 segundos para compensar a variação do drift, utilizando-se da placa de meia onda, que controla a potência do feixe final.

**Figura 19** - Foto da mesa óptica apresentando o detector do medidor de potência dentro do sistema. Em vermelho, ilustrando o feixe de laser. **01** É a saída do feixe do laser do sistema Libra; **02** lente divisora de feixe (beam splitter); **03** são as duas lentes de refração para reposicionar o laser; **04** é a placa de meia onda, para controlar a potência final; **05** polarizador linear; **06** detector do medidor de potência; **07** é o laser de diodo usado na interferometria; **08** lente refletora utilizada na interferometria; **09** bloqueado (shutter); **10** íris utilizada para auxiliar no alinhamento do feixe; **11** miniestação motorizada com objetiva. A partir da íris, o caminho do feixe e os equipamentos estão ilustrados na figura 17.



Fonte: O autor (2018).

**Figura 20** - Método de interferometria para averiguar e calibrar a face da amostra, deixando-a perpendicular ao laser. Linha vermelha indica o laser que vem da fonte, a linha rosa indica a primeira reflexão e refração do laser no interferômetro, a linha marrom indica o laser refletido da amostra e refletindo (de sentido inverso da rosa) no interferômetro. **A)** Foto do alinhamento utilizado. **B)** Esquema de referência.



Fonte: O autor (2018).

Das propriedades fixadas, ou seja, que não foram testadas variando:

- Polarizador. Foi utilizado um polarizador linear.
- Taxa de repetição, comprimento de onda e duração do pulso. Foi fixada a taxa em 1khz, com comprimento de onda de 800nm e duração de pulso de 100fs.

Dentre as propriedades que variaram:

- Potência de 1mW a 210mW.
- Profundidade do foco relativa, do feixe do laser na amostra, variando de 10 $\mu$ m a 250 $\mu$ m.
- Distância entre os centros de ablação de 10 $\mu$ m a 35 $\mu$ m
- Objetivas – Lente 01 (magnificação 40x e NA 0,30), Lente 02 (magnificação 160x e Na 0,17) e Lente 03 (magnificação 40x e NA 0,65).
- Tempo de exposição, da amostra ao feixe de laser, de 1 a 10 segundos.

A profundidade de foco do feixe do laser na amostra pode variar dependendo do índice de refração e da anisotropia do material ao qual o feixe do laser se propaga. Foi utilizado uma profundidade de foco relativa, sendo fixado o foco no ponto mais superficial da amostra, bloqueado o feixe e movimentado a amostra com o estágio motorizado para o foco coincidir com a profundidade desejada, sendo posteriormente liberado o feixe do laser. Foi utilizado desta técnica por ser mais rápida de verificar, da não necessidade de metodologias e/ou equipamentos extras, além do que, para os mesmos parâmetros do laser e um mesmo material a ser processado, a reprodutibilidade da técnica é garantida.

Foi adotada uma abreviação, que podem ser vistas ao longo do trabalho para simplificar a descrição do **conjunto de parâmetros (Set)** testado. Esses sets podem ser apresentados da seguinte maneira:

- **Pot06/Prof50/Dist10:** exemplo onde significa: potência de 06mW, profundidade relativa do foco do laser de 50 $\mu$ m e distância entre os centros das ablações de 10 $\mu$ m.

Para a averiguação total da influência de cada parâmetro variante no resultado final de um QR Code, seria necessário a inscrição 290.400 QR Codes em cada variedade gemológica estudada. Devido a tal fator, foram utilizados diversos meios para simplificar e agilizar as análises como: a profundidade de foco relativa; a utilização de análises de resultados por

métodos visuais e análogas às descritas na literatura; a metodologia de análise da qualidade da ablação pontual e ponto a ponto (descrito no próximo subcapítulo); a utilização de quartzo e lâmina delgada e a utilização de grandes variações nos parâmetros para os testes iniciais.

O planejamento dos testes realizados para as variações dos parâmetros, estão expressos no **capítulo 04 – Análises Experimentais**.

### 3.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

As avaliações dos resultados obtidos durante o trabalho foram realizadas por quatro equipamentos diferentes durante etapas distintas do mesmo. Os equipamentos aplicados foram: Microscópio petrográfico; microscópio gemológico; microscópio eletrônico de varredura e espectroscópio Raman.

#### 3.4.1 Análise de Qualidade da Ablação: Pontual e Ponto a Ponto

Para avaliar os parâmetros necessários para produzir um QR Code funcional de melhor qualidade (com resposta de leitura rápida, necessitando de uma menor taxa de correção), menor tamanho, menor dano ao material que foi tratado e sem a necessidade de produzir um QR Code completo para cada set testado (devido ao tempo e à quantidade de material necessário para tal), foi utilizado de dois métodos de análise, a **pontual** e a **ponto a ponto**.

Em termo de **qualidade da ablação** nos materiais, esquematizado na **figura 8 e figura 21**, se poder estabelecer como fatores importantes para a produção de um QR Code com alta qualidade os seguintes pontos:

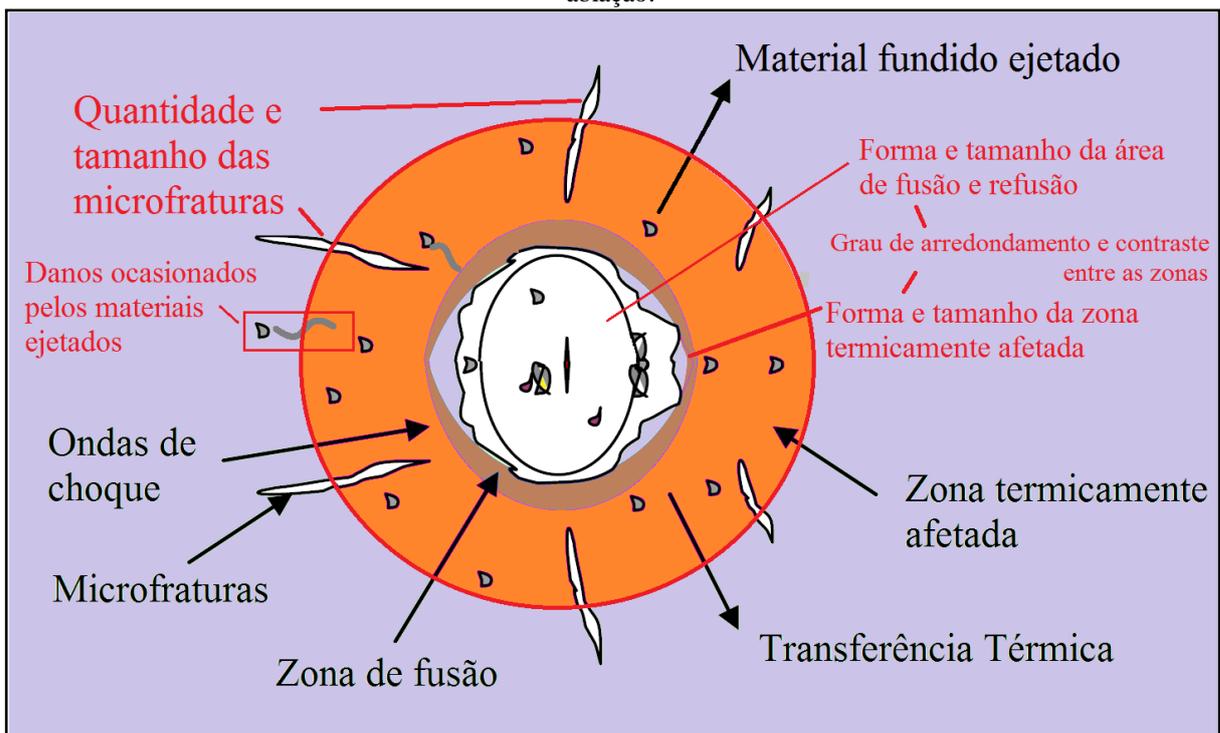
1. Simetria e homogeneidade nas zonas onde o material foi fundido e refundido.
2. Dano colateral, tanto pelo material fundido ejetado como pela geração de microfraturas.
3. Tamanho, intensidade e formas das áreas termicamente afetadas.
4. Contraste e simetria entre as zonas onde o material foi fundido e as zonas vizinhas e/ou entre os centros de ablação.

A **análise de qualidade da ablação pontual** consistiu na avaliação dos resultados da interação do feixe do laser com a amostra tratada em um único ponto de ablação, ou seja, sem considerar as interações entre duas ou mais ablações. Para realizar tal análise, foram estudados os fatores **1, 2 e 3** da qualidade da ablação para cada set do laser pelos diversos métodos descritos, mas principalmente pelo microscópio petrográfico. A **figura 21** mostra um

esquema como essas áreas se comportam, destacando em vermelhos as medições que são realizadas.

A **análise de qualidade da ablação ponto a ponto** consistiu na avaliação dos resultados da interação de múltiplas ablações nas amostras estudadas. Uma forma de averiguar a qualidade, considerando o fator de interação entre os diversos pontos de ablação, foi a criação do **coeficiente de interação ponto a ponto (CPP)**.

**Figura 21** - Esquema demonstrando as diversas zonas e estruturas geradas na interação do feixe do laser com o material processado. Em vermelho estão sinalizadas as análises realizadas para a medição da qualidade de ablação.



Fonte: O autor (2018).

O **CPP** mede a interação das ablações de pontos vizinhos em um ponto central, em diversas situações que podem ocorrer em um QR Code e foi idealizado a partir dos estudos das estruturas hierárquicas geradas pela ablação do laser em análises de **Lacunaridade** e análise de **Algoritmo de Contagem de Caixa Deslizante**.

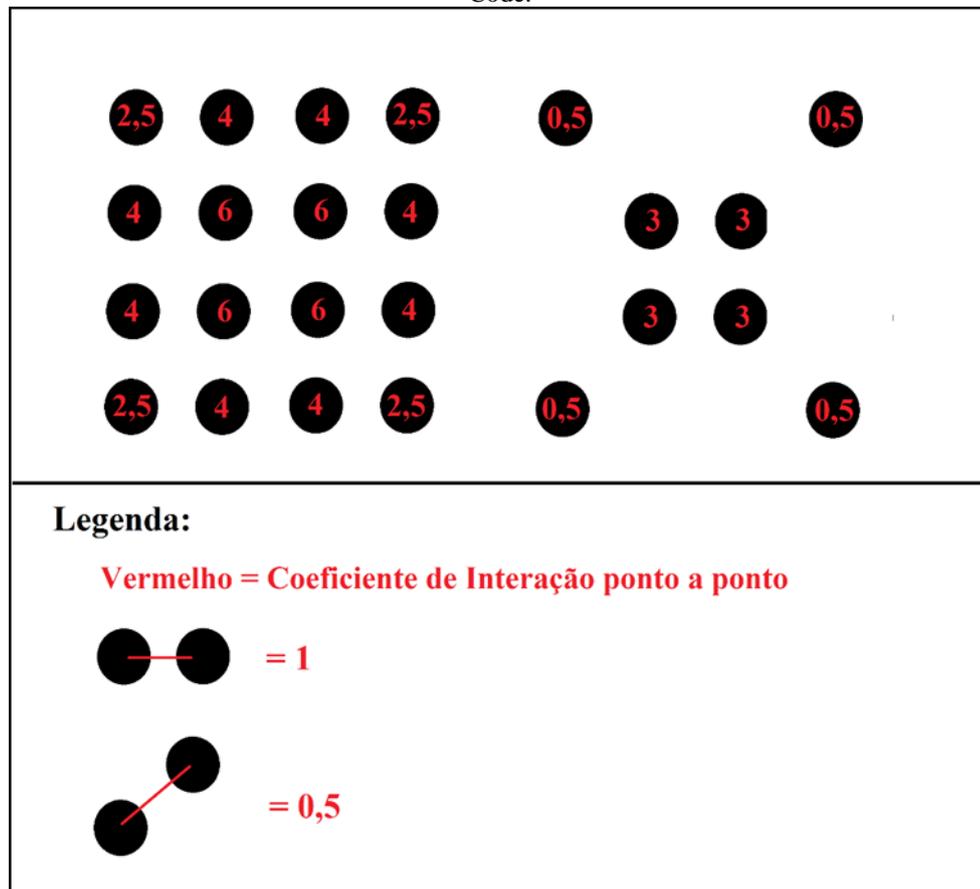
Para classificar cada situação de interação de ablação em um ponto central, foi estabelecido que o CPP é igual ao somatório do inverso do quadrado da distância entre um ponto central e os diversos centros de ablação vizinhos.

$$\text{CPP} = \sum (1 / d_{pp}^2) \quad (3.1)$$

onde  $d_{pp}$  = distância entre o centro da ablação em um ponto com um centro da ablação de um ponto vizinho.

Na **figura 22**, são exibidos os diferentes tipos de CPPs que podem aparecer em um QR Code. Cada tipo de CPP foi estudado, tanto individualmente como em conjunto, para diferentes conjuntos de parâmetros do laser.

**Figura 22** - Esquema ilustrativo dos possíveis coeficientes de interação ponto a ponto, presentes em um QR Code.



Fonte: O autor (2018).

### 3.4.2 Análise em Microscópio Petrográfico

Foi utilizado um microscópio petrográfico da marca Olympus e modelo BX51 (**Fig. 23**), com magnificação de 5x a 1000x, pertencente ao Departamento de Física da UFPE.

**Figura 23** - Microscópio Petrográfico Olympus BX51.



Fonte: Site: [www.olympus-ims.com/bx51](http://www.olympus-ims.com/bx51).

A microscopia petrográfica foi realizada durante todas as etapas do trabalho após cada planejamento feito e em todos os materiais, para avaliar se os testes foram feitos conforme o planejado e avaliar a qualidade das marcas.

A **figura 24** mostra um exemplo de ablações bem distintas em lâmina delgada e como essas foram avaliadas por microscopia petrográfica. Nos testes expressos nesta figura, a objetiva e o tempo de exposição não variaram. A **objetiva** utilizada foi a **lente 01** e o **tempo de exposição** foi de **cinco segundos**.

Para calcular o grau de arredondamento, foi utilizado a relação do eixo Y pelo eixo X tanto para a área de fusão ( $A_f$ ) como para a área termicamente afetada ( $A_{ta}$ ). Os valores entre 0,95 e 1,05 são tidos como de bom grau de arredondamento. Foi calculado o tamanho dos eixos maiores de cada área, onde, quanto menor melhor a qualidade da marca gerada. A zona com maior concentração das marcas geradas pelos materiais ejetados foi delimitada com o intuito de classificar nos materiais de estudo (diamante, rubi e safira), e que podem prejudicar no contraste da área de fusão com o seu entorno. Contraste esse essencial para os princípios da leitura do QR Code.

Na **figura 24(a)**, foi utilizado uma potência do laser de 120mW e uma profundidade relativa de foco de 50 $\mu$ m. A forma da área de fusão é razoável, com textura sem cisalhamentos mas seu grau de arredondamento foi fraco, 1,4 (razão eixo Y/ eixo X). Tal grau inviabiliza a produção de um QR Code. O eixo maior da área de fusão foi medido em 28 $\mu$ m.

A forma da área termicamente afetada se apresentou com textura cisalhante, além de uma má centralização, onde a zona sudoeste (em relação à área de fusão) é maior que as demais. O grau de arredondamento da área termicamente afetada foi de 0,95, dentro dos parâmetros de qualidade boa. Seu eixo maior foi calculado em  $190\mu\text{m}$ , muito grande em relação à área de fusão.

Na **figura 24(b)**, foi utilizado uma potência do laser de 210mW e uma profundidade relativa de foco de  $50\mu\text{m}$ . A forma e grau de arredondamento da área de fusão foram consideradas boas, com tamanho no eixo maior de  $23\mu\text{m}$ . A área termicamente afetada mostrou-se muito grande, cisalhada e de grau de arredondamento muito baixo.

Na **figura 24(c)**, a forma e arredondamento da área de fusão foi muito irregular e baixa, respectivamente. Um outro fator importante foi a forma da área termicamente afetada, que se apresentou pequena em relação à  $A_f$  e sem cisalhamentos mas com uma forma irregular gerando uma “calda”.

A **figura 24(d)**, mostrou uma área de fusão de baixo grau de arredondamento com uma vasta e intensa zona de danos ocasionados por materiais ejetados e uma área termicamente afetada grande e descentralizada.

As análises descritas anteriormente para cada zona, levando em consideração as interações de múltiplas ablações, foram avaliadas da mesma maneira mas, para cada CPP presente em um QR Code. A **figura 25** mostra um exemplo de avaliação dos CPPs.

Observa-se que os CPPs 6 (**figura 22**) são os melhores para análise de controle de qualidade. Isso acontece por esses CPPs possuírem maiores interações que os demais, além dessas interações serem por diferentes sentidos de sua circunferência. As demais CPPs são avaliadas apenas para os sets que já passaram pelo padrão de qualidade da avaliação da CPP 6, para medir a uniformidade das suas variações nas diferentes orientações de interação. Para os testes expressos nesta figura, a objetiva utilizada foi a **lente 02** e o tempo de exposição das amostras ao feixe do laser foi de **um segundo**.

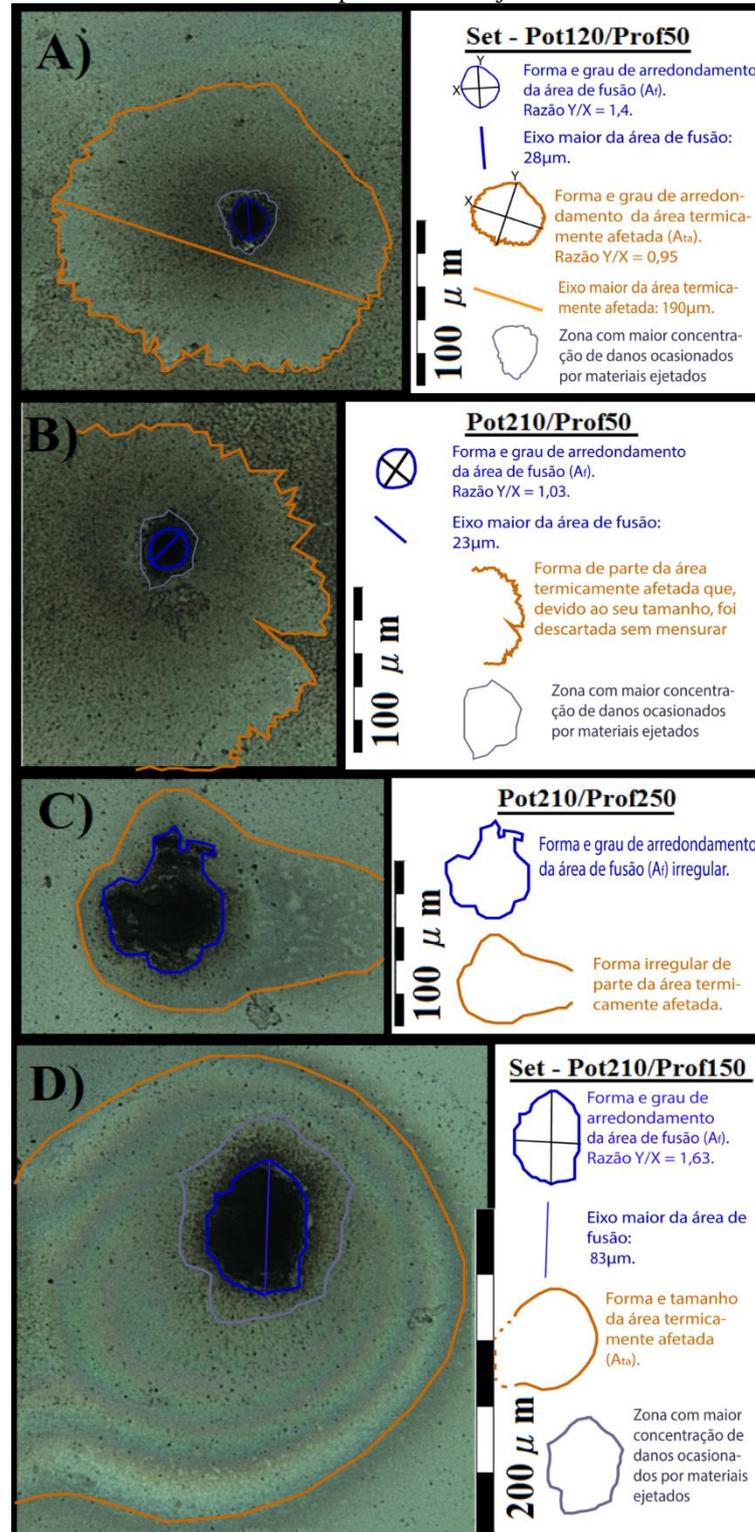
Na **figura 25(a)**, foi utilizado uma potência de 20mW e uma profundidade relativa de foco de  $50\mu\text{m}$  em um rubi. Para a distância entre os centros de ablação de  $20\mu\text{m}$ , não houve interação entre as mesmas. Na distância de  $10\mu\text{m}$  entre os centros de ablações, ocorreu uma sobreposição das áreas termicamente afetadas, intitulado assim uma grande interação. Neste caso, se estudou a espessura e a porcentagem da área sobreposta em relação à área total de cada ablação, como também realizada na distância  $15\mu\text{m}$ .

Na **figura 25(b)**, foi utilizado uma potência de 10mW, uma profundidade relativa de foco de  $50\mu\text{m}$  e uma distância entre os centros de ablações de  $19\mu\text{m}$  em um diamante. Neste

tipo de metodologia, foram analisadas as diferentes interações para cada tipo de CPP (**2,5; 4 e 6**). Dentre essas análises, podemos destacar: forma, tamanho e grau de arredondamento das áreas termicamente afetadas e o estudo da espessura e o percentual da área sobreposta. Os CPPs **3 e 0,5** estão expressos na **figura 25(c)**.

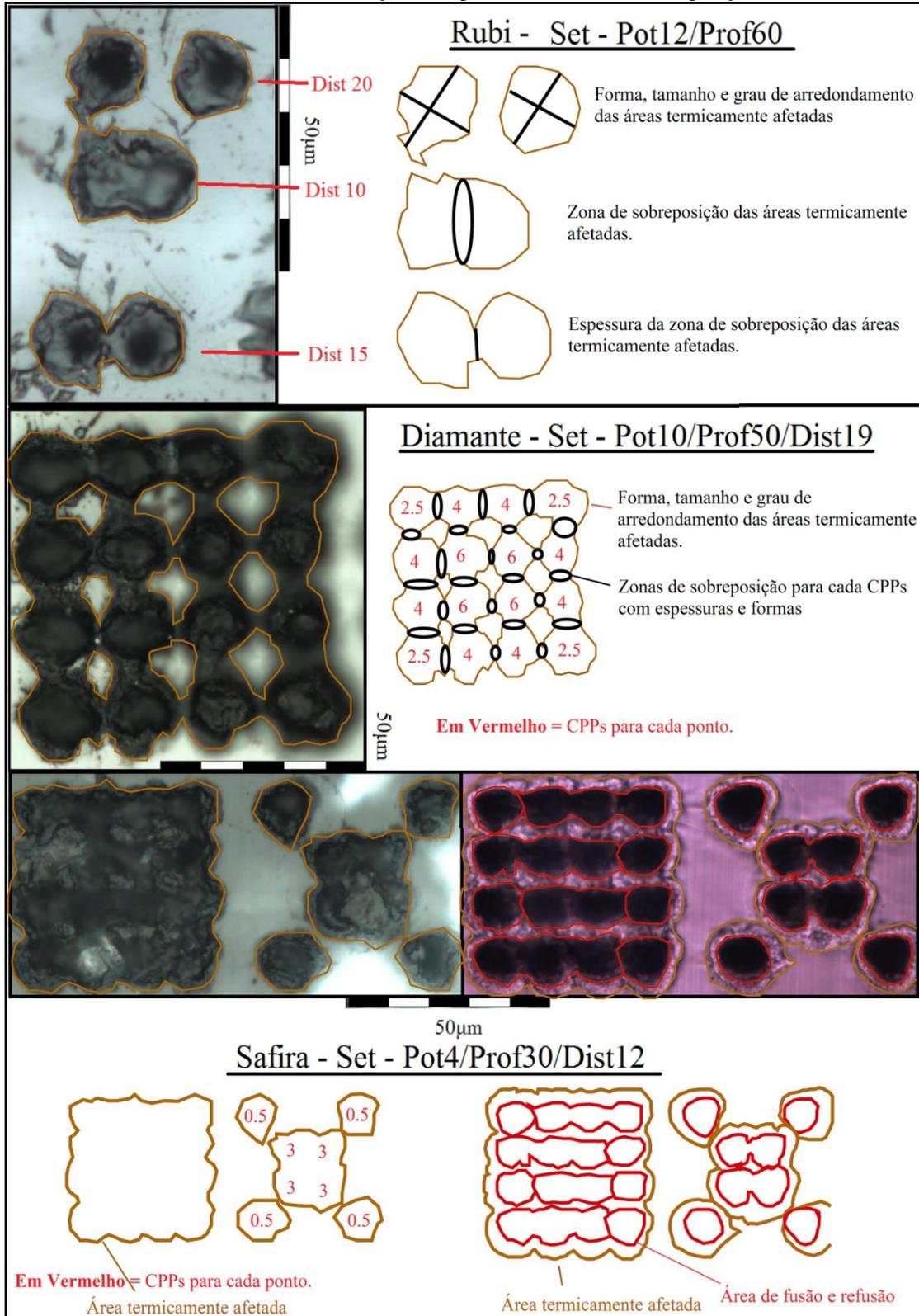
Na **figura 25(c)**, foi utilizado uma potência de 4mW, uma profundidade relativa de foco de 30 $\mu$ m e uma distância entre os centros de ablações de 12 $\mu$ m em uma safira. O diferencial mostrado nesta figura é a utilização da luz transmitida pelo microscópio petrográfico, para a diferenciação das áreas termicamente afetadas das áreas que sofreram fusão e refusão. O restante foi feito seguindo a metodologia já descrita.

**Figura 24** - Ablações em lâmina delgada, mostrando a metodologia utilizada para a avaliação por meio de microscopia petrográfica. Utilizado a **lente 01** e o **tempo de exposição** de cinco segundo para todos os sets. **A)** Set com potência do laser de 120mW e profundidade relativa de foco de 50 $\mu$ m. **B)** Set com potência do laser de 210mW e profundidade relativa de foco de 50 $\mu$ m. **C)** Set com potência do laser de 210mW e profundidade relativa de foco de 250 $\mu$ m. **D)** Set com potência do laser de 210mW e profundidade relativa de foco de 150 $\mu$ m. Em azul, A forma, tamanho e grau de arredondamento da área de fusão. Em Laranja a forma, tamanho e grau de arredondamento da área termicamente afetada. Em cinza a forma da zona com maior conce tração de danos ocasionados por materiais ejetados.



Fonte: O autor (2018).

**Figura 25** - Estudo das áreas de fusão e termicamente afetadas por microscópio petrográfico, levando em consideração as interações por multiablações. **A)** Ablações em rubi, analisando os princípios da interação em CPPs de ordem 1 para diferentes distâncias. **B)** Ablações em diamante, analisando as interações para diferentes CPPs. **C)** Ablações em safira, analisando as interações em diferentes CPPs. Na esquerda uma imagem com luz refletida e à direita com luz transmitida. A luz transmitida permite distinguir as zonas de fusão das termicamente afetadas, mesmo em situações complicadas de intensas sobreposições.



Fonte: O autor(2018).

### 3.4.3 Análise em Microscópio Gemológico

Usado um microscópio gemológico com aumento de 4,5x a 180x, inclinável e com adaptação para célula de imersão e polariscópio, da marca Amscope, modelo GM400TX (Figura 14(C)), para avaliar se ocorreu perda da qualidade da gema com as ablações, utilizando de uma qualificação gemológica no critério de classificação da pureza, além de avaliar a funcionalidade da leitura do código sob tal equipamento. Equipamento pertencente ao autor.

A análise consistiu em uma requalificação gemológica nos critérios de pureza, que foi realizada dobrando os critérios descritos em norma e utilizando do microscópio gemológico para uma melhor qualidade da avaliação. Foi utilizado magnificação de 20 vezes. As normas para a qualificação de pureza é realizada com uma avaliação da quantidade de inclusões na gema e a interferência dessas na transparência e beleza em geral da pedra preciosa.

Na **figura 26** é demonstrada a variação dos graus de pureza conforme os grupos das gemas com a correlação de suas notas, conceitos e de uma pequena figura ilustrativa guia para a quantidade de impurezas na gema. O coríndon (safira e rubi) são considerados do grupo II, enquanto o diamante está expresso em um grupo exclusivo.

**Figura 26** - Variação dos graus de pureza conforme os grupos. Onde **FL** significa Flawless (perfeito); **IF** Internal Flawless (internamente impecável); **VVS** Very Very Slightly Included (extremamente pouco incluído); **VS** Very Slightly Included (muito ligeiramente incluído); **SI** Slightly Included (ligeiramente incluído); **LI** Light Inclusions (inclusões leves); **I** Included (incluído); **MI** Moderate Inclusions (inclusões moderadas); **AI** Accented Inclusions (inclusões acentuadas); **EI** Extreme Inclusions (inclusões extremas).

Variação dos Graus de Pureza Conforme os Grupos																
Grupo/Pureza	FL 	IF 	VVS 1 	VVS 2 	VS 1 	VS 2 	SI1 	SI2 	SI3 	LI 	I1, I2 	MI 	I3 	AI 	EI 	
Diamante	10										1					
Grupo I							10				1					
Grupo II								10					1			
Grupo III										10			1			

Fonte: O autor (2018).

Para realizar a classificação de pureza, as gemas são previamente divididas em quatro grupos, ligados diretamente à raridade de cada tipo de gema de ser encontrada com ou sem inclusões (**figura 26**).

Existe um grupo só para os diamantes que possuem um maior rigor quanto à presença de inclusões.

O grupo I são gemas que frequentemente são encontradas puras (sem inclusões). São exemplos as águas marinhas, turmalinas elbaítas, topázios, quartzo e variedades, berilos verdes, morganitas, heliodoros, zircão azul, tanzanita, kunzita.

O grupo II são as gemas que normalmente apresentam pequenas inclusões como a safira, rubi, granada, alexandrita, turmalinas indigolitas, paraíba, pedra do sol, labradorita, diopsídio.

O grupo III são as gemas que quase sempre possuem inclusões, como a esmeralda, rubelita e turmalina melancia.

#### 3.4.4 Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Foi operado um microscópio de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000 (**figura 27**) com magnificação de 15x a 30.000x, controle de vácuo e modo de redução de carga, que permite imagens em altas magnificações com melhor resolução. O MEV utilizado pertence ao laboratório MackGraphe, da Universidade Presbiteriana de Mackenzie.

**Figura 27** - Microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM3000.



Fonte: O fabricante

A análise foi realizada apenas nos testes finais, com o intuito de realizar o mesmo procedimento de avaliação feito com o microscópio petrográfico, mostrado na **figura 24** e **figura 25**, embora com maior magnificação, qualidade da imagem e distinção das estruturas. Outro fator importante foi que o MEV auxiliou na análise de espectroscopia Raman.

### **3.4.5 Análise por Espectroscopia Raman**

Foi utilizado um espectroscópio Raman marca WITec, modelo Alpha 300R (**figura 14(g)**), pertencente ao MackGraphe, da Universidade Presbiteriana de Mackenzie.

Foram utilizadas duas metodologias de análises através da espectroscopia Raman. A primeira foi uma análise típica de reconhecimento das respostas no espectro, correlacionando as variações das intensidades dos picos em cada exemplar gemológico com as fases cristalinas correspondentes, tanto nas zonas tratadas com o laser como nas que não foram tratadas.

A outra metodologia de analisar o espectro Raman foi feita através da análise das imagens hiperespectrais, que está ligada a todos os espectros Raman captados em uma distribuição espacial ao longo de uma área da amostra, correlacionando à intensidade de detecção dos espectros. Foram analisados os micropontos gerados pela inscrição a laser de femtossegundo no diamante e na safira, com base nas imagens hiperespectrais Raman com intensidade de modo  $F_{2g}$  para diamante e  $E_g$  para safira, para correlacionar espacialmente a variação das intensidades de alterações de fase e/ou índice de refração.

## 4 TESTES EXPERIMENTAIS

Foram realizadas análises experimentais para desenvolver o design e a metodologia descrita no capítulo anterior, além de avaliar os melhores parâmetros estudados para a realização da melhor microinscrição dos certificados nas variedades gemológicas estudadas. Neste capítulo, estão expressas tais análises.

### 4.1 TESTES EM LÂMINA DELGADA

Os testes em lâmina delgada tiveram como objetivo a verificação dos ajustes necessários para a metodologia proposta para a inscrição dos QR Codes com laser de femtossegundos. Metodologia essa que foi aperfeiçoada ao longo das análises experimentais. Dentre os ajustes, se pode citar:

- O posicionamento, a perpendicularidade ao feixe do laser e o deslocamento em xyz das amostras;
- O método de bloqueio do laser;
- A forma de controle da potência;
- A análise da profundidade relativa do foco;
- O deslocamento da objetiva no eixo z.

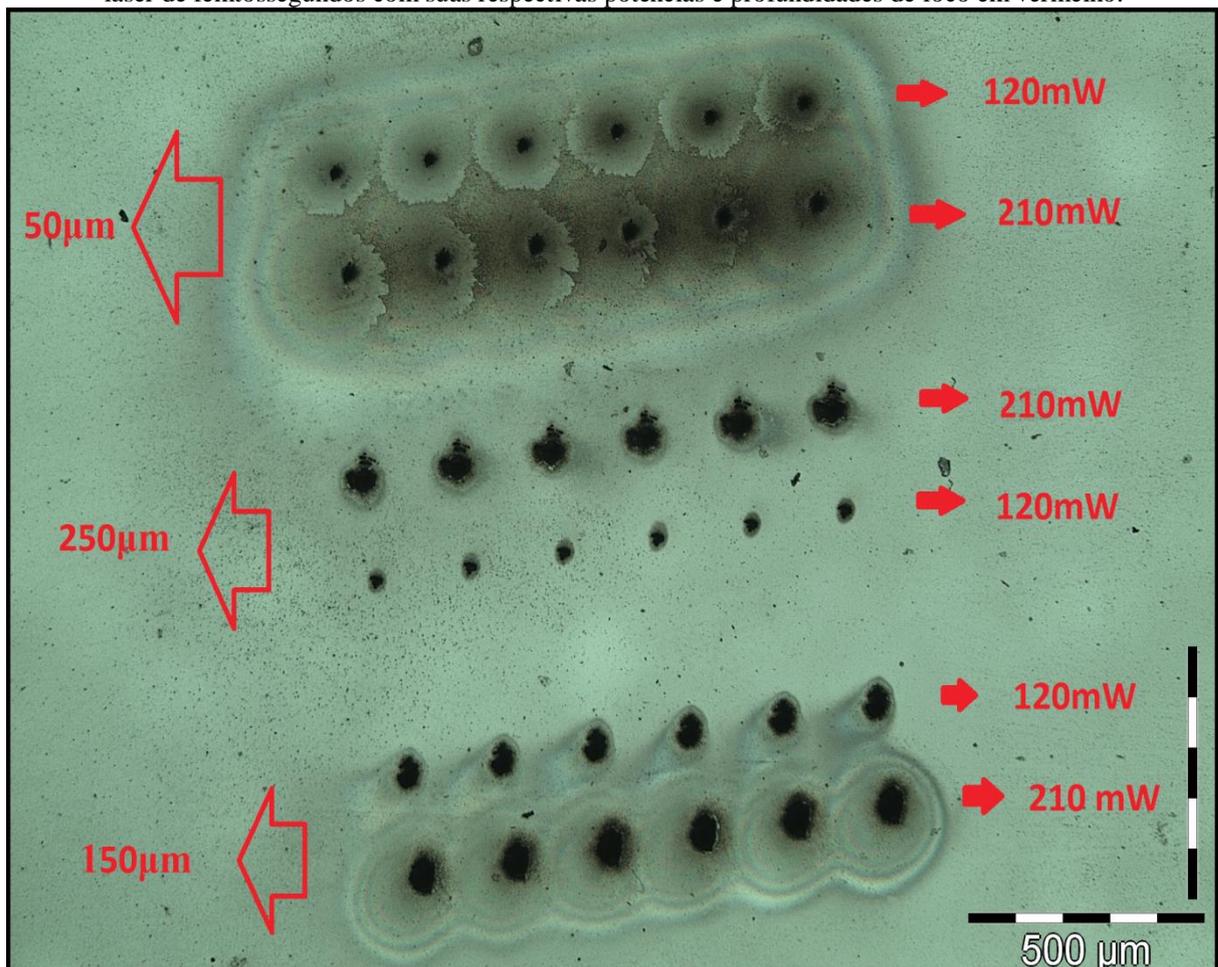
Foram realizados testes iniciais na lâmina delgada, alguns apenas para se conseguir resultados coerentes e reprodutíveis, visando uma análise dos ajustes da metodologia descritos anteriormente. Houve testes para a avaliação inicial dos parâmetros, com grandes variações, embora poucos foram considerados coerentes e reprodutíveis. Dentre estes, houve a análise das potências do laser de 120 e 210mW, as profundidades de 50, 150 e 250 $\mu$ m e o tempo de exposição de cinco segundos. Para todos os testes em lâmina delgada, foi utilizado a **lente 01**.

Na **figura 28**, é observado uma fotomicrografia das marcas produzidas no teste. Nota-se que, as marcas geradas em 50 $\mu$ m possui um diâmetro da área termicamente afetada maior, que aumenta à medida que a potência aumenta. As marcas geradas em 250 $\mu$ m obtiveram menor diâmetro e um maior grau de arredondamento das áreas termicamente afetadas, gerando uma marca de maior qualidade em comparação às demais profundidades. Essa qualidade cai à medida que a profundidade relativa é menor. As marcas geradas com potência

do laser menor (120mW) obtiveram melhor qualidade que as geradas com potência maior (210mW).

Utilizando desses mesmos parâmetros, foram testados variações do tempo de exposição das amostras ao feixe do laser, de 1 a 10 segundos. Para a lâmina delgada e com os parâmetros utilizados, essas variações de tempo de exposição demonstraram uma melhora na qualidade final das marcas à medida que diminuiu o tempo.

**Figura 28** - Fotomicrografia, com luz refletida, de uma lâmina delgada demonstrando as marcas geradas pelo laser de femtossegundos com suas respectivas potências e profundidades de foco em vermelho.



Fonte: O autor (2018).

Os melhores parâmetros variantes para a lâmina delgada foram:

- Potência de 120mW.
- Profundidade relativa do foco de 250µm.
- Tempo de exposição de um segundo.

## 4.2 TESTES EM AMETRINO

Os testes em ametrino tiveram como objetivo, uma avaliação inicial dos parâmetros, com intuito de diminuir a quantidade de testes necessários nos materiais de objetivo do estudo. O ametrino é uma variedade gemológica mista, composta por ametista e citrino, ambos, variedades do quartzo.

O quartzo é composto por  $\text{SiO}_2$ . A ametista e o citrino são variedades que possuem a entrada de elementos traços na estrutura do quartzo. Para a ametista o elemento é o  $\text{Fe}^{2+}$  e para o citrino é o  $\text{Fe}^{3+}$ , logo, em um ambiente geológico com mudanças de oxidação durante a cristalização do quartzo, gera o ametrino (**figura 12**). Foi escolhido este material para estudar a possibilidade de alteração da qualidade do ponto dos resultados quando comparado suas zonas mais ricas em elementos traços distintos ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), correlacionando à safira e ao rubi, que possuem composições semelhantes, com exceções das concentrações dos elementos traços.

Dentre os parâmetros que foram estudados variando no ametrino:

- A objetiva: lente 01, lente 02 e lente 03.
- Tempo de exposição de 1 a 10 segundos, com espaçamento de 1 segundo.
- Potência do laser 10 a 150mW, com espaçamento de 10mW.
- Profundidade relativa do foco de 50 a 250 $\mu\text{m}$ , com espaçamento de 50 $\mu\text{m}$ .
- Distância entre os centros de ablações de 10, 15 e 20 $\mu\text{m}$ .

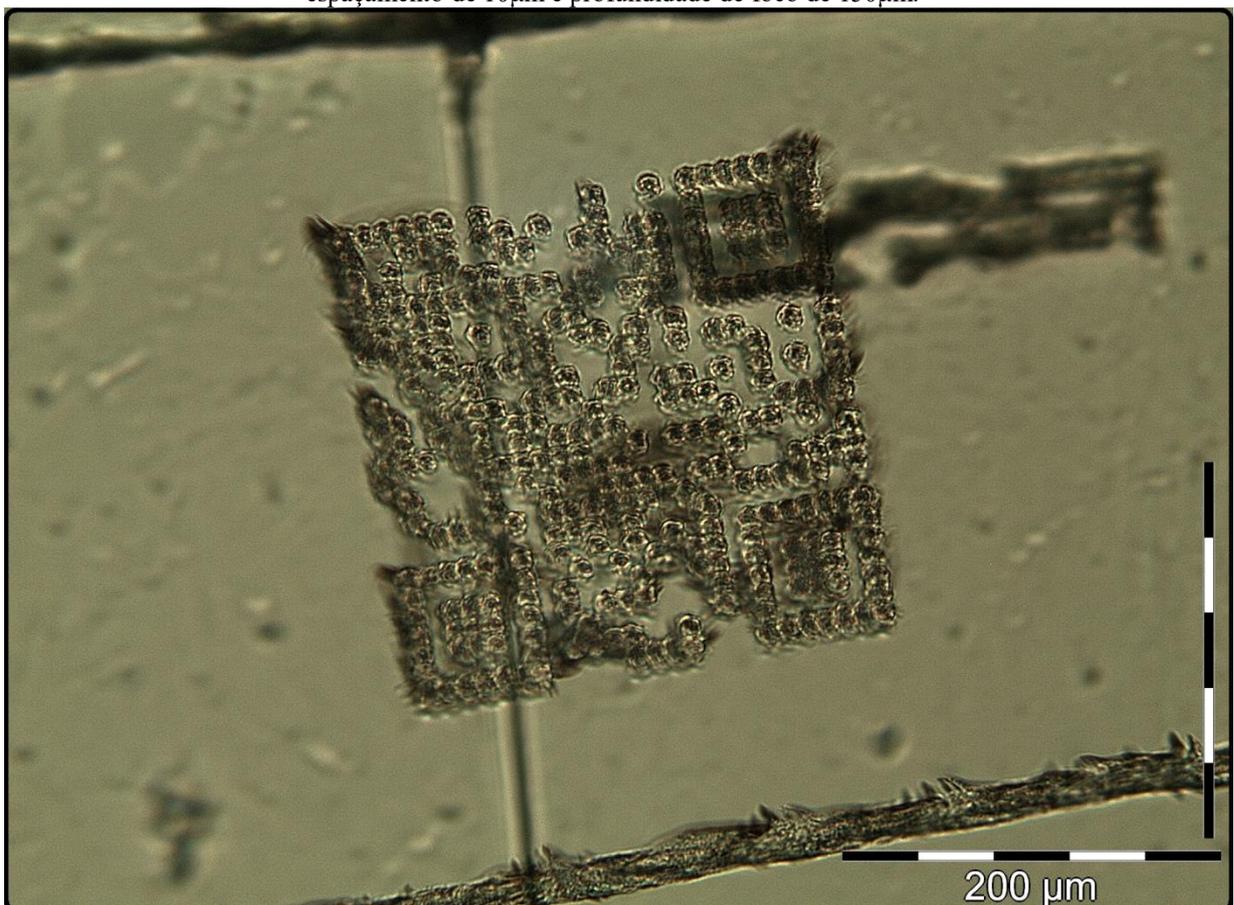
O ametrino demonstrou uniformidade nos resultados, quando comparado sua porção mais rica em  $\text{Fe}^{2+}$  e a mais rica em  $\text{Fe}^{3+}$ . O set que apresentou a melhor qualidade das marcas finais, levando em consideração tanto a ablação pontual como a interação de múltiplas ablações, foi o set:

- Potência do laser de 20mW;
- Profundidade relativa de foco de 150 $\mu\text{m}$ ;
- Espaçamento entre os centros de ablações de 10 $\mu\text{m}$ ;
- Lente 02: 160x e 0,17 de abertura numérica.
- Tempo de exposição de 1 segundo.

Com esses parâmetros, foi realizado uma inscrição do QR Code no ametrino. A **figura 29** mostra uma fotomicrografia com microscópio petrográfico deste código inscrito. O QR

Code apresentou marcas de qualidade baixa, com altas taxas de sobreposição da área termicamente afetada e algumas pequenas variações do tamanho desta área para diferentes partes do código, com o mesmo CPP. Tal fato foi atribuído à perpendicularidade da amostra com o feixe do laser, sendo utilizado posteriormente, a metodologia de interferometria para uma melhor perpendicularidade da amostra. O QR Code final em ametrino não se apresentou funcional.

**Figura 29** - Fotomicrografia com luz refletida do quartzo exibindo o QR Code produzido pelo laser de femtossegundos, utilizando a objetiva de magnificação 160x e abertura numérica de 0,17 na; potência de 20mW, espaçamento de 10 $\mu$ m e profundidade de foco de 150 $\mu$ m.



Fonte: O autor (2018).

#### 4.3 TESTES EM DIAMANTE, RUBI E SAFIRA

Como objetivo do trabalho, foram realizados diversos testes preliminares para se chegar aos melhores parâmetros dentre os estudados para a inscrição do QR Code em diamante, rubi e safira. Os testes, nesses materiais, foram simultâneos e/ou intercalados, onde foram utilizadas as repostas de alguns parâmetros de um material para o outro, como no caso das objetivas e do tempo de exposição, que foram testadas apenas em diamante. Devido a

isso, as variações dos parâmetros testados, no corindon, foram menores. Essa tática teve o intuito de diminuir a quantidade de testes totais necessárias.

Os parâmetros testados em diamante com suas devidas variações, foram:

Objetiva: lente 01, lente 02 e lente 03.

Tempo de exposição: 1 a 10 segundos, com espaçamento de 1 segundo.

Potência do laser: entre 20 e 140mW com espaçamento de 20mW; entre 10 e 80mW, com espaçamento de 10mW e entre 1 e 20mW com espaçamento de 1mW.

Profundidade relativa do foco: entre 50 e 250 $\mu$ m com espaçamento de 50 $\mu$ m; entre 10 e 140 $\mu$ m, com espaçamento de 10 $\mu$ m.

Distância entre os centros de ablação: 10 a 20 $\mu$ m, com espaçamento de 1 $\mu$ m.

**Teste preliminar do tempo de exposição:** Foi realizado um teste inicial para correlacionar a variação do tempo de exposição observado em quartzo, para o diamante. No teste, variou o tempo de exposição do diamante ao feixe do laser de um a 10 segundos. Os demais parâmetros se mantiveram constantes. Foi utilizado a lente 02, potência do laser de 60mW, profundidade relativa de foco de 150 $\mu$ m e distância entre os pontos de 20 $\mu$ m. Conclui que o tempo de um segundo é o que produz uma ablação com melhor qualidade, que já era de se esperar.

**No primeiro teste em diamante,** foi fixada a profundidade do foco do laser em 150 $\mu$ m, resultado esse retirado dos testes feitos em quartzo. Foram utilizadas duas objetivas, a **lente 01** (aumento de 40x e abertura numérica da lente de 0,30) e a **lente 02** (aumento de 160x e abertura numérica da lente de 0,17). A potência variou entre 20mW e 140mW. A distância entre os pontos também foi fixa, com valor de 30 $\mu$ m. O plano de teste foi realizado de acordo com a **figura 30**.

Como visto na **figura 30**, foi utilizado do método de repetição da análise, mas de maneira inversa, abaixo da primeira, para analisar a ocorrência de alguma interferência oriunda por outros fatores que nesta etapa, ainda não estavam consolidados, como a oscilação da potência do laser e até mesmo o posicionamento perpendicular da amostra em relação ao feixe de laser.

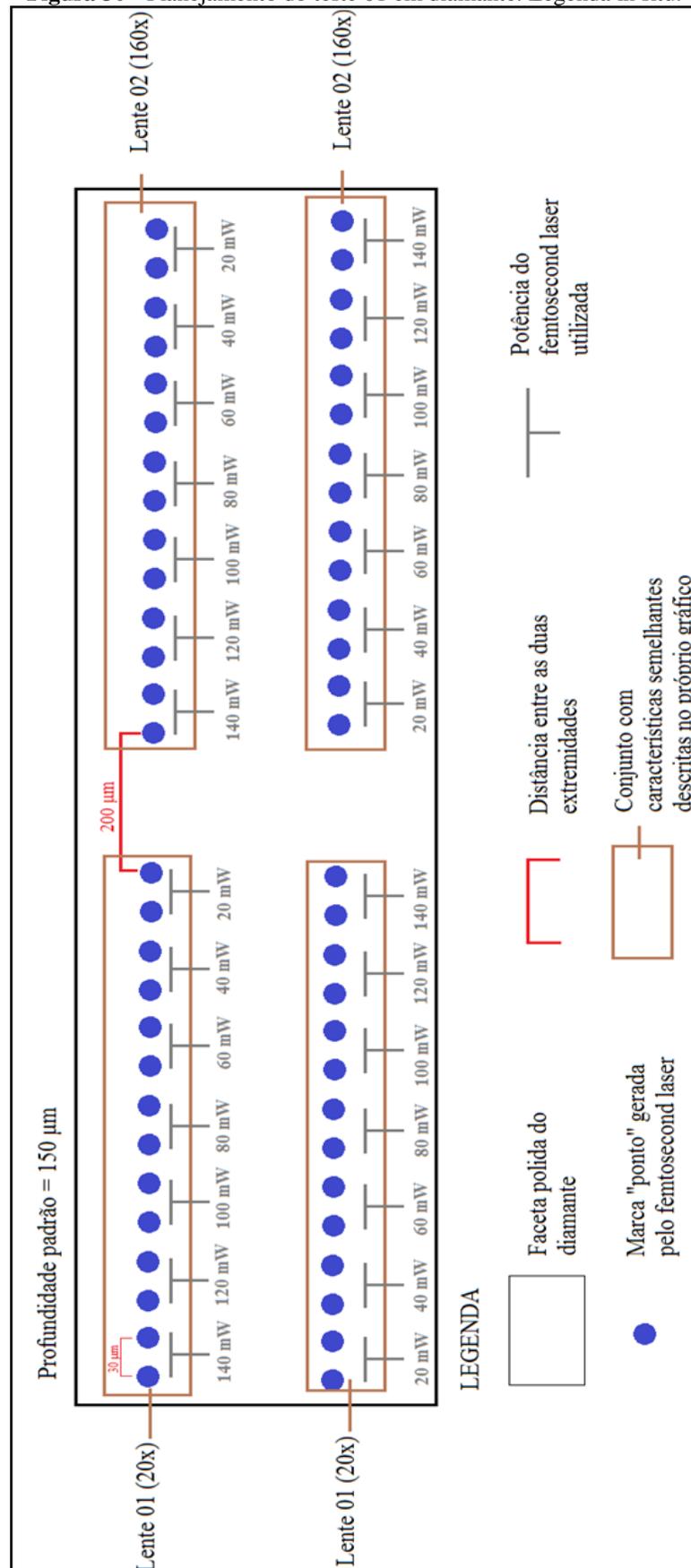
Na **figura 31**, pode-se observar as marcas da primeira sequência, descrita no planejamento, utilizando as **lentes 01 e 02**. A segunda sequência de maneira invertida caiu em outra faceta do diamante, por conta do tamanho muito pequeno da amostra.

As marcas criadas utilizando a **lente 02** foram muito superiores em qualidade (área efetiva de perfuração / área de queima total) e em diâmetro (muito menores) caracterizando a

**lente 02** como ideal para o presente trabalho, reafirmando o que teria sido presenciado durante os testes em quartzo. Pode-se analisar o teste na **figura 32** onde é apresentado ambas as lentes e diferentes potências em comparação.

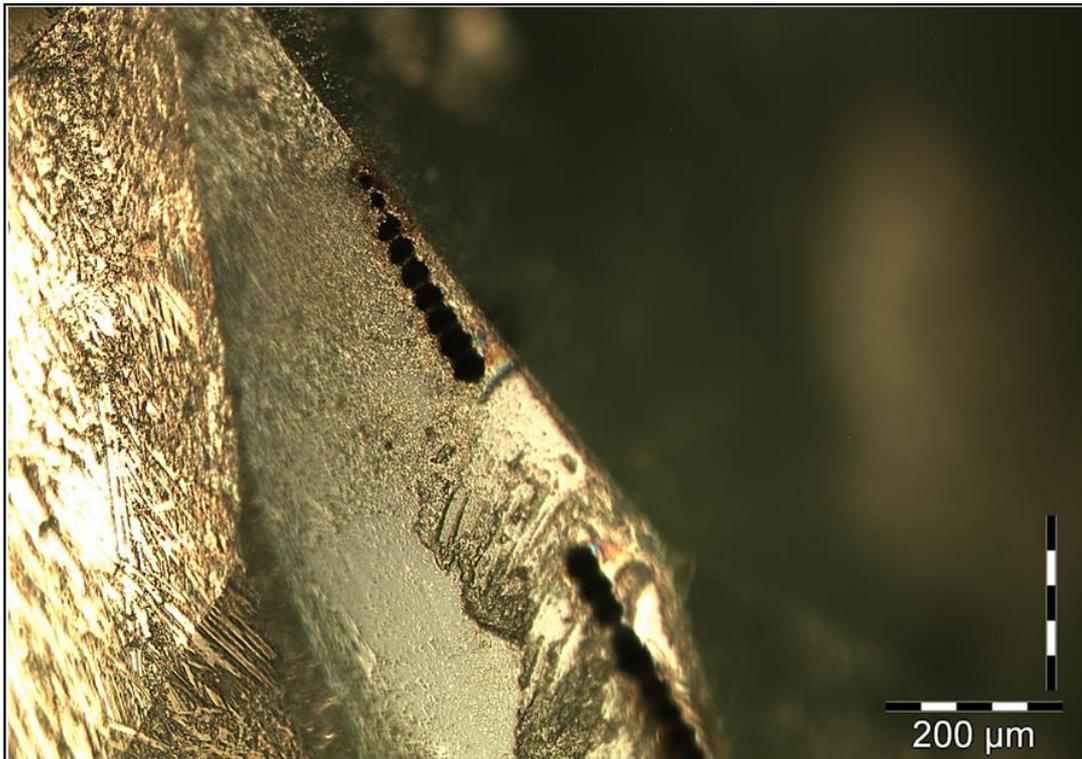
As melhores marcas pelos padrões anteriores descritos, foram as utilizando potência de 10mW e de 20mW, ambas com a **lente 02, figura 32(c)** com diâmetro de 11,5 a 13 $\mu$ m. As marcas da **figura 32(d)** foram encontradas em outra facie do diamante, não possuindo parâmetros adequados de perpendicularidade da face mas apresentando grandes bordas de escape térmico que não foi possível identificar como originário devido à **lente 01** ou da angulação da nova face com o feixe do laser.

**Figura 30** - Planejamento do teste 01 em diamante. Legenda in situ.



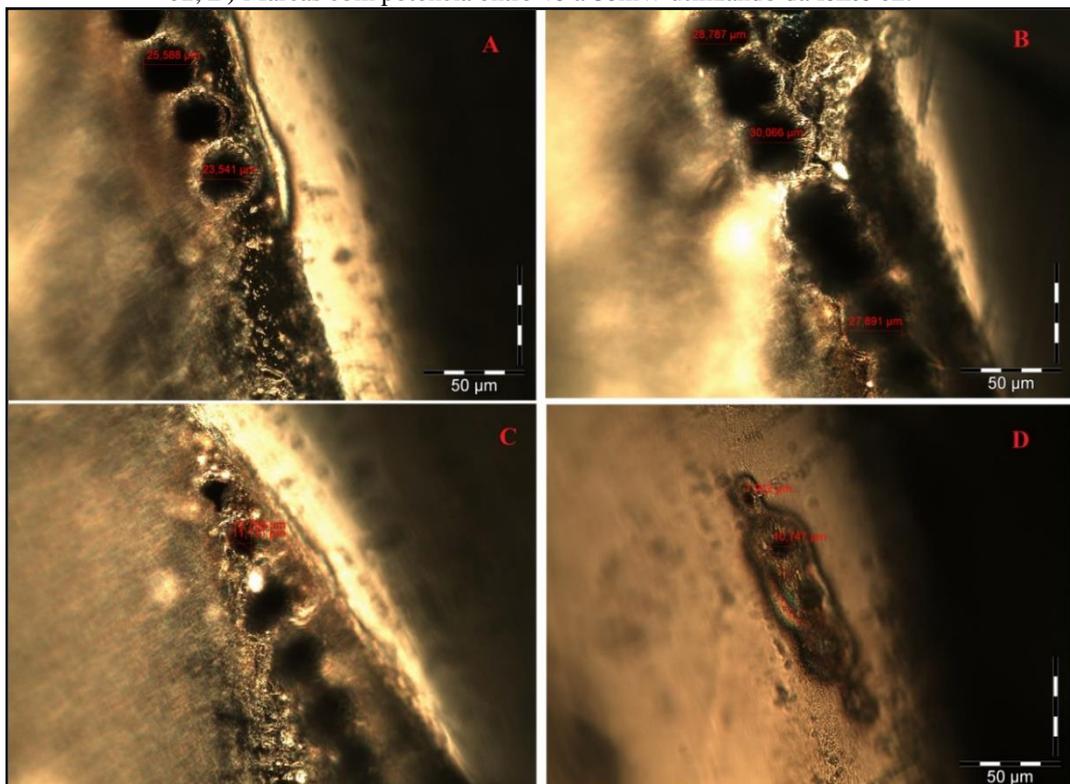
Fonte: O autor (2018).

**Figura 31** - Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 10x na objetiva das marcas referentes à primeira linha do plano de teste. As marcas geradas com a lente 02 são as superiores, já as inferiores, foram realizadas com a lente 01.



Fonte: O autor (2018).

**Figura 32** - Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 50x na objetiva das marcas referentes ao plano de teste, onde **A)** Marcas com potência de 140 a 120mW utilizando a **lente 02**; **B)** Marcas com potência entre 140 a 80mW utilizando a **lente 01**; **C)** Marcas com potência entre 20 a 80, utilizando a **lente 01**; **D)** Marcas com potência entre 40 a 80mW utilizando da **lente 02**.



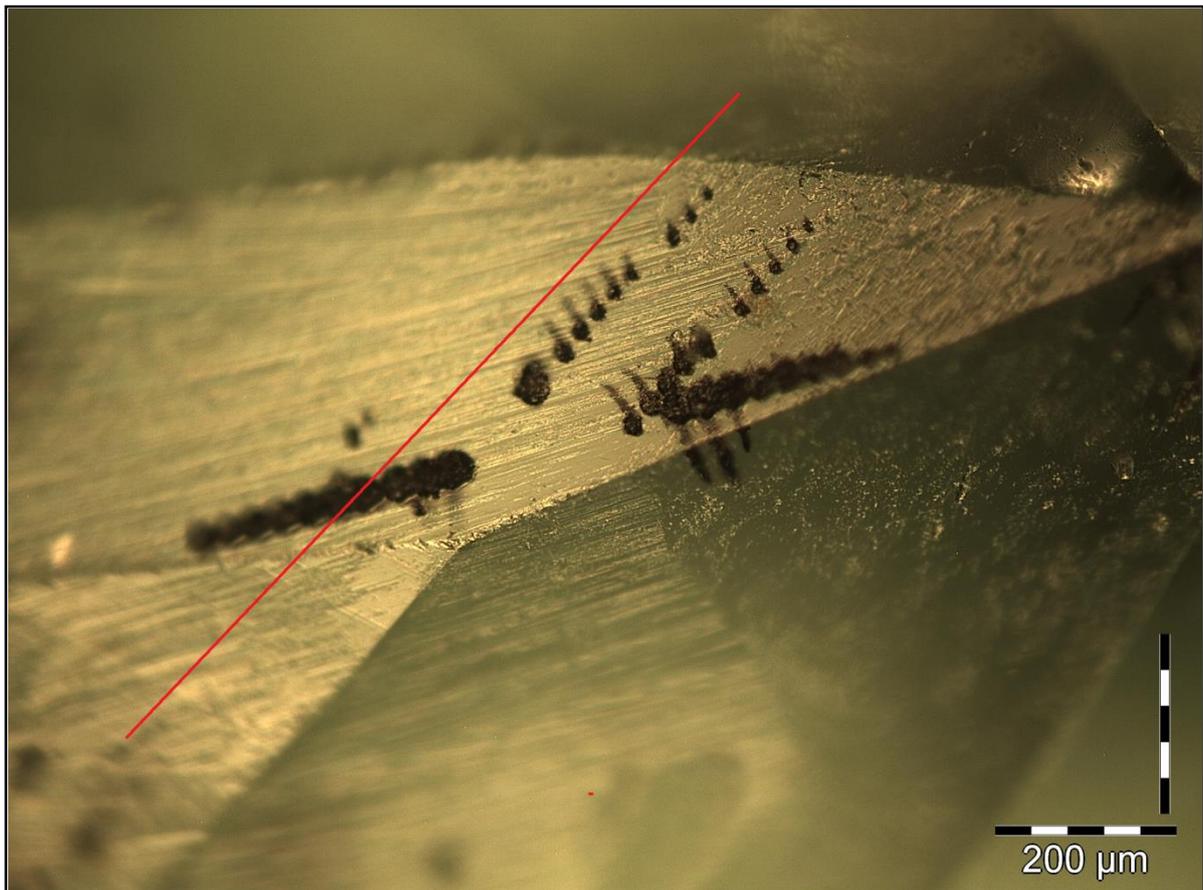
Fonte: Autor (2018).

**No teste 02 em diamantes**, foi realizado uma variação de objetivas, de potência e de profundidade. Utilizou-se alguns parâmetros vistos no teste anterior como de melhor qualidade, diminuindo o range das variações. A potência variou de 10 a 20mW. A profundidade variou entre 50 e 250 $\mu$ m. Foram utilizadas as **lentes 2 e 3**.

O teste não teve muita significância pois apresentou alguns erros, tanto devido ao tamanho da amostra de diamante e da faceta escolhida para o teste quanto da parte de alinhamento, desta vez o diamante foi bem alinhado perpendicular ao feixe do laser mas a sua face estava rotacionada e ao mover a mesma no eixo X ela movia-se no eixo X e Y. Pode-se ver de maneira geral como ficaram os resultados na **figura 33**. A **figura 34** demonstra o plano de teste 02.

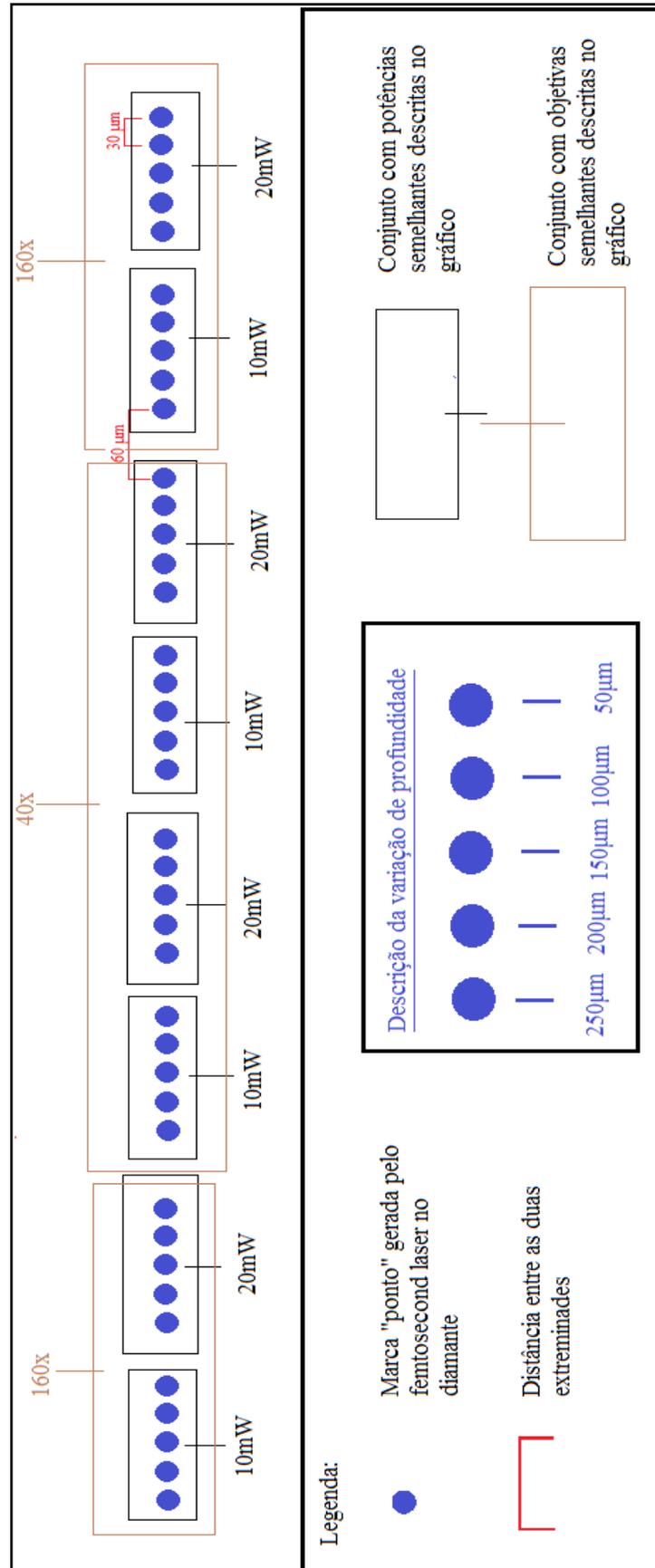
Apesar dos erros, pode-se afirmar que a potência de 10mW é melhor que a de 20mW e a **lente 02** é melhor que a **lente 01**, com base no controle de qualidade estabelecido nesse trabalho.

**Figura 33** - Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 10x na objetiva. Os furos deste teste estão alinhados com a reta vermelha. Abaixo dos furos foi realizado uma duplicata do teste. Esses furos mais visíveis são os primeiros do teste 02.



Fonte: O autor (2018).

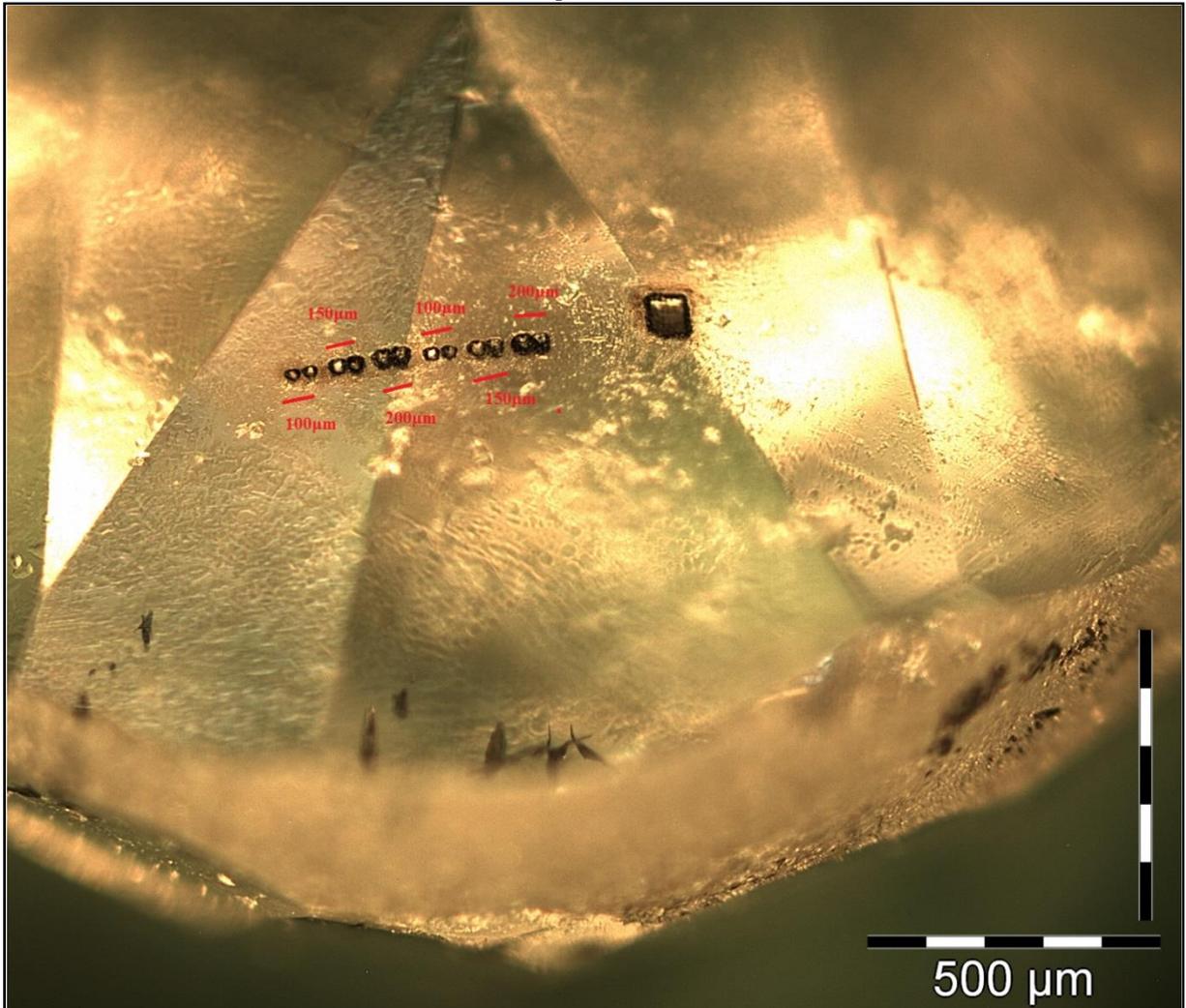
**Figura 34** - Plano de teste 02 para a análise das variáveis (profundidade, lente e potência) do femtosecond laser na amostra de diamante.



Fonte: O autor (2018).

**No teste 03 em diamante**, foram testadas as profundidades 100, 150 e 200 $\mu\text{m}$  mantendo a **lente 02** e a potência de 10mW. Na **figura 35** pode-se observar os resultados, que abrange 3 facetas do diamante, que termina em uma marca de 4x4 pontos de ablações com larga sobreposição e baixa qualidade.

**Figura 35** - Fotomicrografia com luz refletida e aumento de 10x na ocular e 10x na objetiva. Os furos deste teste estão alinhados com a reta vermelha. Abaixo dos furos foi realizado uma duplicata do teste. Esses furos mais visíveis são os primeiros do teste 02.



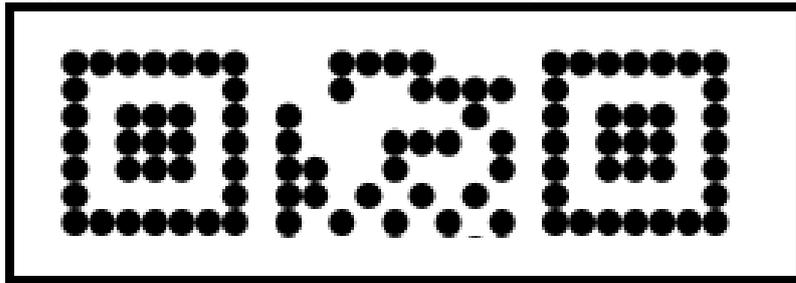
Fonte: O autor (2018).

Foi possível concluir, nesta etapa, que a profundidade relativa de foco de 100 $\mu\text{m}$  é melhor que as demais. E que para resultados mais significantes, deverias utilizar a face da mesa do diamante, que é a maior face localizada no topo da lapidação brilhante redondo. Estávamos reservando está face para utilizar o QR Code final mas como as demais facetas mostraram-se inapropriada, resolvemos utilizar ela. Para não começarmos com muitas dúvidas nos parâmetros, na face da mesa, resolvemos migrar os experimentos para o Rubi

(corindon), que apresenta faces muito grandes e com o intuito de encontrar parâmetros que possam ser extrapolados para o diamante.

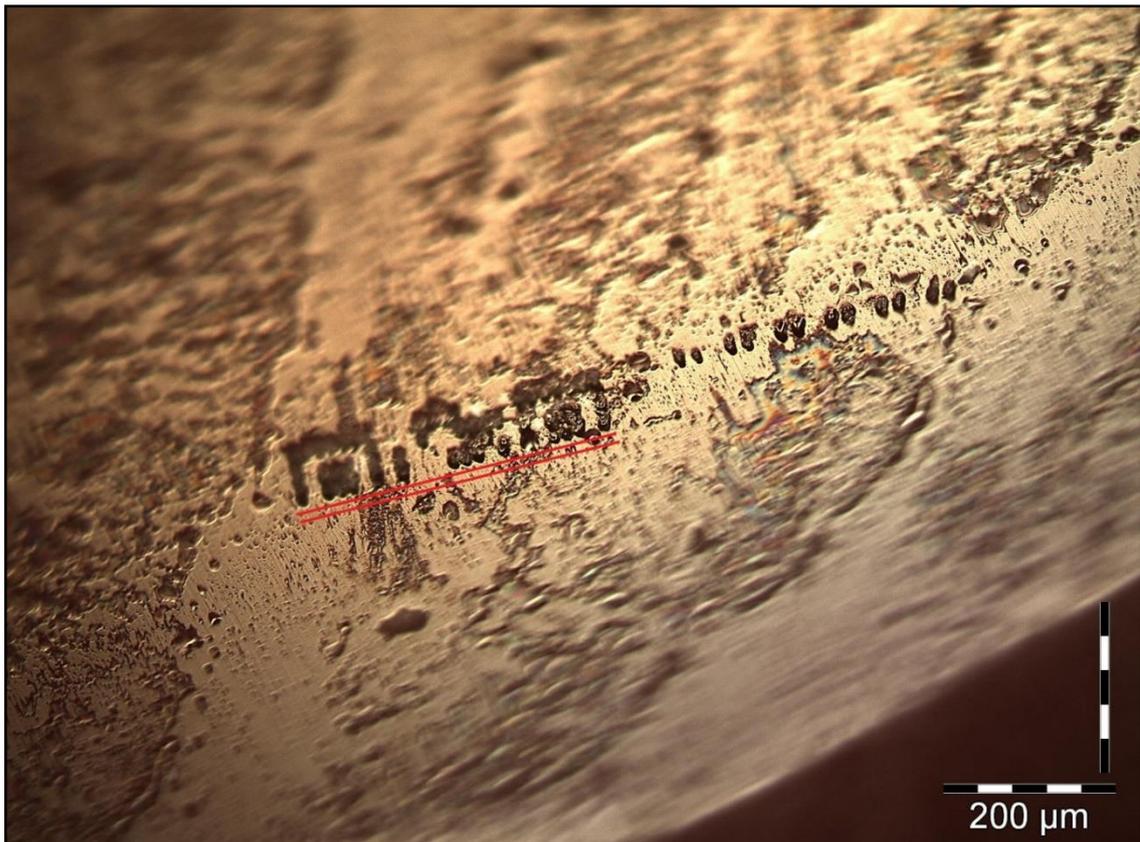
**No primeiro teste em Corindon** Foi utilizado um rubi. foram, possivelmente, cometidos alguns erros na preparação da amostra que resultou em uma leve inclinação do mesmo em relação ao feixe do laser e ocorreu também um outro fator até então não levado em consideração, a oscilação da potência do laser, fazendo com que nas últimas 2 linhas da amostra do QR Code **figura 36**, o laser não possuísse energia suficiente para marcá-las. **figura 37**.

**Figura 36** - Amostra do QR Code utilizado no primeiro teste em Rubi.



Fonte: O autor (2018).

**Figura 37** - Fotomicrografia em luz transmitida do Rubi, demonstrando o primeiro teste em rubi. As linhas vermelhas simbolizam as linhas que foram realizadas mas que pela queda da potência do laser, não foram marcadas.



Fonte: O autor (2018).

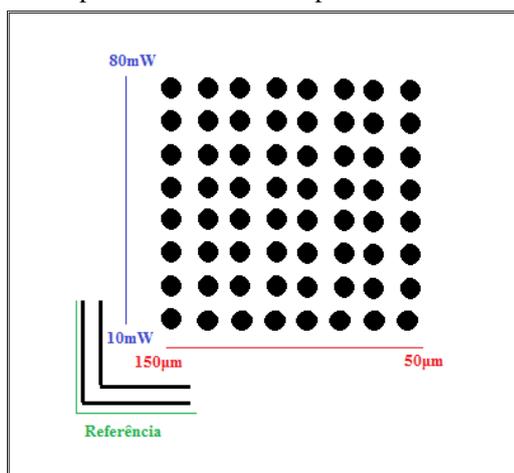
Foi refeito o teste anterior, em rubi, mas desta vez, nenhuma marca foi encontrada no material. A distância de profundidade, por algum motivo desconhecido, modificou e saiu da superfície do material. Vários estudos foram feitos, a partir deste ponto, para tentar entender todos os fatores que alteravam de maneira significativa nos resultados. O primeiro foi uma melhora na metodologia de alinhamento da amostra que passamos a combinar a interferometria e do microscópio acoplado, junto a um novo posicionamento da amostra e de um monitor acoplado ao microscópio, fazendo com que a amostra percorresse os eixos X e Z e verificando se a superfície disposta no monitor saía do alinhamento (**figura. 18**).

O segundo fator foi a criação de uma metodologia para monitorar e controlar, na medida do possível, as oscilações na potência do laser. Quando disponível, uma pessoal permanecia no computador que controla o Libra, monitorando a taxa de oscilação e avisava caso ela passasse para valores significativos. Foi estabelecido que a cada cinco marcações, fazia-se necessário a realização de uma nova aferição da potência final do laser, sendo assim compensado a oscilação com o filtro de meia onda (**figura19**).

Foi realizado uma manutenção no Libra, que apresentou-se com taxas de oscilações extremamente inferiores, aumentando o tempo de correção da potência, que diminui o tempo de realização de um QR Code total.

**No segundo teste em Corindon** Foi utilizado um rubi, foi feito um plano para recalcular os parâmetros ideais seguindo as novas metodologias. Foi realizada a análise fixando a lente 02 e variando a potência de 10 a 80mW (variando de 10 em 10mW) e profundidade de 50 a 150 $\mu$ m (variando de 10 em 10 $\mu$ m), como pode ser visto na **figura 38**.

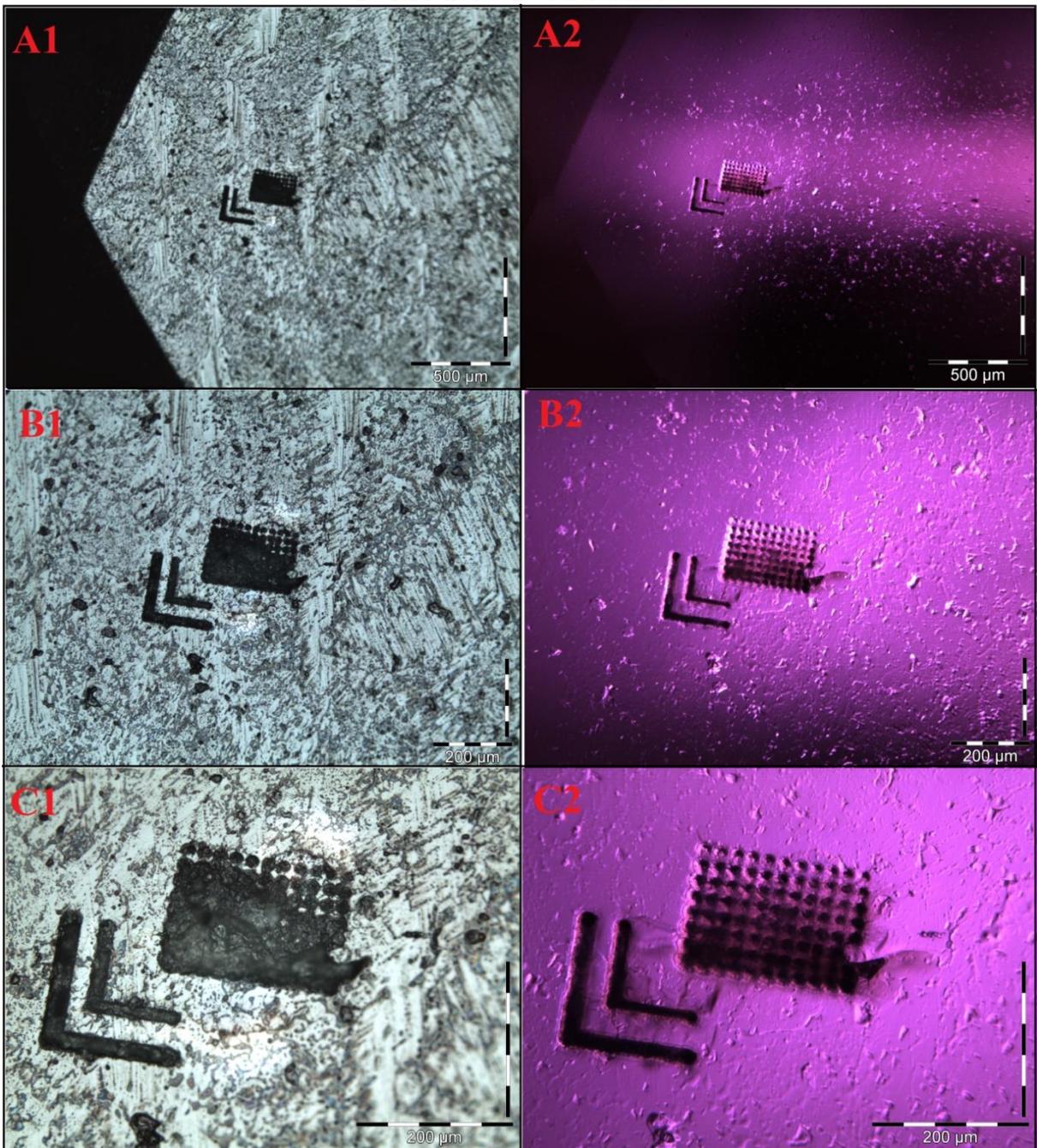
**Figura 38** - Diagrama de plano para o teste 02 em rubi. Em vermelho está destacado a variação de profundidade realtiva do foco do laser. Em azul destaca-se a variação de potência do laser. Em verde é delimitado as linhas de referência para saber onde é o topo e a base da amostra.



Fonte: O autor (2018).

Na **figura 39** são exibidas várias fotomicrografias dos resultados relacionados ao teste dois em corindon. A ocular tem aumento fixo em 10x mas foram utilizadas várias objetivas de aumento diferentes no microscópio, dentre elas, objetivas de 5x, 10x e 20x. Foi utilizado uma analisa mais minuciosa, conforme descrita na metodologia. Foi utilizando de luz refletida e transmitida, comparadas lado a lado. A distância utilizada entre os pontos foi de 20 $\mu$ m.

**Figura 39** - Fotomicrografias do teste 02 em rubi. **A** = Objetiva de 5x. **B** = objetiva de 10x. **C** = objetiva de 20x. **1** = luz refletida. **2** = luz transmitida



Fonte: O autor (2018).

.Concluiu-se que para distância entre os pontos de 20 $\mu$ m ou para alcançar algo abaixo disso, os parâmetros que apresentaram melhor qualidade foram: Potência de 10mW e possivelmente a profundidade relativa de 50 $\mu$ m. Com esses resultados, foi nítido a necessidade de testar potências e profundidades relativas menores para o corindon, critério esse que talvez não fosse aplicável em diamante. A taxa de oscilação da potência do laser para este teste, mesmo aplicando as correções, variou de 0 a 3mW tanto para cima quanto para baixo. Outra definição importante deste teste foi que a dissipação de calor ocasionada pela metodologia é muito maior na parte superficial da amostra que em seu interior.

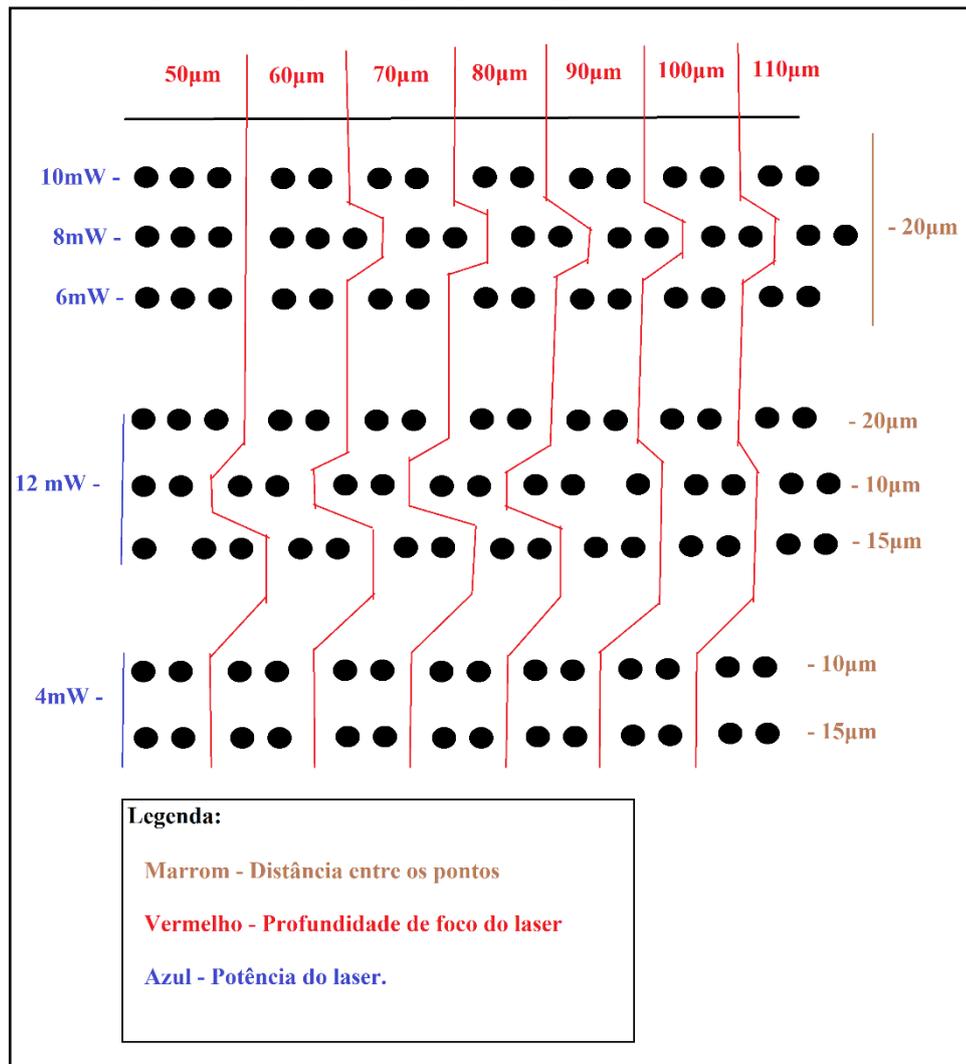
**No teste 03 em Corindon** foi utilizado o rubi. Diminuímos o tempo de correção da oscilação do laser pela metade (praticamente dobrando o tempo de trabalho) e configuramos a correção para que a oscilação, quando presente, tende-se sempre para baixo. Isso foi possível estudando as oscilações periódicas do laser. A oscilação neste teste variou de 0 a 2mW apenas para baixo do valor indicado.

Foi adotado que 20 $\mu$ m é o valor máximo para o espaçamento entre os pontos para que o código final de 25x25 pontos, para o mesmo não comprometer a qualidade da gema sob os critérios já estabelecidos.

Neste teste a potência variou de 3 a 12mW e a profundidade relativa de 50 a 110 $\mu$ m, deixando para um próximo teste profundidades menores, pois necessitávamos de averiguar se a informação qual indicava que a profundidade relativa de 50 $\mu$ m era o melhor parâmetro e também pelo fato de que a essa altura, trabalhar variando duas propriedades desconhecidas do laser poderia gerar resultados não interpretativos já que o efeito final de uma propriedade pode variar em função do efeito da outra, respeitando assim, de uma maneira simplificada, às análises estatísticas de dados multivariados.

A **lente 02** foi fixa neste teste e as demais especificações podem ser vistas na **figura 40**. O teste foi dividido em 3 esquemas. No primeiro esquema foi feito um teste normal com a distância entre os pontos fixa em 20 $\mu$ m e foi realizado um estudo da variação de potência de 6 a 10mW. A variação de profundidade relativa foi igual para todos os esquemas, entre 50 e 110 $\mu$ m. No segundo esquema, foi fixo uma potência de 12mW e avaliado a qualidade dos pontos para diferentes distâncias entre os pontos (20, 10 e 15 $\mu$ m). No terceiro esquema foi fixa a potência em 4mW e também foi avaliado a qualidade dos pontos em diferentes distâncias entre eles (10 e 15 $\mu$ m).

**Figura 40** - Diagrama do planejamento para o teste 03 em corindon.



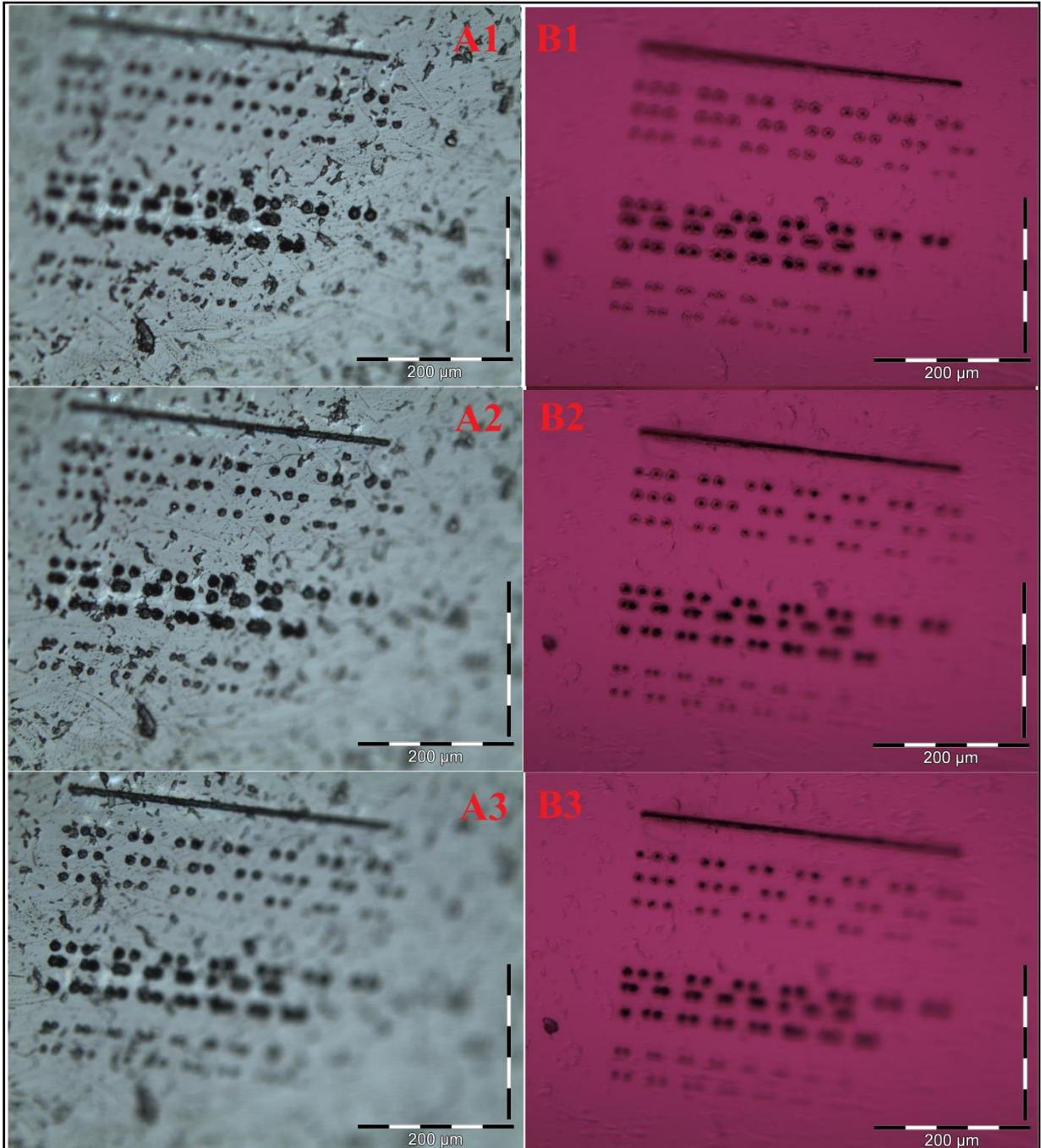
Fonte: O autor (2018).

Na **figura 41**, estão apresentados os resultados deste teste. Foram avaliados os resultados e separados os melhores parâmetros com base na metodologia de avaliação da qualidade das marcas. Através dos melhores resultados deste teste, foi especulado (já que nem todos possuíam variação de distância entre os pontos) os melhores sets:

- **Pot04/Prof50/Dist10** – Potência do laser de 4mW, profundidade do foco do laser de 50μm e distância entre os pontos de 10μm
- **Pot10/Prof80/Dist15** – Potência do laser de 10mW, profundidade do foco do laser de 80μm e distância entre os pontos de 15μm
- **Pot10/Prof60/Dist15** – Potência do laser de 10mW, profundidade do foco do laser de 60μm e distância entre os pontos de 15μm

Conclui-se que era importante o estudo de profundidades e potências menores utilizando da mesma metodologia.

**Figura 41** - Fotomicrografia do teste 03 em corindon, utilizando ocular de 10x e objetiva de 20x. **A1, A2 e A3** são as mesmas fotos utilizando da luz refletida mas com diferentes ângulos de focagem do microscópio. **B1, B2 e B3** são as mesmas fotos utilizando da luz transmitida mas com diferentes ângulos de focagem do microscópio.

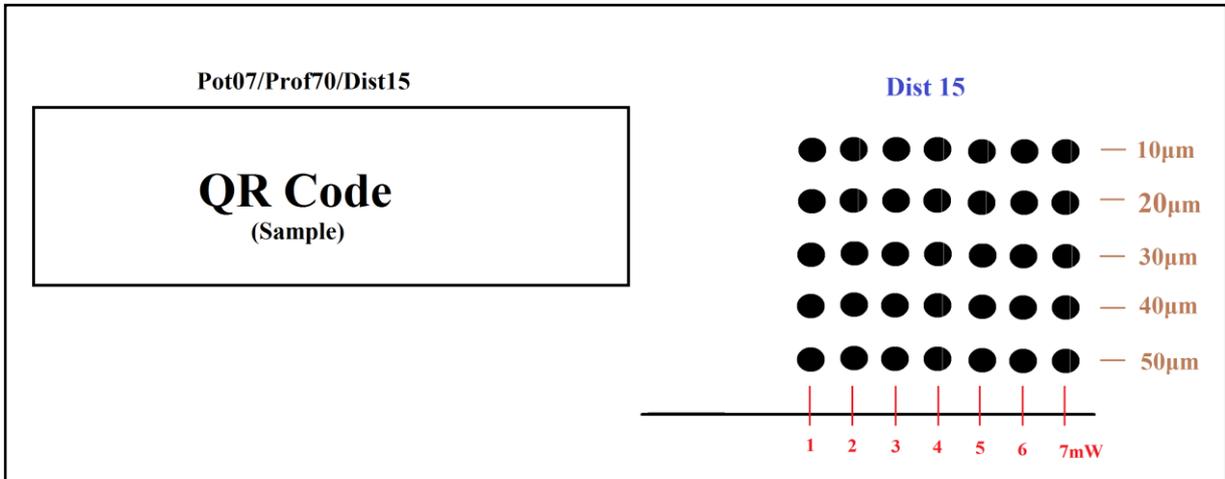


Fonte: O autor (2018).

**No teste 04 em Corindon** foi utilizado um rubi. Diminuímos mais ainda o tempo de correção das oscilações, para um melhor controle das oscilações. Foi utilizado a **lente 02** (160x) e a profundidade relativa variou entre 10 e 50µm, enquanto que a potência variou entre

1 e 7mW e uma parte de um QR Code foi produzido no final. Foi fixa em 15 $\mu$ m a distância entre os pontos. A **figura 42** mostra o planejamento para esse teste.

**Figura 42** - Diagrama do teste 04 em rubi. Azul = Distância entre os pontos. Vermelho = Potência do laser. Marrom = Profundidade de foco do laser. Preto = pontos marcadas. QR Code foi feito com as configurações: Potência 07mW, Profundidade 70 $\mu$ m e distância entre os pontos de 15 $\mu$ m.



Fonte: O autor (2018).

Na **figura 43** são presenciados os resultados obtidos nesse teste nas objetivas de 5x, 10x e 20x. Na objetiva de 5x é possível ver os outros testes realizados no mesmo rubi, onde à esquerda está o teste 03 e à direita o teste 02 (**figura. 43(a)**).

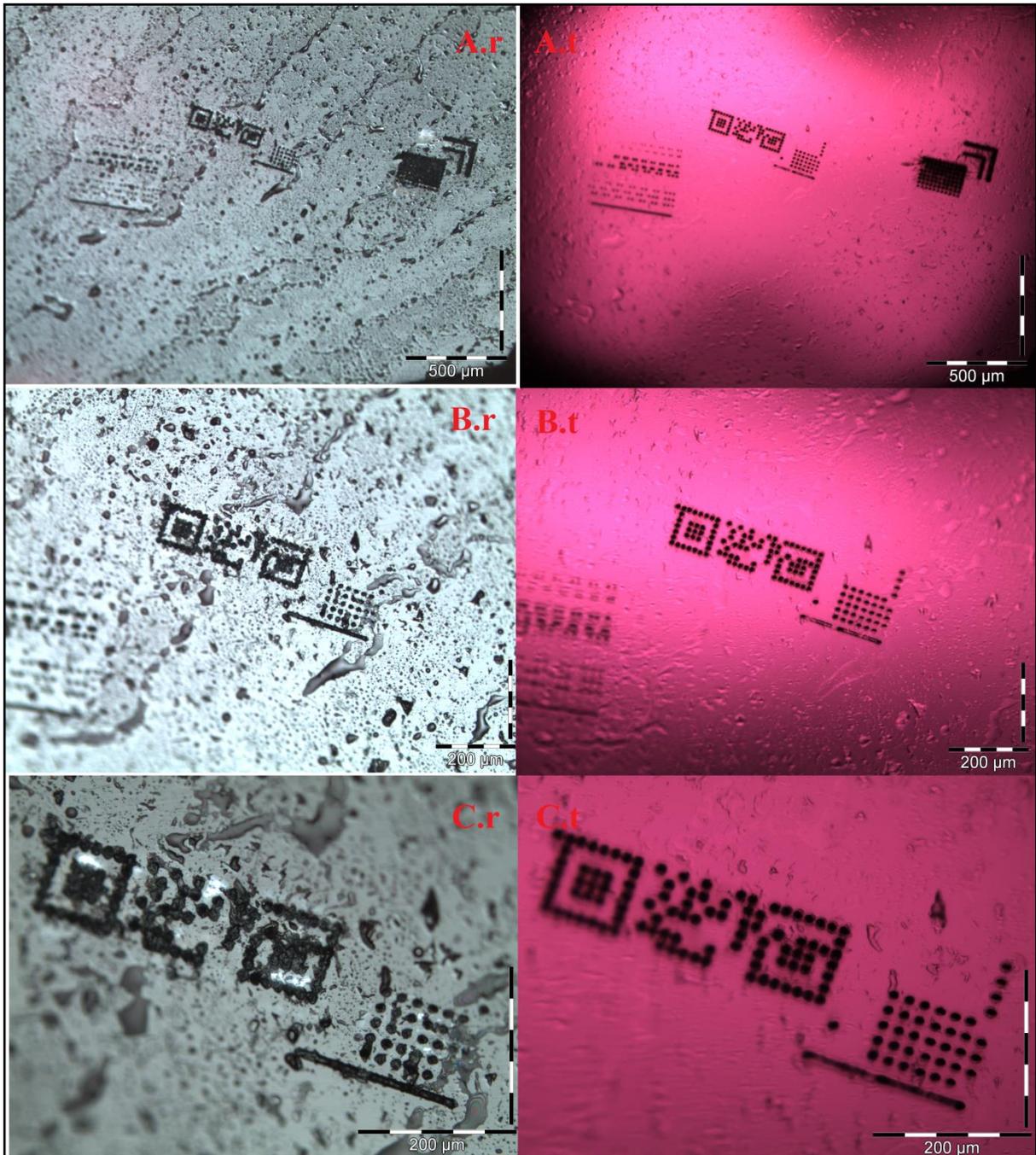
Através das análises dos resultados obtidos por esse teste, separamos os melhores resultados. Foi especulado (já que não possuíam variação de distância entre os pontos) os melhores sets para o próximo teste:

- **Pot04/Prof30/Dist12 e 14** – Potência do laser de 4mW, profundidade do foco do laser de 50 $\mu$ m e distância entre os pontos de 10 $\mu$ m
- **Pot03/Prof20/Dist12 e 14** – Potência do laser de 10mW, profundidade do foco do laser de 80 $\mu$ m e distância entre os pontos de 15 $\mu$ m
- **Pot02/Prof10/Dist12 e 14** – Potência do laser de 10mW, profundidade do foco do laser de 60 $\mu$ m e distância entre os pontos de 15 $\mu$ m

**No teste 05 em Corindon** foi utilizado uma safira rosa. Neste teste, o foco foi analisar os diferentes **CPPs** (coeficientes de interação) para corindon, para diferentes potências e distâncias entre os pontos, alguns neste teste e outros retirados de testes passados. Segue uma descrição de possíveis pontos e coeficientes que podem aparecer em um QR Code e em quais testes foram analisados cada:

**CPP 0,5** – Teste 05; **CPP 1** – Testes 03; **CPP 1,5** – Não analisado; **CPP 2** – Não analisado; **CPP 2,5** – Teste 05; **CPP 3,5** – Não analisado; **CPP 4** – Teste 05; **CPP 4,5** – Não analisado; **CPP 5,0** – Não analisado; **CPP 5,5** – Não analisado; **CPP 6,0** – Teste 05.

**Figura 43** - Fotomicrografia do teste 04 em rubi utilizando uma ocular de 10x e diferentes objetivas. **A)** Utilizada a objetiva de 5x. **B)** Utilizado a objetiva de 10x. **C)** Utilizado a objetiva de 20x. **r** = luz refletida e **t** = luz transmitida.



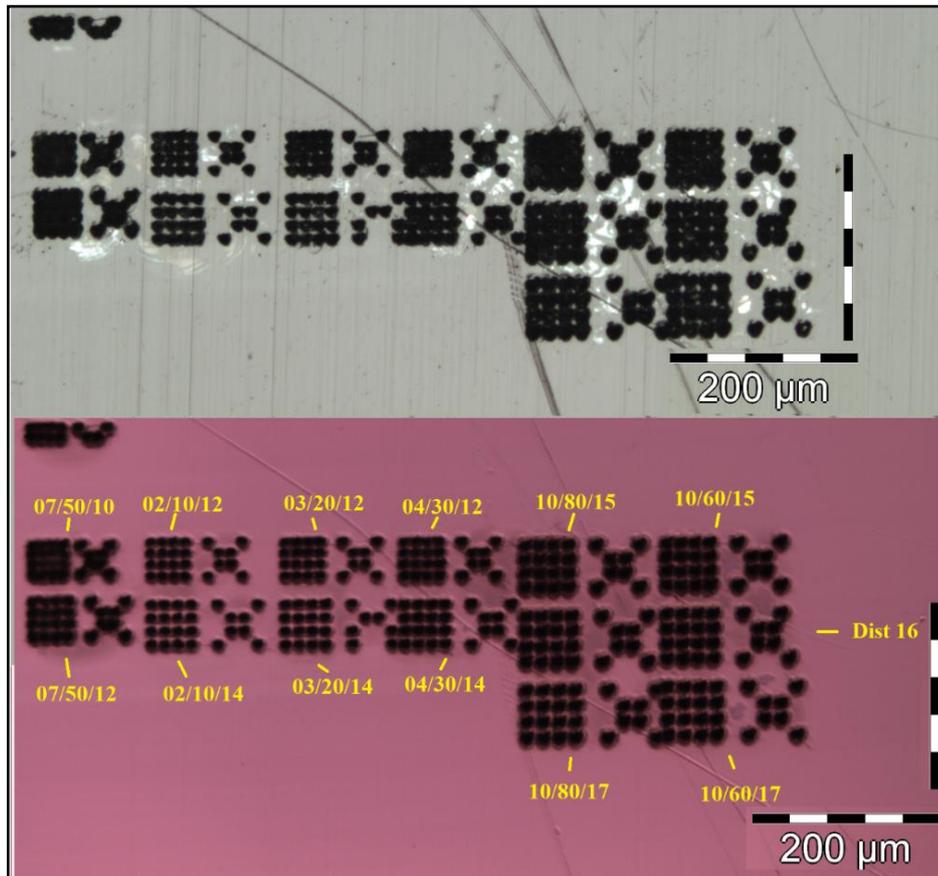
Fonte: O autor (2018).

Nesse teste, foram separadas os parâmetros dos melhores resultados obtidos pelos testes anteriores em corindon. São eles:

- **Pot07/Prof50/Dist10 e 12** – Potência do laser de 7mW, profundidade do foco do laser de 50 $\mu$ m e distância entre os pontos de 10 e 12 $\mu$ m
- **Pot04/Prof30/Dist12 e 14** – Potência do laser de 4mW, profundidade do foco do laser de 30 $\mu$ m e distância entre os pontos de 12 e 14 $\mu$ m
- **Pot03/Prof20/Dist12 e 14** – Potência do laser de 3mW, profundidade do foco do laser de 20 $\mu$ m e distância entre os pontos de 12 e 14 $\mu$ m
- **Pot02/Prof10/Dist12 e 14** – Potência do laser de 02mW, profundidade do foco do laser de 10 $\mu$ m e distância entre os pontos de 12 e 14 $\mu$ m
- **Pot10/Prof80/Dist15, 16 e 17** – Potência do laser de 10mW, profundidade do foco do laser de 80 $\mu$ m e distância entre os pontos de 15, 16 e 17 $\mu$ m
- **Pot10/Prof60/ Dist15, 16 e 17** – Potência do laser de 10mW, profundidade do foco do laser de 60 $\mu$ m e distância entre os pontos de 15, 16 e 17 $\mu$ m

Na **figura 22** pode-se observa como foram realizados os testes para o estudo da interação dos pontos a partir dos dados anteriormente separados. Na **figura 44**, se tem os resultados deste teste. O avanço de alguns sets sobre outros foi um erro no planejamento dos espaçamentos entre os sets.

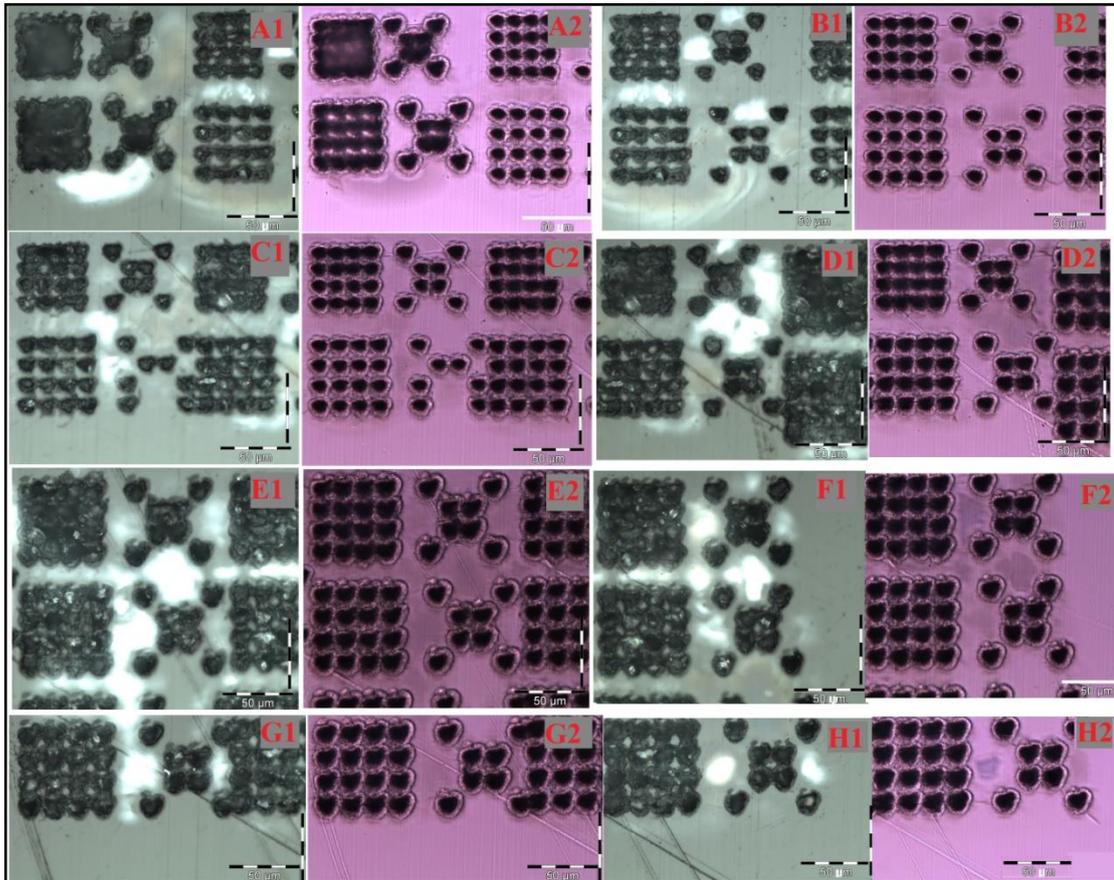
**Figura 44** - Fotomicrografia do teste 05 no corindon, utilizando uma ocular de 10x e uma objetiva de 10x. À cima a fotomicrografia com luz refletida e a baixo com luz transmitida. Em amarelo estão descritos os sets utilizados.



Fonte: O autor (2018).

Na **figura 45** é possível ver detalhadamente das qualidades das marcas. Foi utilizado uma objetiva de 50x, totalizando 500x de aumento. Os sets **Pot07/Prof50/Dist10** e **12**; **Pot04/Prof30/Dist12**; **Pot10/Prof80/Dist15** e **Pot10/Prof60/Dist15** foram eliminados por produzirem muito escape térmico durante as interações de pontos mas é possível evidenciar também que a maior parte desse escape está localizado na parte superficial. Os sets **Pot02/Prof10/Dist12**; **Pot03/Prof20/Dist12**; **ot10/Prof80/Dist16** e **Pot10/Prof60/ Dist16** foram eliminados por apresentarem sobreposição nos limites dos pontos e nos **CPPs 6** apresentaram um escape térmico superficial um pouco elevado. Os sets **Pot02/Prof10/Dist14**; **Pot03/Prof20/Dist14**; **Pot04/Prof30/Dist14**; **Pot10/Prof80/Dist17** e **Pot10/Prof60/ Dist17** apresentaram os melhores resultados do teste apesar que os três primeiros demonstraram marcas “pontos” levemente helicoidais para o eixo X (pode-se observar pelos **CPPs** no eixo X serem maiores que os **CPPs** no eixo Y), em contrapartida o tamanho bem menor dos três primeiros dá uma vantagem em relação aos dois últimos sets.

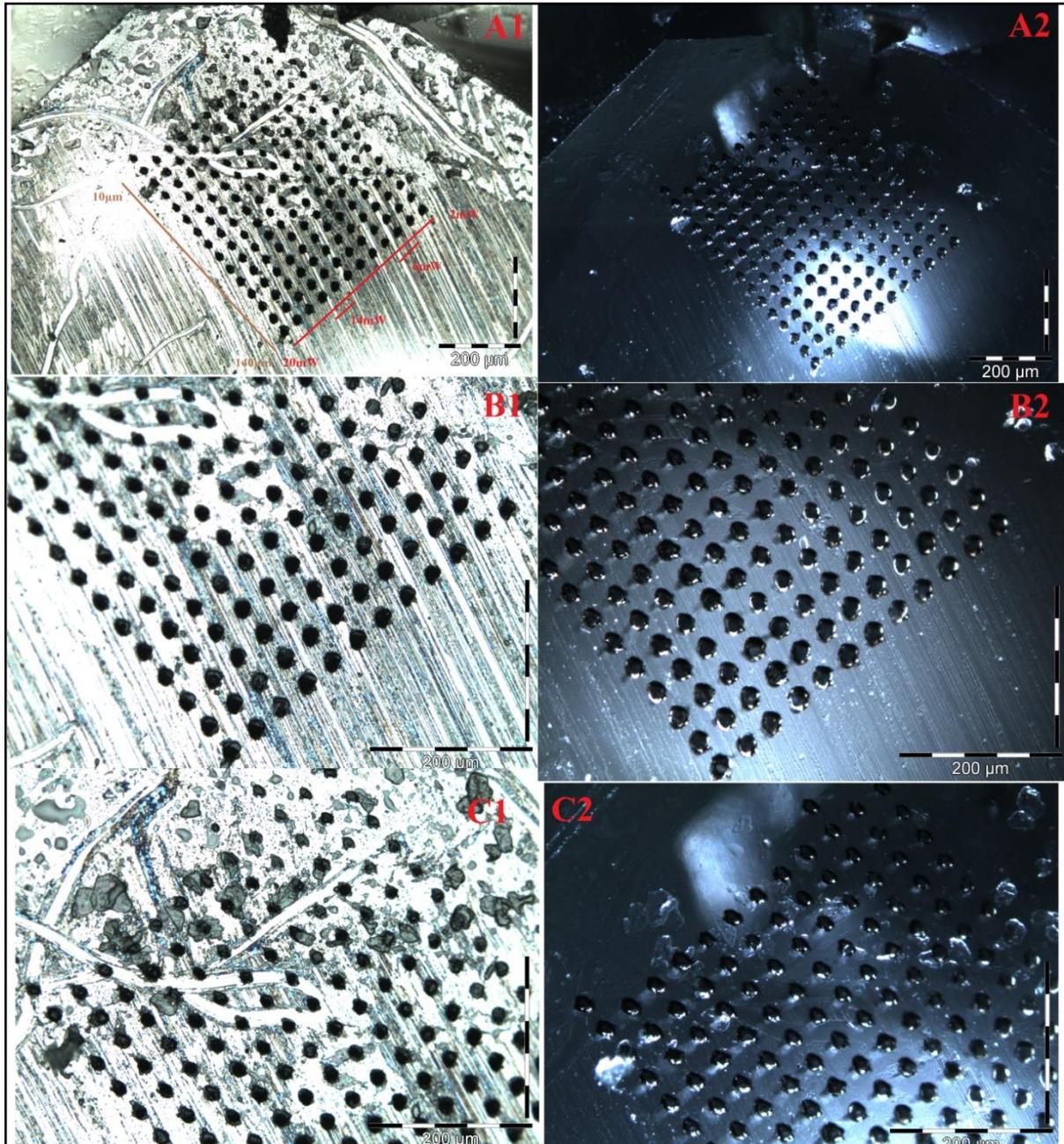
**Figura 45** - Fotomicrografia do teste 05 na Safira rosa utilizando uma ocular de 10x e uma objetiva de 50x. **1** – Caracteriza o uso da luz refletida; **2** – Caracteriza o uso da luz transmitida. **A)** Set Pot07/Prof50/Dist10 e Dist12; **B)** Set Pot02/Prof10/Dist12 e Dist14; **C)** Set Pot03/Prof20/Dist12 e Dist14; **D)** Set Pot04/Prof30/Dist12 e Dist14; **E)** Set Pot10/Prof80/Dist15 e Dist16; **F)** Set Pot10/Prof60/ Dist15 e Dist16; **G)** Set Pot10/Prof80/Dist17; **H)** Set Pot10/Prof60/Dist17.



Fonte: O autor (2018).

**O teste 04 em Diamante.** Após as análises na Safira rosa, retornou para o Diamante, agora com parâmetros mais confiáveis já testados no corindo e possíveis de serem parcialmente extrapolados para o diamante. Foi realizado com potência variando entre 2 e 20mW (variando 2 em 2mW) e a profundidade variou entre 10 e 140µm (variando 10 em 10µm). O espaçamento entre os pontos foi de 40µm para evitar a influência de um ponto sobre o outro (**figura 46**).

**Figura 46** - Fotomicrografia do teste 04 em Diamante utilizando uma ocular de 10x e diferentes objetivas. A) Utilizada a objetiva de 10x. B) Utilizado a objetiva de 20x com foco nas profundidades entre 140 e 80 $\mu$ m. C) Utilizado a objetiva de 20x com foco nas profundidades entre 70 e 10 $\mu$ m. **1)** = luz refletida e **2)** = luz transmitida. Em **vermelho** estão descritas as potências utilizadas onde a potência de 14mW e de 06mW foram feitas 2 vezes devido a oscilações da potência do laser. Em **marrom** estão descritas as profundidades de foco utilizadas durante o teste que variou entre 10 e 140 $\mu$ m.



Fonte: O autor (2018).

Foi possível observar que a dispersão térmica no diamante é mais homogênea, quando comparada ao corindon em um mesmo set e levando em consideração a dispersão na superfície e na profundidade de foco. No diamante, o desgaste térmico superficial foi menor que na profundidade de foco (sem levar em consideração as interações entre os pontos).

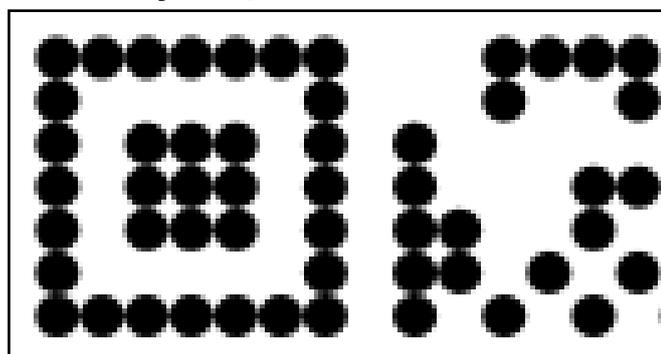
Como resultado deste teste, que levou em consideração apenas a qualidade pontual, obtivemos três configurações que desenvolveram marcas “pontos” com qualidades boas (até superiores ao corindon). São elas:

- **Pot06/Prof70** – Potência do laser de 6mW e profundidade de foco do laser em 70 $\mu$ m.
- **Pot10/Prof50** – Potência do laser de 10mW e profundidade do foco do laser em 50 $\mu$ m.
- **Pot08/Prof100** – Potência do laser de 8mW e profundidade do foco do laser em 100 $\mu$ m.

Um novo diamante foi adquirido (diamante 02) com face, pelo menos, oito vezes maior que o anterior, para a realização dos testes subsequentes.

**O teste 05 em Diamante.** Foram adotados os melhores parâmetros do teste anterior e feito exemplos de QR Code (**Fig. 47**) com espaçamentos de 15 e 10 $\mu$ m para cada um dos três sets selecionados, com o intuito de testar as interações entre os pontos **figura 48**.

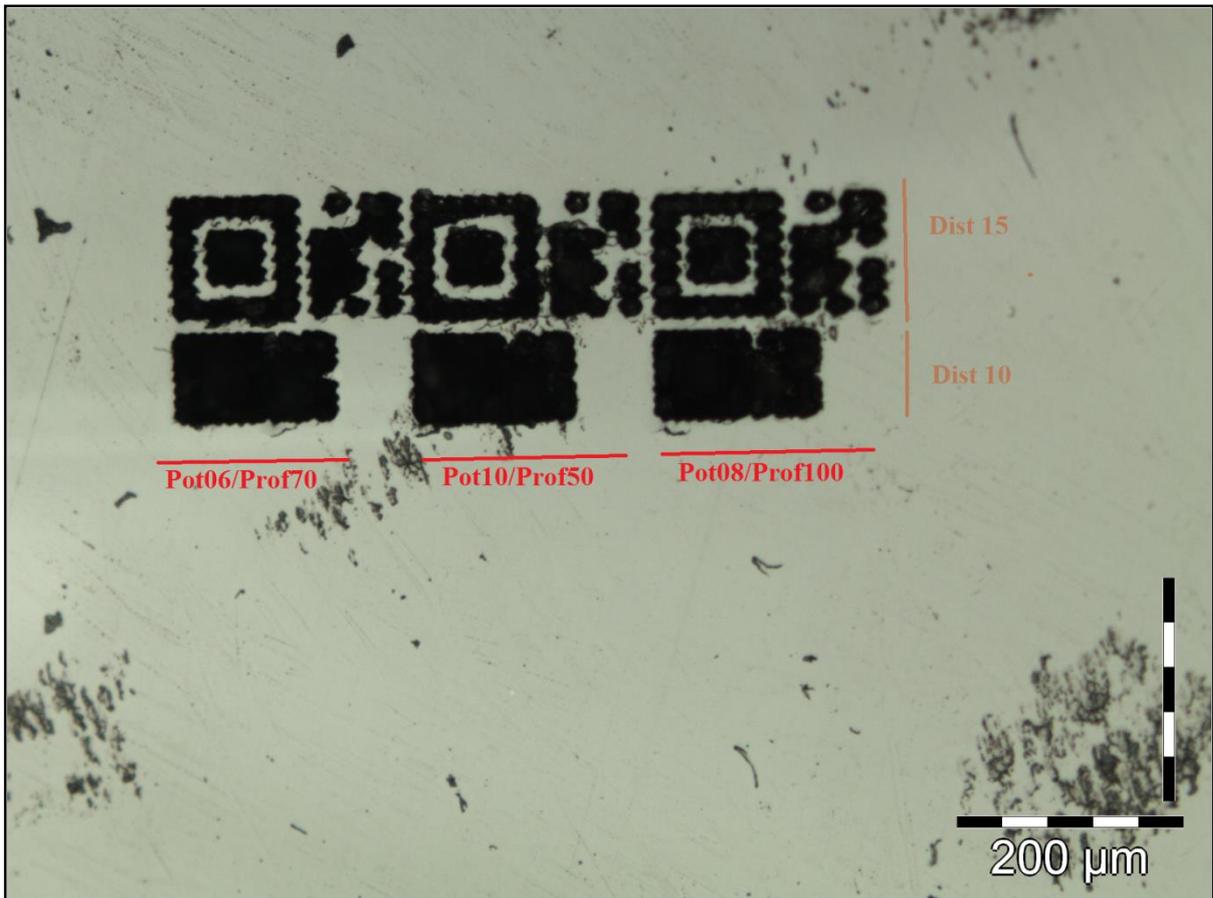
**Figura 47** - Exemplo do QR Code utilizado no teste 05 em Diamante.



Fonte: O autor (2018).

Os espaçamentos de 15 e 10 $\mu$ m foram muito curtos havendo muita interpolação entre os pontos e desclassificando totalmente os exemplos e o set. Como o diamante é um melhor condutor térmico, ele dispersa mais o calor de maneira homogênea ao longo de toda a estrutura do diamante e não só das partes mais próximas da marca, por isso ele apresentou resultados melhores que o corindon, quando não submetido a análise das interações de ponto.

**Figura 48** - Fotomicrografia do teste 05 em Diamante utilizando uma ocular de 10x e objetiva de 10x. Em **vermelho** estão descritas as potências utilizadas. Em **marrom** estão descritas as profundidades de foco utilizadas.



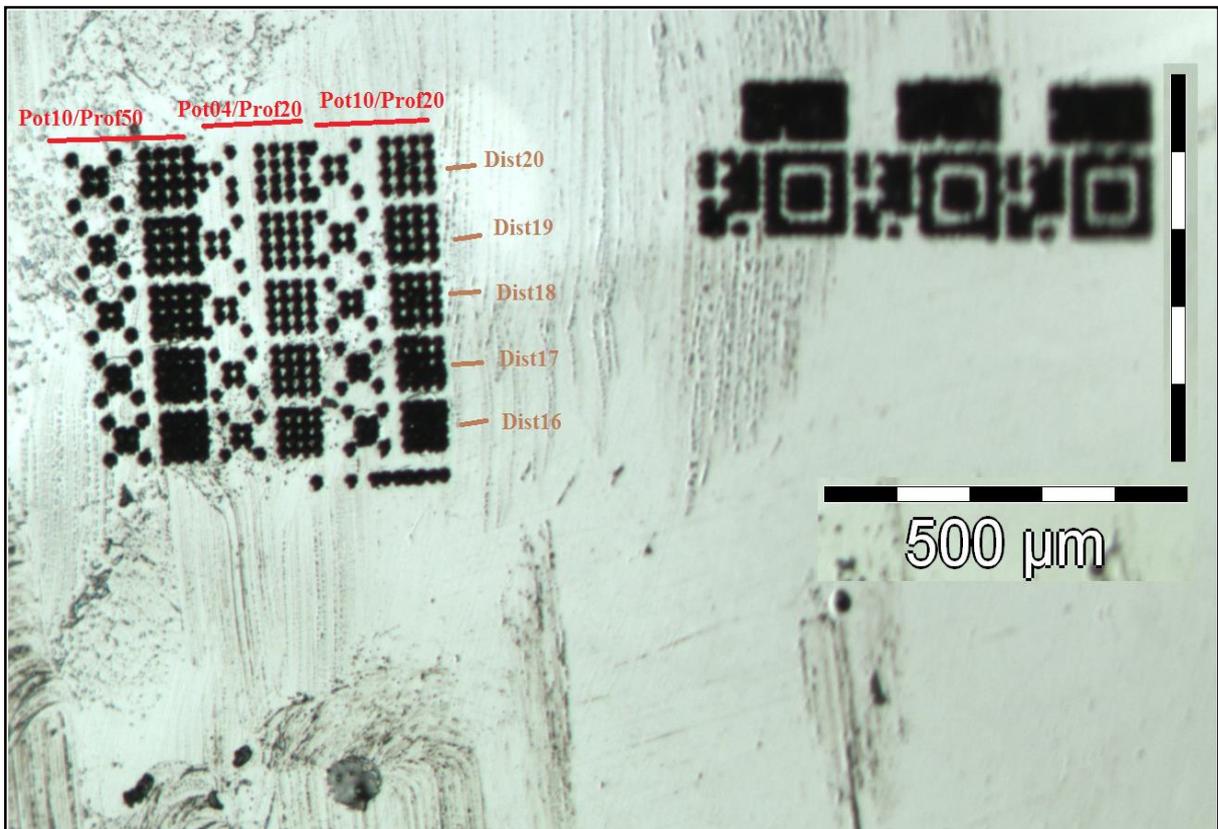
Fonte: O autor (2018).

Com as interações de ponto, o calor, que tem uma dispersão maior no diamante, concentra mais nas partes que já foram marcadas, ou seja, nos outros pontos, devido à grafitação e alteração do índice de refração do material, causando assim uma maior interação ponto a ponto.

Devido à falha na obtenção de um protótipo de QR Code, resolvemos reavaliar os pontos feitos até então e testar distâncias maiores. Nesse ponto, o laser começou a apresentar problemas de oscilações muito altos e constantes, incapacitando o caminhar do projeto. Após a manutenção do laser, o mesmo se apresentou com pequenas oscilações possíveis de serem controladas.

**O teste 06 em Diamante.** Foram reavaliados e adotados novos parâmetros do teste anterior e feito exemplos de QR Code para o estudo da interação ponto a ponto (**figura 22**). O planejamento, para os diversos sets testados, está descrito na **figura 49**.

**Figura 49** - Fotomicrografia do teste 06 em Diamante utilizando uma ocular de 10x e objetiva de 5x em luz refletida. Em **vermelho** estão descritos os parâmetros para potência e profundidade de foco do laser utilizadas. Em **marrom** estão descritas as distâncias entre os pontos utilizadas. Em cima a direita é possível ver o teste 05 realizado no diamante.



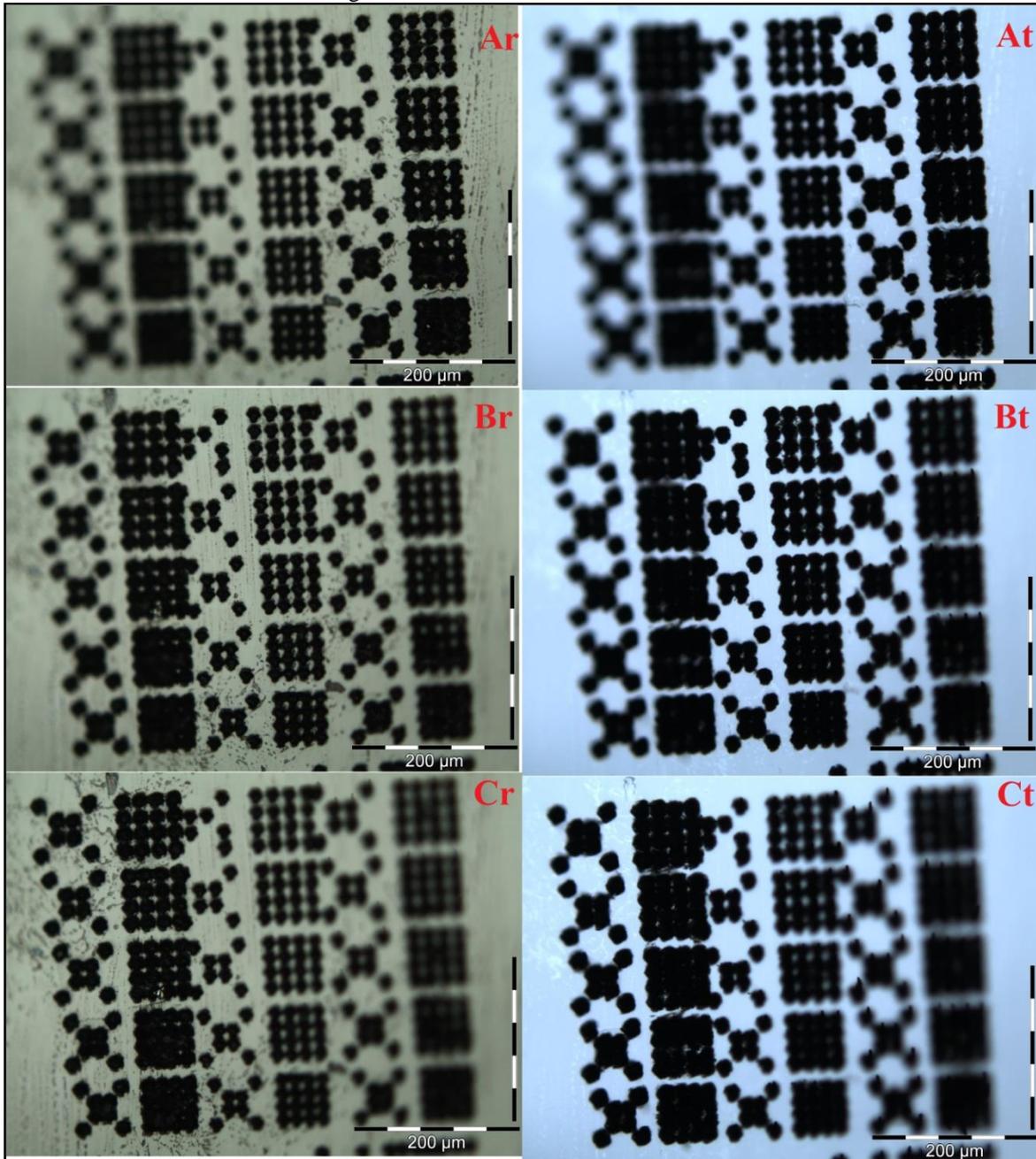
Fonte: O autor (2018).

Na **figura 50** é possível ver detalhadamente as qualidades das marcas. Foi utilizado uma objetiva de 20x, totalizando 200x de aumento. O que contou para a separação dos melhores sets, neste teste, foi a avaliação da interação entre os pontos devido às características intrínsecas do diamante, questão essa também relatada anteriormente. Os sets que apresentaram melhor qualidade foram:

- **Pot04/Prof20/Dist18** - Potência de 4mW, profundidade relativa de 20µm e distância entre os centros de ablação de 18µm.
- **Pot10/Prof20/Dist19** - Potência de 10mW, profundidade relativa de 20µm e distância entre os centros de ablação de 19µm.
- **Pot10/Prof50/Dist20** - Potência de 10mW, profundidade relativa de 50µm e distância entre os centros de ablação de 20µm.

**Pot04/Prof20/Dist19** - Potência de 4mW, profundidade relativa de 20µm e distância entre os centros de ablação de 19µm.

**Figura 50** - Fotomicrografia do teste 06 no diamante utilizando uma ocular de 10x e uma objetiva de 20x. **r** – Caracteriza o uso da luz refletida; **t** – Caracteriza o uso da luz transmitida. **A)** Fotomicrografia com foco concentrado no Set **Pot10/Prof20**; **B)** Fotomicrografia com foco concentrado no Set **Pot04/Prof20**; **C)** Fotomicrografia com foco concentrado no Set **Pot10/Prof50**.



Fonte: O autor (2018).

A partir dos dados levantados nos testes experimentais, foram separados parâmetros para a realização da inscrição do QR Code nas variedades gemológicas trabalhadas. Os resultados estão presentes no subcapítulo 5.3 (Microcriptação dos Certificados em Diamante) e no subcapítulo 5.4 (Microcriptação dos Certificados em Corindon).

## 5 RESULTADOS

Este capítulo apresenta as discussões acerca dos resultados obtidos.

### 5.1 CERTIFICADO GEMOLÓGICO.

No presente trabalho foi possível desenvolver, com base nas informações levantadas, um certificado que serve tanto para diamante como para gemas coradas. Ele foi personalizado com marca própria e apresenta uma análise completa gemológica com informações de identificação e qualificação do material analisado (**figura 51**).

**Figura 51** - Certificado gemológico desenvolvido no trabalho. Exemplo da certificação de um topázio imperial natural e sem tratamento.

**GEM ROYALTY**

Gem Royalty is a Brazilian company created in 2017 which acts in the gemological consulting area. It covers prospecting, characterization, certification and sales consulting.

Our technical manager is a geologist specialized in gemology and geophysics and a master's degree in mineral engineering.

We have a gemological laboratory with the best equipment in the market, and a photographic studio to better demonstrate the gems analyzed.

We have partnerships with Brazilian minings and gem dealers worldwide. We also follow the greatest fairs and auctions of gems and jewelry all over world to better price the material analyzed.

Gemologist:  
André Jaques

+55 (011) 996735560  
gemroyalty@gmail.com  
www.gemroyalty.com

**GEM ROYALTY**

**Gemological Certification Report**

Report: 0001042017

Company: Gem Royalty - Brasil  
CNPJ: 27.017.387/0001-45  
Review Gemologist: André Jaques

GEMOLOGICAL IDENTIFICATION		
Gemstone.....	Imperial Topaz	
Caract Weight.....	6.65	
Cutting Style.....	E. Cushion M. Brilliant	
Measurements.....	14.2 x 7.4 x 6.3 mm	
Color.....	very strongly reddish Orange	
Density.....	3.53	
Transparency.....	Translucent-Transparent	
Luster.....	Vitreous	
Optical Character.....	Anisotropic - Biaxial	
Fluorescence.....	weak: Brown	
Pleochroism.....	Dichroic	
Pleochroism Colors: 1).....	Orange	
2).....	Red	
Optical Phenomena:	none	
Refractive Indexes: ne.....	1.635	
nw.....	1.645	
Optical Signal.....	Positive	
Birefringence.....	0.010	

**ADICIONAL INFORMATION**

Photomicrography of important inclusions

\*Feather like, partial healed with two phase inclusions

\*Surface filled cavities

**GEMOLOGICAL CLASSIFICATION**

STANDARD	EVALUATION	GRADE
COLOR	Hue: (vsrO) - very strongly reddish Orange Tonality: 6 Saturation: 6	10.0
CLARITY	Group 01 - VVS	8.5
CUT	Elongated Cushion Modified Brilliant - (FAIR)	5.0

Proportions:

E / W - 1.90 (good)

Illustrative drawing of inclusions with Caption:

Key to Symbols\*

Circle: Feather  
Square: Surface

**Conclusion:**

The sample presented in this report was identified as an untreated natural imperial topaz.

Fonte: O autor (2018).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO GEMOLÓGICA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS: DIAMANTE, RUBI E SAFIRA

Foram estudadas quatro gemas, entre elas dois diamantes, um rubi e uma safira, apresentados na **figura 13**. A avaliação destes materiais foi realizada seguindo a metodologia apresentada no decorrer do trabalho, com o desenvolvimento de um certificado final para cada material com os resultados dessa avaliação. Os certificados estão apresentados nas **figuras 52, 53, 54 e 55**, respectivamente para os dois diamantes, o rubi e a safira.

Na **figura 52** é retratado um certificado de diamante com 0,19 quilates de lapidação redondo brilhante e proporções 3,8 x 2,2 milímetros (raio por profundidade), com brilho adamantino, diafaneidade transparente, caráter óptico isotrópico e densidade relativa de 3,51 g/cm<sup>3</sup>. Este diamante não apresentou fluorescência e seu índice de refração foi de 2,412 (aferido por refratômetro digital de baixa resolução). A gema apresentou pequenos defeitos superficiais e uma única fratura interna muito pequena.

Em termos de qualidade, o diamante foi classificado com cor F pelo padrão D a Z de presença de cor e pureza VVS2, correspondente à única fratura presente, e apresenta uma lapidação fraca com nota de 4,5 devido a uma irregularidade no contorno circular. Foi realizado uma espectrometria Raman onde constou um espectro característico de diamante tipo IIa. Foram inscritos dois QR Codes microscópico no diamante que redirecionam para o domínio [www.gemroyalty.com](http://www.gemroyalty.com), de propriedade do autor.

**Figura 52** - Certificado do diamante 01 com 0,19 quilates, que foi utilizado no estudo.



**GEM ROYALTY**

Gemological Certification Report

Report: 0005042017

Company: Gem Royalty - Brasil  
 CNPJ: 27.017.387/0001-45  
 Review Gemologist: André Jaques

GEMOLOGICAL IDENTIFICATION

Gemstone.....Diamond  
 Caract Weight.....0.19  
 Cutting Style.....Round Brilliant  
 Measurements.....3.8 x 2.2 mm

Color.....F  
 Density.....3.51  
 Transparency.....Transparent  
 Luster.....Adamantine

Optical Character.....Isotropic  
 Fluorescente.....Inert  
 Pleochroism.....none  
 Pleochroism Colors:

Optical Phenomena: none

Refractive Indexes: n.....2.412\*  
 Optical Signal.....  
 Birefringence.....

**Description of the equipment used for analysis**  
 Stereoscope Amscope GM400TX (07 - 180x) with immersion adaptation and polariscope coupled  
 Polariscope with Conoscope (Fable)  
 Precision electronic balance with hydrostatic adjustment  
 Dicroscope  
 Ultraviolet Olenlab

instagram.com/gemroyalty

ADICIONAL INFORMATION



Important inclusions

a very small fracture  
 few very small scratches

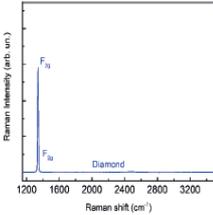
Conclusion:

The sample presented in this report was identified as a Natural Diamond.

GEMOLOGICAL CLASSIFICATION

STANDARD	EVALUATION	GRADE
COLOR	F - Near Colorless	F
CLARITY	Diamond Group- >VVS2	VVS2
CUT	Round Brilliant - (poor)	4.5

Raman Spectrum



Comments: QR Code Inscribed



Fonte: O autor (2018).

Na **figura 53** é denotado um certificado de diamante com 0,22 quilates de lapidação baguete mista (brilhante e degrau) com proporções de 5,21 x 3,63 x 1,25 (comprimento por largura por profundidade) com brilho adamantino, diafanidade transparente, caráter óptico isotrópico, densidade relativa de 3.52 g/cm<sup>3</sup> e índice de refração de 2,39 (aferido com refratômetro digital de baixa precisão). O diamante não apresentou fluorescência mas apresentou uma fratura de tamanho considerado, comprometendo a resistência e beleza do material (que pode ser retirada com uma pequena relapidação) e pontos pretos devido à grande quantidade de testes realizados para o desenvolvimento da metodologia apresentada.

Na qualificação, o diamante apresentou cor E mesmo sendo totalmente incolor, isso aconteceu devido à quantidade de inclusões pretas que prejudicam indiretamente a cor. No quesito pureza, o diamante foi qualificado como I3 também devido a essas inclusões pretas. Sua lapidação foi considerada péssima de nota 1,5 com defeitos grandes na simetria e proporções, apresentando culaça não uniforme e pavilhão extremamente curto. Na análise de espectrometria Raman, os resultados foram iguais ao diamante anterior, sendo considerado

um diamante tipo IIa. Foram inscritos diversos QR Codes, redireciona com alta qualidade para o domínio [www.gemroyalty.com](http://www.gemroyalty.com), de propriedade do autor.

**Figura 53** - Certificado do diamante 02 com 0,22 quilates, que foi utilizado no estudo.



**GEM ROYALTY**

Gemological Certification Report

Report: 0006042017

Company: Gem Royalty - Brasil  
 CNPJ: 27.017.387/0001-45  
 Review Gemologist: André Jaques

GEMOLOGICAL IDENTIFICATION

Gemstone.....Diamond  
 Caract Weight.....0.22  
 Cutting Style.....Baguette Mix  
 Measurements.....5.21 x 3.63 x 1.25 mm

Color.....E  
 Density.....3.52  
 Transparency.....Transparent  
 Luster.....Adamantine

Optical Character.....Isotropic  
 Fluorescent.....Inert  
 Pleochroism.....none  
 Pleochroism Colors:

Optical Phenomena: none

Refractive Indexes: n.....2.39\*  
 Optical Signal.....  
 Birefringence.....

**Description of the equipment used for analysis**  
 Stereoscope Amscope GM400TX (07 - 180x) with immersion adaptation and polariscope coupled  
 Polariscope with Conoscope (Fable)  
 Precision electronic balance with hydrostatic adjustment  
 Dicroscope  
 Ultraviolet Cienlab

instagram.com/gemroyalty

ADICIONAL INFORMATION



Important inclusions

a fracture  
 few big superficial scratches  
 black inclusions are present due to the tests performed with the laser

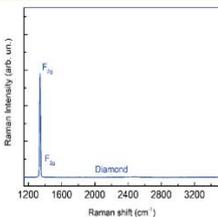
Conclusion:

The sample presented in this report was identified as a Natural Diamond.

GEMOLOGICAL CLASSIFICATION

STANDARD	EVALUATION	GRADE
COLOR	E- Near Colorless	E
CLARITY	Diamond Group- >I1	I3
CUT	Baguette Mix- (re-cut and polish)	1.5

Raman Spectrum



Comments: QR Code Inscribed



Fonte: O autor (2018).

Na **figura 54** é demonstrado um certificado de rubi com 3,03 quilates e lapidação oval brilhante com dimensões de 9,78 x 7,58 x 5,14 mm (comprimento x largura x profundidade) e apresentando brilho vítreo. A densidade deste rubi aferida foi de 4,03 g/cm<sup>3</sup>, seu caráter óptico é anisotrópico biaxial negativo com índice de refração, medido quatro vezes conforme a metodologia apresentada. Apresentando o maior raio ordinário de 1,771 e o menor raio extraordinário de 1,761, tendo uma birrefringência contínua de 0.009 para as quatro análises. Este rubi apresentou pleocroísmo do vermelho para o vermelho amarronzado, também apresenta fluorescência tanto em onda curta como em onda longa, de cor vermelha, sendo respectivamente, a primeira fraca e a segunda uma fluorescência muito forte. A respeito das inclusões, o rubi apresentou algumas minúsculas inclusões bifásicas além de bandas de



quase inexistente em onda curta. Seu pleocroísmo foi de rosa a rosa avermelhado. Algumas pequenas inclusões bifásicas foram vistas e quase imperceptível, um pequeno ponto preto, com a lupa de 10x, referente aos dois QR Codes presentes. A inclusão mais importante foram as bandas de crescimento curvadas e paralelas caracterizando a sintetização do tipo Verneuil.

Em termos de qualidade, a safira foi classificada com cor Rosa levemente avermelhada de tonalidade média clara 4 e saturação vívida 6, recebendo assim nota 9 neste quesito. A pureza é boa a muito boa, com quase inexistentes inclusões aparentes, recebendo nota 8. Sua lapidação é razoável de nota 6. Foi realizada a análise espectrométrica Raman, onde a safira apresentou picos em 418, 581, 630, 645 e uma banda grande de 670 a 700, sendo esses picos correlacionados ao elemento cromo ( $Cr^{3+}$ ) na safira. Foram inscritos dois QR Codes que redirecionam para a página [www.gemroyalty.com](http://www.gemroyalty.com).

Figura 55 - Certificado da safira utilizada no estudo.



**GEM ROYALTY**

Gemological Certification Report

Report: 0006042017

Company: Gem Royalty - Brasil  
 CNPJ: 27.017.387/0001-45  
 Review Gemologist: André Jaques

**GEMOLOGICAL IDENTIFICATION**

Gemstone.....Pink Sapphire  
 Caract Weight.....4.91  
 Cutting Style.....Oval Brilliant  
 Measurements.....12.04 x 8.95 x 5.76 mm

Color.....slightly reddish Pink  
 Density.....3.99  
 Transparency.....Transparent  
 Luster.....Vitreous

Optical Character.....Anisotropic  
 Fluorescent. LW: .....very strong: ..... Red  
 SW: .....very weak: ..... Red  
 Pleochroism.....none  
 Pleochroism Colors: .....Pink  
 .....reddish Pink

Optical Phenomena: none  
 Refractive Indexes: ne.....1.759  
 nw.....1.770  
 Optical Signal.....Uniaxial negative  
 Birefringence.....0.008

**Description of the equipment used for analysis**  
 Stereoscope Amscope GM400TX (07 - 180x) with immersion adaptation and polariscope coupled  
 Polariscope with Conoscope (Fable)  
 Precision electronic balance with hydrostatic adjustment  
 Dicroscope  
 Ultraviolet Cienlab

**ADICIONAL INFORMATION**



Important inclusions



Verneuil  
 Synthetic  
 Growth Bands  
 and the 02  
 QR Codes  
 inscribeds

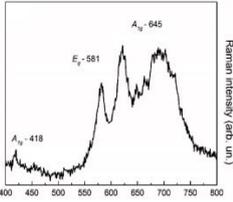
Conclusion:

The sample presented in this report was identified as a Synthetic Pink Sapphire.

**GEMOLOGICAL CLASSIFICATION**

STANDARD	EVALUATION	GRADE
COLOR	Hue: (slrP) - slightly reddish Pink Tonality: 4 Saturation: 6	9.0
CLARITY	Group 02 - VS	8.0
CUT	Oval Brilliant - (Medium)	6.0

Raman Spectrum



Comments: QR Code Inscribed



instagram.com/gemroyalty

Fonte: O autor (2018).

### 5.3 MICROENCRIPTAÇÃO DO CERTIFICADO EM DIAMANTE

Avaliando os diversos resultados obtidos nos testes experimentais, foram selecionados os melhores parâmetros para um teste final em diamante. Na **figura 56**, estão mostrados os resultados para o diamante. Apenas o Set **Pot04/Prof20/Dist19** não é funcional (não tem como ser lido por um leitor de QR Code). O Set **Pot04/Prof20/Dist18**, no entanto, foi o melhor entre os três resultados funcionais por apresentar maior velocidade na leitura, podendo assim ser utilizado para produzir um QR Code com menor taxa de correção de erros, proporcionando também um menor tamanho total do código.

Foi utilizado a lente 02 e tempo de exposição de 01 segundo. A potência, profundidade relativa e distância entre os centros de ablação, estão descritas na **figura 56** para cada set.

**Figura 56** - Fotomicrografia dos resultados produzidos com o laser utilizando dos parâmetros selecionados durante os testes experimentais para diamante.



Fonte: O autor (2018).

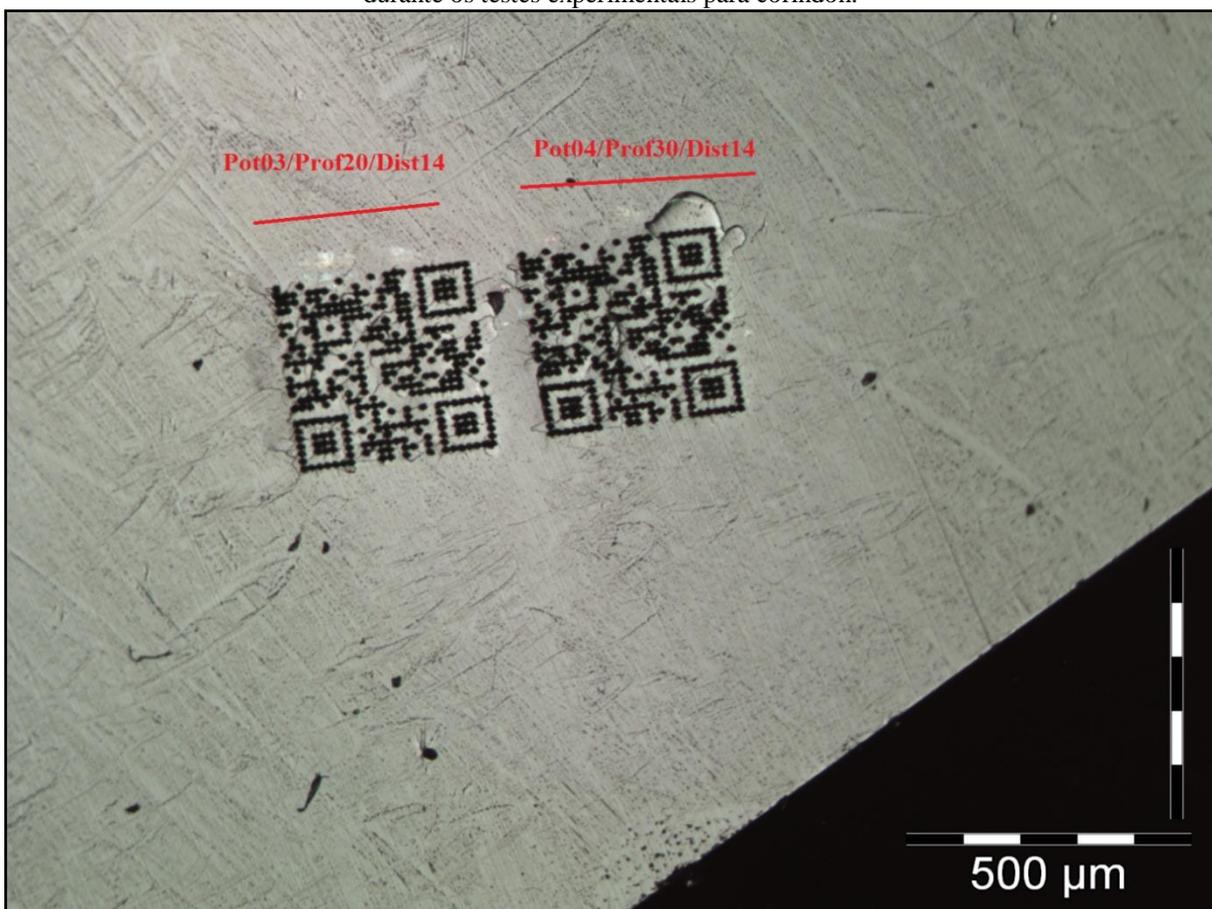
#### 5.4 MICROENCRIPTAÇÃO DO CERTIFICADO EM CORINDON

Avaliando os diversos resultados obtidos nos testes experimentais para corindon, foram selecionados os melhores parâmetros para um teste final em corindon (safira e rubi).

A **figura 57** apresenta os resultados para corindon onde os sets testados, **Pot03/Prof20/Dist14** e **Pot04/Prof30/Dist14**, demonstraram ser funcionais.

Foi utilizado a lente 02 e tempo de exposição de 01 segundo. A potência, profundidade relativa e distância entre os centros de ablação, estão descritas na **figura 57** para cada set.

**Figura 57** - Fotomicrografia dos resultados produzidos com o laser utilizando dos parâmetros selecionados durante os testes experimentais para corindon.



Fonte: O autor (2018).

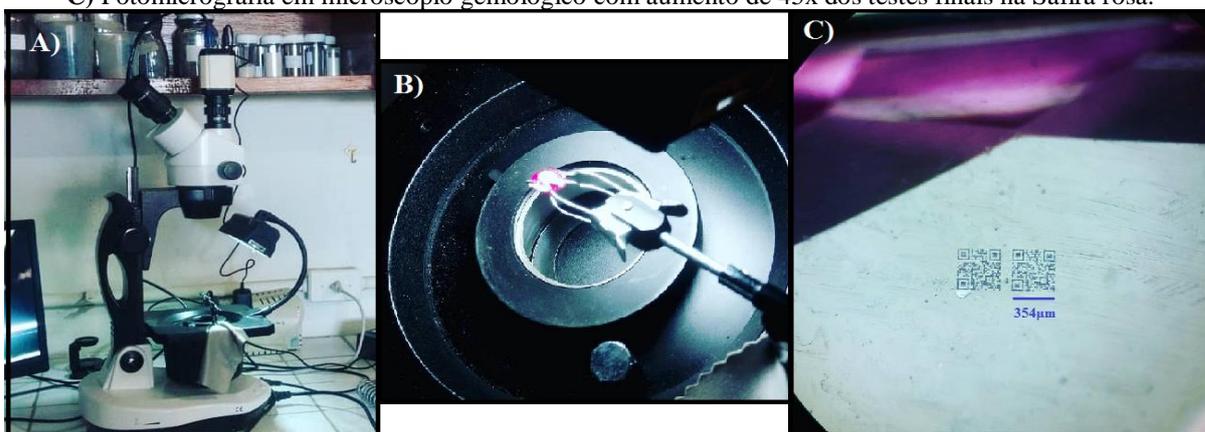
#### 5.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

As avaliações dos resultados obtidos durante o trabalho foram realizados conforme descrita na metodologia. O microscópio petrográfico auxiliou em todas as etapas do trabalho, conforme abordado na metodologia e ao longo dos testes experimentais. O mesmo auxiliou, também, nas demais metodologias de avaliação, que podem ser vistas a seguir.

### 5.5.1 Avaliação em Microscópio Gemológico

No quesito de reavaliação com microscópio gemológico **figura 58**, os exemplares não mostraram uma diminuição da qualidade de suas purezas devido a um único QR Code. Esse fator foi visto no **subcapítulo 5.2**, onde as amostras foram caracterizadas após a realização do QR Code. Apenas no caso do diamante 02, houve uma diminuição de sua qualidade de pureza, sendo devido ao grande número de ablações com laser referentes aos testes experimentais e aos QR Codes finais, assim como ao seu tamanho pequeno e sua lapidação redondo brilhante, que ocasiona uma maior reflexão interna, realçando tais ablações.

**Figura 58** - Demonstração da análise em microscópio gemológico. **A)** Microscópio gemológico. **B)** Safira rosa. **C)** Fotomicrografia em microscópio gemológico com aumento de 45x dos testes finais na Safira rosa.



Fonte: O autor (2018).

### 5.5.2 Avaliação em Microscópio Eletrônico de Varredura

A avaliação da qualidade das marcas finais, foi realizada através do MEV e pode ser vista na **figura 59**. As **figuras 59(a)** e **59(d)** mostram as imagens tiradas pelo microscópio petrográfico do QR Code inscritos em diamante e safira, respectivamente. Os quadrados amarelos representam a área selecionada para análise de MEV. As **figuras 59(b)** e **59(c)** mostram as imagens MEV de regiões selecionadas do código feito em diamante, marcadas de amarelo, com ampliações de 800 e 7000 vezes respectivamente. Dados semelhantes para safira são mostrados na **figura 59(e)** e **59(f)** com aumento de 1500 e 8000 vezes, respectivamente.

Na análise de qualidade pontual no diamante **figura 59 (a – c)**, o mesmo apresentou uma área de fusão razoável, sem textura de cisalhamentos mas seu grau de arredondamento foi mediano, 1,25 (razão eixo Y/ eixo X). O eixo maior da área de fusão foi medido em 16µm. A forma da área termicamente afetada se apresentou com textura bem arredondada, sem

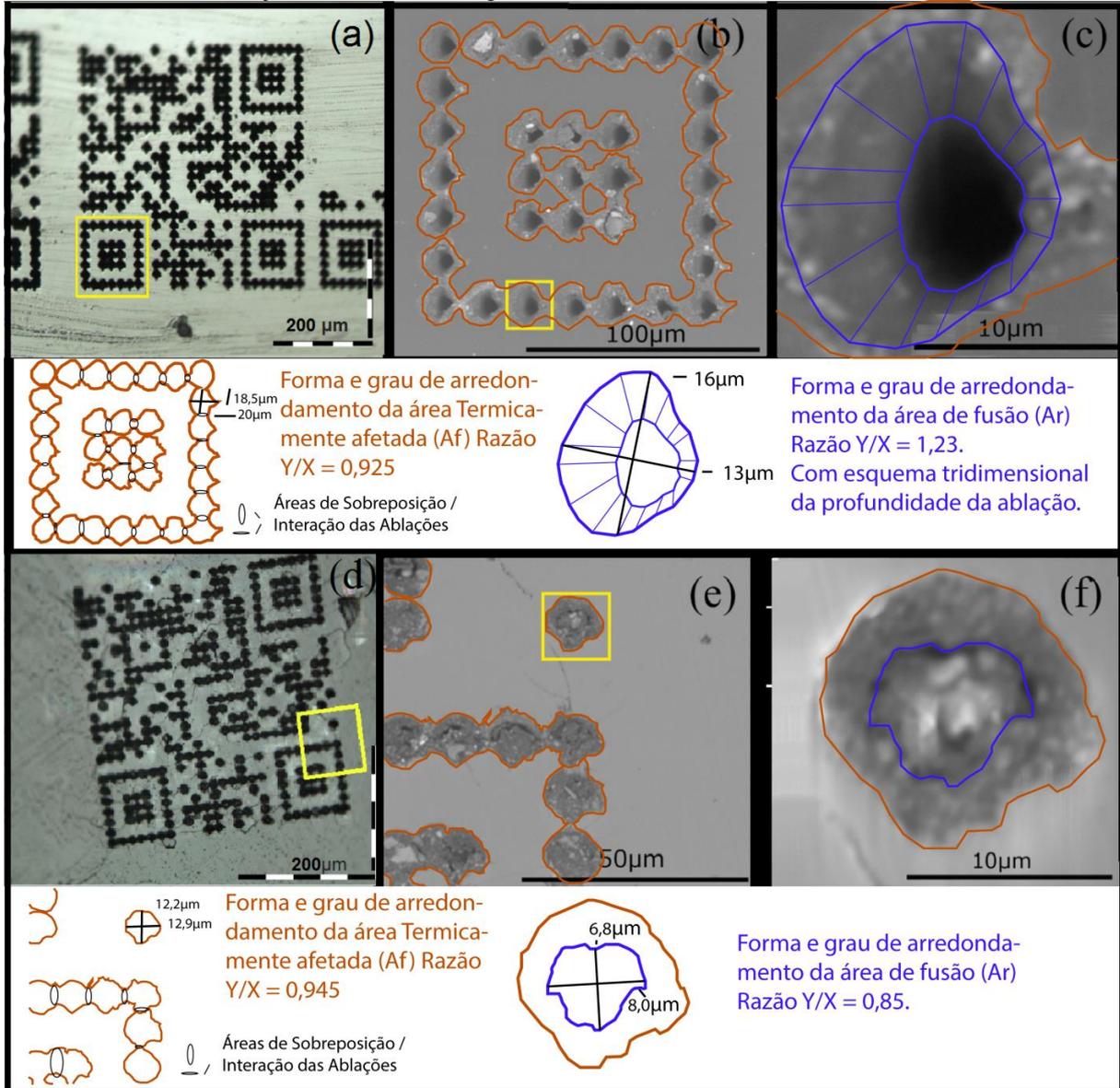
cisalhamentos, além de uma centralização boa. O grau de arredondamento da área termicamente afetada, em média, foi de 0,925, bem próximo aos parâmetros de qualidade boa. Seu eixo maior foi calculado em 20 $\mu$ m, pequeno em relação à área de fusão.

Na avaliação das interações multiablaçionais, as marcas apresentaram uma maior interação no eixo X, com zonas de sobreposição mais espessas nestas direções. A porcentagem de sobreposição das zonas termicamente afetadas, foram calculadas e para o eixo X foi em média de 7% e para o eixo Y de 3%, ambos em relação à área total de uma única ablação.

Interpretamos a boa resolução à leitura do QR Code neste resultado, devido ao comportamento de sua área termicamente afetada. A interação preferencial entre as ablações nas áreas termicamente afetadas, sua resposta fraca à luz refletida e seu tamanho pequeno, quando comparados à área de fusão, resultou em uma “correção” ao grau de arredondamento da área de fusão, melhorando sua resposta. Como a sobreposição das áreas afetadas é maior no eixo Y, a uma maior resposta à luz refletida, em termo de diminuição da reflectância, corrigindo o formato mais alongado no eixo Y da área de fusão.

**Figura 59** - Fotomicrografias de microscópio petrográfico (**a, d**) e eletrônico de varredura (**b, c, e, f**) do QR Code final inscrito em diamante com potência de 4mW, profundidade de 20 $\mu\text{m}$  e distância de ponto a ponto de 18 $\mu\text{m}$  (**a-c**); e em safira com potência de 3mW, profundidade de 20 $\mu\text{m}$  e distância ponto a ponto de 14 $\mu\text{m}$  (**d-f**).

Quadrados amarelos representam a área onde foram realizadas as análises com MEV, mostradas nas imagens subsequentes à direita. Outras legendas in situ. Em azul, A forma, tamanho e grau de arredondamento da área de fusão. Em Laranja a forma, tamanho e grau de arredondamento da área termicamente afetada.



Fonte: O autor (2018).

Na análise de qualidade pontual no corindon (rubi e safira) **figura 59 (d – f)**, o mesmo apresentou uma área de fusão razoável, sem textura de cisalhamentos mas com algumas pequenas deformações. Seu grau de arredondamento foi mediano, 0,85 (razão eixo Y/ eixo X). O eixo maior da área de fusão foi medido em 8 $\mu\text{m}$ . A forma da área termicamente afetada se apresentou com textura arredondada mas também com pequenas deformações em seu arredondamento. A mesma apresentou com uma centralização boa. O grau de arredondamento

da área termicamente afetada, em média, foi de 0,945, podendo ser considerada de qualidade boa. Seu eixo maior foi calculado em 12,9 $\mu\text{m}$ , pequeno em relação à área de fusão.

Na avaliação das interações multiablaçionais, as marcas apresentaram uma maior interação no eixo X, com zonas de sobreposição mais espessas nestas direções. A porcentagem de sobreposição das zonas termicamente afetadas, foram calculadas e para o eixo X foi em média de 5% e para o eixo Y de 2%, ambos em relação à área total de uma única ablação.

### 5.5.3 Avaliação em Espectroscópio Raman

A espectroscopia confocal Raman foi elaborada nas amostras, antes e depois de receberem a inscrição do QR Code. Para o diamante, o espectro Raman demonstrou sete picos característicos que podem ser visualizados na **figura 60(a)**, sendo a linha azul para o diamante não tratado com laser e a linha preta para o diamante tratado com laser.

O primeiro pico, não muito expressivo, em 1330 $\text{cm}^{-1}$  é correlacionado com estruturas depositadas, pelo processo de ablação do laser em diamante, de carbono vitrificado.

O segundo pico em 1350 $\text{cm}^{-1}$  (conhecido como banda D) é atribuído ao modo Raman triplamente degenerado  $F_{2g}$ , que relaciona à presença de ligações  $\text{sp}^3$  e aparece tanto em diamante como em grafita, embora no último com intensidades inferiores.

O terceiro pico, próximo a 1450 $\text{cm}^{-1}$  é descrito por Ferrari & Robertson (2004) como uma fase do carbono durante a trajetória de amorfização, situado entre a fase vítrea e a fase amorfa.

O quarto e quinto picos, em 1560 $\text{cm}^{-1}$  e 1580 $\text{cm}^{-1}$  são relacionados às ligações  $\text{sp}^2$  do carbono, como por exemplo a grafita, nanotubos de carbono e carbono amorfo e são conhecidos como banda G, atribuído aos modos fonônicos ópticos transversais e longitudinais degenerados em ligações  $\text{sp}^2$  de carbono.

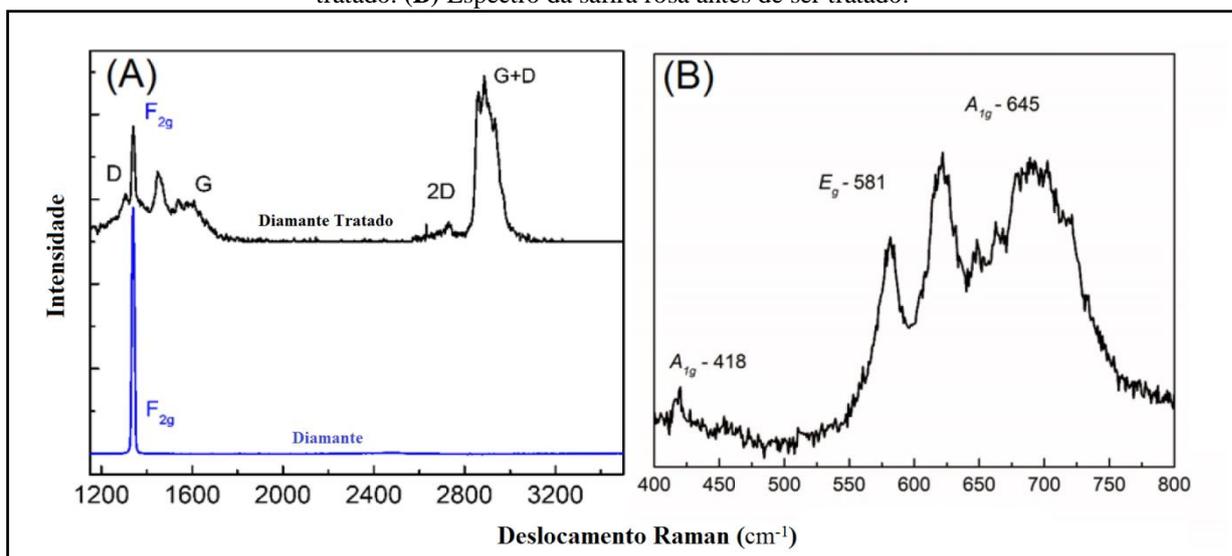
O sexto e sétimo pico reafirmam o processo de grafitização ocorrido devido a ablação do laser de femtossegundos na geração do QR Code, correlacionado aos picos 2740 $\text{cm}^{-1}$  e 2940 $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente às bandas 2D e D+G.

No caso da safira e do rubi (**figura 60(b)**), o espectro na área não tratada apresentou cinco bandas características localizadas em 418, 581 e 645, 700 e 724 $\text{cm}^{-1}$ . Com exceção do pico em 700 $\text{cm}^{-1}$ , os outros apresentados, corresponde à fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  do coríndon. Este resultado já era esperado devido ao  $\text{Cr}^{+3}$  ser o principal elemento cromóforo em safiras rosa e rubi e quando presente na estrutura dessas gemas transmite com maior intensidade os

comprimentos de onda próximos a 692nm, correspondentes à cor vermelha e rosa (com uma pequena concentração de  $Ti^{2+}$ ). O pico  $700cm^{-1}$  é correlacionado com  $Cr_2O_3$ .

Quando o espectro Raman é medido em uma porção tratada deste último material, os picos são observados com amplitudes reduzidas. Morikawa *et al* (2010) comparam o estresse óptico com a alteração do índice de refração em safira. Correlacionando estes dados ao presente trabalho, pode-se afirmar que as partes onde ocorrem um menor pico de intensidade Raman indica (quando não há mudanças de fases e nem geração de um novo composto) uma variação no índice de refração, que ainda pode ser medida subquantitativamente de acordo com a disparidade desses picos, podendo evoluir até a criação de uma fase amorfa pelo processo de deposição a vapor químico (CVD) do gás em suspensão pela ablação a laser, e que, no presente trabalho ocorre tanto para o óxido de cromo como para o óxido de alumínio, sendo este último representando, em media, 98% do material depositado em Rubi e, 99,3% em safira rosa.

**Figura 60** - Espectro Raman do diamante e da safira rosa. (A) Espectro Raman do diamante antes e depois de ser tratado. (B) Espectro da safira rosa antes de ser tratado.

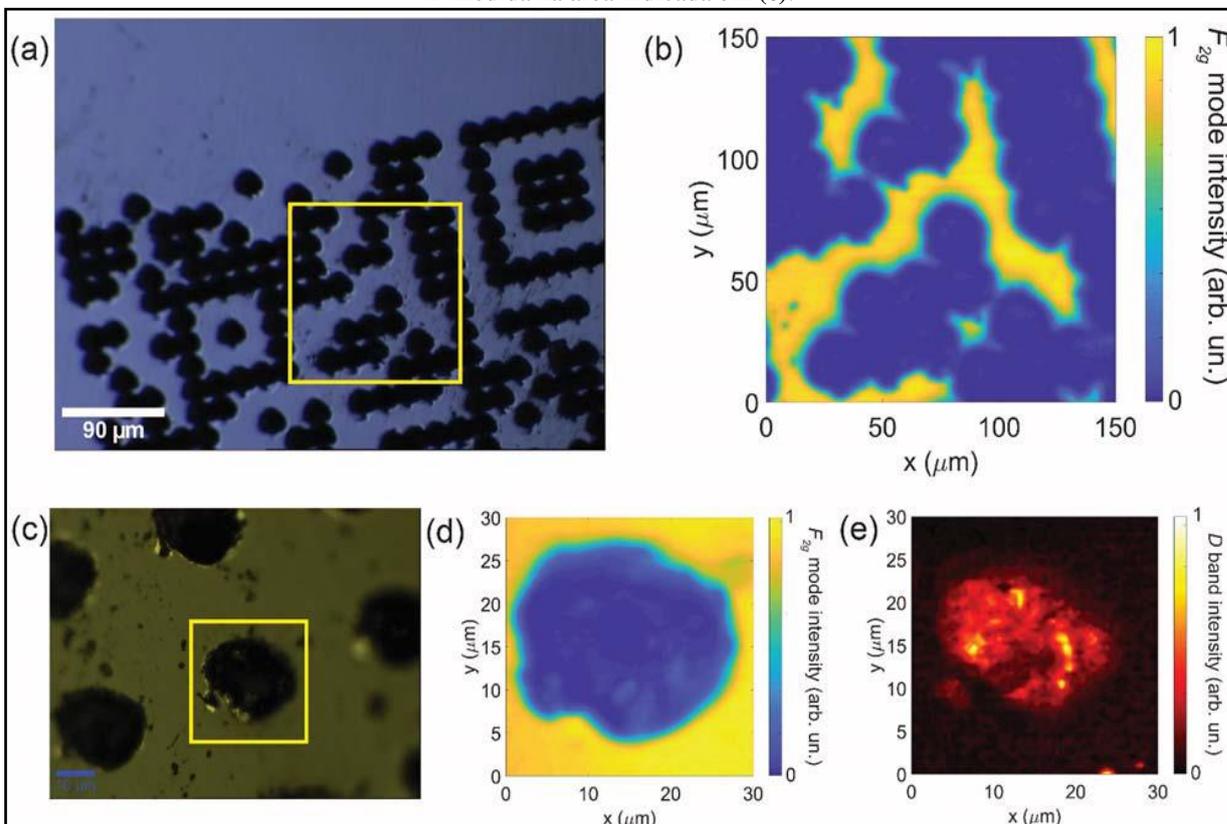


Fonte: O autor (2018).

Outra maneira de analisar o espectro Raman é obtido através da análise das imagens hiperespectrais, que está ligada a todos os espectros Raman captados em uma distribuição espacial ao longo de uma área da amostra, correlacionando à intensidade de detecção dos espectros.

Foram analisados os micropontos gerados pela inscrição a laser de femtossegundo no diamante, com base nas imagens hiperespectrais Raman com intensidade de modo  $F_{2g}$ , coletados nas regiões demarcadas em quadrados amarelos na **figura 61(a) e 61(c)**. Na **figura 61(b) e 61(d)** estão demonstrado tais imagens. Na **figura 61(c)** é exibida a imagem hiperespectral Raman da intensidade da banda D através da região indicada na **figura 61(c)**. A barra de cores no lado direito de cada imagem Raman indica a intensidade do modo normalizado correspondente. A **figura 61(b) e 61(d)** apresentam uma diminuição acentuada da intensidade do modo  $F_{2g}$  Raman na região tratada do cristal, correlacionando à variação do índice de refração e formação das camadas amorfas já discutidas. Na **figura 61(e)** observa-se um aumento na intensidade da banda D no centro da região tratada que indica um aumento de concentração de carbono amorfo e grafita, evidenciando o processo de grafitização. Este efeito foi discutido por Girolami *et al* (2014).

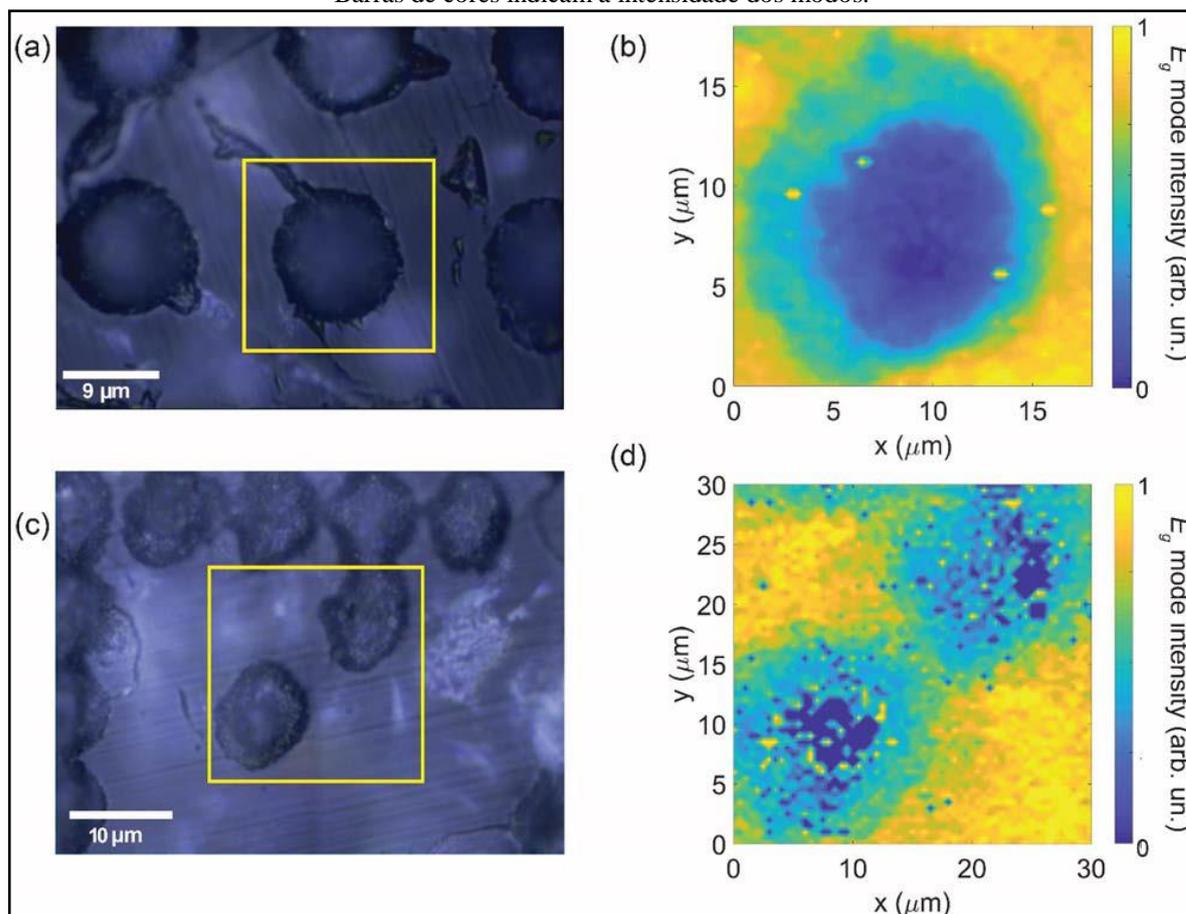
**Figura 61** - (a) Fotomicrografia do QR Code inscrito com laser de femtossegundos em diamante, delimitado de amarelo a região onde foi realizado o imageamento hiperespectral Raman. (b) Imageamento hiperespectral Raman da intensidade do modo  $F_{2g}$  medida na área indicada de amarelo em (a). (c) Fotomicrografia em alta magnificação demonstrando um ponto gerado pela ablação a laser femtossegundo em diamante com a delimitação em amarelo da área trabalhada em (d) e (e). (e) Imagem Raman hiperespectral da intensidade do modo  $F_{2g}$  medida na área indicada de amarelo em (c). (e) Imagem Raman hiperespectral da intensidade da banda D medida na área indicada em (c).



Fonte: O autor (2018).

Medidas similares foram realizadas nas amostras de safira e rubi, com fotomicrografias coletadas com objetivas de 50x, exibidas nas **figuras 62(a) e 62(c)**. As imagens Raman hiperespectrais da intensidade do modo  $E_g$ , coletadas através do quadrado amarelo de cada fotomicrografia, são mostradas na **figura 62(b) e 62(d)** para safira e rubi, respectivamente. A intensidade normalizada do modo  $E_g$  para cada imagem Raman é indicada pela barra de cores no lado direito de cada imagem. Nos dois casos, as imagens hiperespectrais mostram uma diminuição nas intensidades quando se aproxima do centro da marca correlacionando à variação do índice de refração, como mostrado anteriormente no trabalho de Morikawa *et al* (2010).

**Figura 62** - (a) Fotomicrografia das inscrições realizadas por laser de femtossegundos em safira rosa e (c) em rubi. (b) Imagem hiperespectral Raman da intensidade do modo  $E_g$  medida na área delimitada de amarelo em (a) da safira rosa. (d) Imagem hiperespectral Raman da intensidade do modo  $E_g$  medida na área delimitada de amarelo em (c). A intensidade em todas as imagens Raman foram normalizadas pelo respectivo valor mais alto. Barras de cores indicam a intensidade dos modos.



Fonte: O autor (2018).

Sotillo *et al* (2016), demonstram que quando a taxa de repetições é reduzida de 500Khz para valores menores (5Khz), ocorre maior concentração de agregados de grafite nanocristalina no diamante, corroborando resultados anteriores da literatura. Os resultados para as medidas de Raman confocal na **figura 60(a)**, como já indicado, reforçam essa explicação. Por esta razão, uma baixa taxa de repetição de 1Khz usada no diamante, é muito apropriada para a inscrição de QR Code porque resulta em um melhor contraste para a leitura do código, já que o carbono grafítico amorfo apresenta aparência de cinza para preto, distinguindo os pontos grafitados de seu ambiente inalterado. Obviamente, isto não é desejável para o guia de ondas de luz, onde a perda inerente ao carbono amorfo é prejudicial, como já foi apontado por Sotillo *et al* (2016).

A análise hiperespectral de Raman para todas as gemas estudadas mostra claramente as mudanças que ocorrem nas áreas irradiadas comparadas às não irradiadas. Os dados mostram que a modificação cristalina (grafitização no caso do diamante e redução de

intensidade Raman nos casos de rubi e safira) aumenta à medida que se aproxima do centro dos micropontos, o que está de acordo com as maiores intensidades de laser femtossegundo a que esta região foi exposta.

## 6 CONCLUSÃO

No desenvolvimento da metodologia de inscrição de um QR Code por laser femtossegundos em diamante, rubi e safira, os melhores resultados apresentados neste trabalho para tal procedimento foram:

- Em diamante: potência do laser de 04mW; profundidade relativa focal de 20 $\mu$ m e distância entre o centro das ablações de 18 $\mu$ m.
- Em rubi e safira: potência do laser de 03mW; profundidade relativa focal de 30 $\mu$ m e distância entre o centro das ablações de 14 $\mu$ m.

Para outros parâmetros, o desempenho foi igual nos dois procedimentos. Foram utilizados nos testes uma objetiva de aumento de 160x e abertura numérica de 0,17na e o tempo de exposição da amostra ao feixe do laser de 01 segundo. Dos parâmetros não testados, foi utilizado um polarizar linear e o laser com taxa de repetição de 1Khz com pulsos de 100fs e comprimento de 800nm.

Ficou constatado que a origem da modificação do laser induzida por femtossegundos nos materiais, resultou de processos de excitação elétrica, ocorrendo devido intensidade ultra-alta dos lasers de femtossegundos.

Para concluir, o QR Code final inscrito em diamante, safira e rubi apresentados neste trabalho mostraram-se funcionais e é certamente possível fazer o mesmo em outras pedras preciosas com algumas variações de parâmetros.

Este trabalho prova a viabilidade de utilizar a tecnologia de inscrição ultrarápida a laser femtossegundo para inscrição de QR Code com boa qualidade na superfície das pedras preciosas, o que resulta em um grande potencial de uso para a indústria joalheira na microcriptação de certificados gemológicos.

## 6.1 SUGESTÕES

Este capítulo aborda sugestões para trabalhos futuros, baseado nas análises feitas no trabalho descrito ao longo dessas páginas.

- Analisar parâmetros ideais para a metodologia de microcriptação de QR Code em outras variedades gemológicas, como: esmeralda, turmalina, alexandrita, água-marinha e topázio.
- Avaliar os parâmetros de multipolarização, quantidade de pulsos para um tempo menor que um segundo de exposição, e frequência do laser na tentativa de melhorar a qualidade e diminuir o tamanho do código final.
- Testar a condução fotônica por nanocapilares de fibra óptica direcionadas com o intuito da fabricação do QR Code em escala nanométrica mas levando em consideração a facilidade da leitura final.
- Desenvolver um banco de dados e uma linguagem ou codificação própria visando a encriptação dos certificados nas gemas, que seja superior em termo de segurança, facilidade de inscrição e com um menor tamanho.

## REFERÊNCIAS

- ACIOLI, L. H. et al. Ultrafast x(3) - Related Processes in Semiconductos Doped Glasses. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 7, p. 1277-1284, 1990.
- ALLAIN, C.; CLOITRE, M. Characterizing the Lacunarity of Random and Deterministic Fractal Sets. **Physical Review A**, v. 44, n. 6, p. 3552-3558, 1991.
- AMBRÓSIO JÚNIOR, R. A Revolução dos Lasers de Femtossegundo na Oftalmologia. **Revista Brasileira de Oftalmologia**, v. 70, n.4, p. 207-300, 2011.
- APOSTOLOPOULOS, V. et al. Femtosecond-Irradiation-Induced Refractive-Index Changes and Channel Waveguiding in Bulk  $Ti^{3+}$  Sapphire. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 1122, 2004.
- ASHIN, M.; PARKER, J. H.; FELDMAN, D. W. Temperature Dependence of the Raman Lines of  $\alpha-Al_2O_3$ . **Solid State Communications**, v.6, n.6, p. 343-346, 1968.
- BAI, J. et al. Polarization Behavior of Femtosecond Laser Written Optical Waveguides in Ti:Sapphire. **Optics Express**, v. 20, n. 14, p. 15035-15044, 2012.
- BISWAS, S., KARTHIKEYAN, A., KIETZIG, A. M. Effect of Repetition Rate on Femtosecond Laser-Induced Homogeneous Microstructures. **Materials**, v. 9, p. 1023, 2016.
- BLOEMBER, N. Laser-Induced Electric Breakdown in Solids. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 10, n. 3, p. 375-386, 1974.
- BONIZZONI, L. et al. EDXRF Quantitative Analysis of Chromophore Chemical Elements in Corundum Samples. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 395, p. 2021-2027, 2009.
- BREEDING, C. M.; SHINGLEY, J. E. The “Type” Classification System of Diamonds and Its Importance in Gemology. **Gems & Gemology**, v. 45, n. 2, p. 96–111, 2009.
- CHU, P. K.; LI, L. Characterization of Amorphous and Nanocrystalline Carbon Films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, p. 253-277, 2006.
- COENRAADS, R. Surface Features on Natural Rubies and Sapphires Derived from Volcanic Provinces. **Journal of Gemmology**, v. 23, p. 151-160, 1992.

COLLINS, A. T. et al. High-Temperature Annealing of Optical Centers in Type-I Diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 8, 2005.

COX, R. QArt Codes. Disponível em:

<<https://web.archive.org/web/20150321031237/http://research.swtch.com/qart>>. Acesso em 2018.

DANA, J. D., DANA, E. S. **Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana**. New York: Wiley, 1997.

DENSO W. **QR Code Essentials. Manual técnico do QR Code: DENSO ADC QR Code**. White Paper, 2011.

EMMETT, J. L. et al. Beryllium Diffusion of Ruby and Sapphire. **Gems & Gemology**, v. 39, n. 2, p. 85–135, 2003.

FEI, H. et al. Femtosecond Laser Fabrication of Monolithically Integrated Microfluidic Sensors in Glass. **Sensors**, v. 14, p. 19402-19440, 2014.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman Spectroscopy of Amorphous Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond. **Philosophical Transactions of The Royal Society A**, n. 362, p. 1824, 2004.

FRITSCH, E. **The nature of Color in Diamonds**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

GATTASS, R.R.; MAZUR, E. Femtosecond Laser Micromachining in Transparent Materials. **Nature Photonics**, v. 2, p. 219–225, 2008.

GIA. **Corundum Source Types**. Disponível em: <<https://www.gia.edu/corundum-report-cover-source-type>>. Acesso em 10 jun. 2018.

GIROLAMI, M. et al. Raman Investigation of Femtosecond Laser-Induced Graphitic Columns in Single-Crystal Diamond. **Applied Physics A**, v. 117, n. 1, p. 143-147 2014.

GONZÁLEZ, J. et al. UV-Femtosecond Laser Ablation-ICP-MS for Analysis of Alloy Samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 9, p. 1061-1283.

HAINSCHWANG, T. et al. Natural, Untreated Diamonds Showing the A, B and C Infrared Absorptions (“ABC diamonds”), and the H<sub>2</sub> Absorption. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n.10, p. 1555–1564, 2006.

HARLOW, G. E.; BENDER, W. A Study of Ruby (Corundum) Compositions from the Mogok Belt. **American Mineralogist**, n. 98, p. 1120-1132, 2013.

HASS, H. Diaspore-Corundum Equilibrium Determined by Epitaxis of Diaspore on Corundum. **American Mineralogist**, v. 57, p. 1275-1385, 1972.

HEAVISIDE, O. **Electromagnetic Theory**, Cambridge: Cambridge University Press, 2013.

JORIO, A. et al. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. Weinheim: Wiley VCH, 2011.

KANOUE, S. N. **Geology of the Western Mamfe Corundum Deposits, SW Cameroon: Petrography, Geochemistry, Geochronology, Genesis and Origin**. 2014. Tese (Doutorado em Geologia de Mineração) - University of Yaoundé I, 2014.

KAPLAN, G. R. et al. **Laser Making System and Certificate for a Gemstone**. Patente US 6,211,484 B1. 2001.

KAPLAN, G. R. et al. **Microinscribed Gemstone**. Patente US 7,655,882 B2, 2010.

KAZUMI, O. **Diamond Bearing Microscopic Certificate of Appraisal**. Patente US 4,056,952 A, 1977.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 5. ed. New York: Wiley, 1976.

KLEIN, C., DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 9. ed., Porto Alegre: Bookman, 2012.

LING, E. J. Y.; SERVIO, P.; KIETZIG, A. M. Fractal and Lacunarity Analyses: Quantitative Characterization of Hierarchical Surface Topographies. **Microscopy and Microanalysis**, v. 22, n. 1, p. 168-177, 2016.

LIU, X., DU, D.; MOUROU, G. Laser Ablation and Micromachining with Ultrashort Laser Pulses. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 33, n. 10, p. 1706-1716, 1997.

MAINWOOD, A. Nitrogen and Nitrogen-Vacancy Complexes and Their Formation in Diamond. **Physical Review B**, v. 49, n. 12, p. 7934, 1994.

MAXWELL, J. C. A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, n. 155, p. 459-512, 1865.

MIRIM, D. C. **Desenvolvimento de Processos de Microusinagem com Laser de Pulsos Ultracurtos**. 2016. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2016.

MORIKAWA, J., et al. Thermal and Optical Properties of Femtosecond-Laser-Structured and Stress-Induced Birefringent Regions in Sapphire. **Optics Express**, v. 18, n. 8, p. 8300, 2010.

NEGUS, D. K. et al. Sub-100 Femtosecond Pulse Generation by Kerr Lens Mode-Locking in Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Advanced Solid State Lasers. Proceedings...* Califórnia: Optical Society of America (OSA); 1991.

NEMETH, P. et al. Lonsdaleite is Faulted and Twinned Cubic Diamond and Does Not Exist as a Discrete Material. **Nature Communications**, v. 5, p. 5447, 2014.

OLIVERO, M. et al. Amplification Properties of Femtosecond Laser-Written Er<sup>3+</sup> / Yb<sup>3+</sup> Doped Waveguides in a Tellurium-Zinc Glass. **Advances in Optical Technologies**, p. 1-5, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/621018>

OLIVERO, P. et al. Ion-Beam-Assisted Lift-Off Technique for Three-Dimensional Micromachining of Freestanding Single-Crystal Diamond. **Advanced Materials**, v. 17, n. 20, p. 2427-2430, 2005.

PORTO, S. P. S. et al. Raman Effect of Corundum. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 3, p. 1009, 1967.

RAZALI, W. A. W. et al. Fabrication and Characterization of Ruby Nanoparticles. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 22, n. 3, p. 458-464, 2018.

ROSARIO, C. et al. **System and Method for Gemstone**. Patente US 8,319,145 B2, 2012.

SAHA, A.; MANNA, N. **Optoelectronics and Optical Communication**. New Delhi: Laxmi Publication, 2011.

SANTOS, A. **Comportamento Mecânico da Liga Ti-6Al-4V com Superfície Modificada por Laser de Femtosegundo para Uso Biomédico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2012.

SCHAFFER, C. B.; BRODEUR, A.; MAZUR, E. Laser-Induced Breakdown and Damage in Bulk Transparent Materials Induced by Tightly Focused Femtosecond Laser Pulses. *Measurement Science and Technology*, v. 12, n. 11, p. 1784-1794, 2001.

SHIM, S. H. et al. Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Phase Transition in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 61 GPa. *Physical Review B*, v. 69, n. 14, p. 144107-1 – 144107-12, 2004.

SILVA, P. F. C. **Aplicação de Lasers de Microsegundos e Femtosegundos para o Condicionamento de Tecidos Duros Dentais**. Tese (Doutorado em Odontologia) - Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

SIMANDL, G. J.; PARADIS, S. Corundum in Alumina-rich Metasediments. In: SIMANDL, G.J.; HORA, D. V.; LEFEBURE, D. V. **Selected British Columbia Mineral Deposit Profiles**. Canadá: British Columbia Ministry of Energy and Mines, 1999.

SOLIN, S. A.; RAMDAS, A. K. Raman Spectrum of Diamond. *Physical Review B*, v. 1, n. 4, p. 1687-1698, 1970.

SOTILLO, B. et al. Diamond Photonics Platform Enabled by Femtosecond Laser Writing. *Scientific Reports* **6**, 35566 (2016).

SPENCE, D. E.; KEAN, P. N.; SIBBET, W. 60-Fsec Pulse Generation from a Self-Mode-Locked Ti:Sapphire Laser. *Optic Letters*, v. 16, n. 1, p. 42-44, 1991.

STROCK, M. **Allotropes of Carbon.png**; [s.d.]. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png)>. Acesso em: 03 jul. 2018.

SU, S. et al. Femtosecond Laser-Induced Microstructures on Diamond for Microfluidic Sensing Device Applications. **Applied Physics Letters**, v. 102, p. 231913, 2013.

SUN, B.; SALTER, P. S.; BOOTH, M. J. High Conductivity Micro-Wires in Diamond Following Arbitrary Paths. **Applied Physics Letters**, v. 10, n. 23, p. 231105, 2014.

SUTHERLAND, L. F. et al. Gem Corundum Megacrysts from East Australia Basaltic Fields: Trace Elements, Oxygen Isotopes and Origin. **Australian Journal of Earth Sciences**, v. 56, p. 1003-1022, 2009.

WU, Q. et al. Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structure on Diamond Film. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 1703, 2003.

ZENG, X. et al. Experimental Investigation of Ablation Efficiency and Plasma Expansion During Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation of Silicon. **Applied Physics A**, v. 80, n. 2, p. 237-241, 2005.

ZHANG, X. Q; LIU, K.; SHAN, X. Diamond Micro Engraving of Gravure Roller Mould for Roll-to-Roll. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 225, p. 337-356, 2015.