

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto Politécnico

Ayxa Nara de Souza Rezier

Uso da técnica de EDXRF na análise de gemas semi preciosas brasileiras

Nova Friburgo 2017 Ayxa Nara de Souza Rezier

Uso da técnica de EDXRF na análise de gemas semi preciosas brasileiras

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis

Nova Friburgo 2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

R467 Rezier, Ayxa Nara de Souza. Uso da técnica de EDXRF na análise de gemas semi preciosas brasileiras / Ayxa Nara de Souza Rezier. - 2017. 112 f. : il.
Orientador: Joaquim Teixeira de Assis. Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.
1. Fluorescência de raio X - Teses. 2. Pedras preciosas – Teses. 3. Gemas (Mineralogia) – Teses. I. Assis, Joaquim Teixeira de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Ayxa Nara de Souza Rezier

Uso da técnica de EDXRF na análise de gemas semi preciosas brasileiras

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e mecânica dos materiais.

Aprovada em 16 de outubro de 2017

Banca examinadora:

Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis (Orientador) Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Antonio Brunetti Università Degli Studi di Sassari - Itália

Prof. Dr. Mauro Cesar Geraldes Faculdade de Geologia – UERJ

> Nova Friburgo 2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Renato Stoduto Rezier e Maria de Souza Rezier, por terem participado, intensamente, de todo o meu processo de aprendizagem fornecendo sempre o auxílio necessário e a compreensão em momentos nos quais a obrigação do mundo contemporâneo nos priva do conforto e do leito familiar.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me auxiliar em todos os momentos e ao Senhor Jesus Cristo por sempre iluminar meu caminho. Agradeço também a Nossa Senhora por sempre passar à minha frente e a Santa Rita que é infalível.

Sinceros e profundos agradecimentos ao meu orientador, Joaquim Teixeira de Assis pela amizade e carinho, pelos conselhos e orientações, e acima de tudo pela confiança depositada permitindo que alcançasse meus objetivos.

Ao professor e co-orientador Gil de Carvalho por todo conhecimento transmitido durante esses anos de convivência, orientações e amizade.

Aos amigos e professores da Pós-graduação do Instituto Politécnico - IPRJ por toda amizade e tudo que aprendi durante esse período.

Aos funcionários do IPRJ e do Laboratório de Raios X, do Instituto Politécnico e também aos Funcionários do Instituto de Física Armando Dias Tavares, da Uerj, principalmente ao Ramon Silva dos Santos pela ajuda na execução dos ensaios.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro e ao IPRJ pela oportunidade que nos ofereceu para a realização do curso.

Aos meus irmãos, Reverson de Souza Rezier e Randerson de Souza Rezier, por todo carinho, amizade, companheirismo que sempre tivemos. Por sempre me incentivarem a correr atrás dos meus sonhos.

A todos os meus familiares, porto do carinho que sempre tiveram comigo.

A minha amiga Marialina Sá pela ajuda mais que fundamental nesse trabalho. E também por toda amizade que temos.

A todos que, anonimamente, contribuíram para a realização desta dissertação.

E, por último, mas não menos importante, à minha família, sobretudo aos meus pais, pelo amor, companheirismo, incentivo e paciência.

Procuro semear otimismo e plantar sementes de paz e justiça. Digo o que penso, com esperança. Penso no que faço, com fé. Faço o que devo fazer, com amor. Eu me esforço para ser cada dia melhor, pois bondade também se aprende. Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir. *Cora Coralina*

RESUMO

REZIER, Ayxa Nara de Souza. *Uso da técnica de EDXRF na análise de gemas semi preciosas brasileira.* 2017. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2017.

O Brasil é um dos maiores e mais importantes produtores de gemas do planeta, além de destacar-se pela qualidade e variedade gemológica. Possui um amplo e diversificado cenário produtivo abrangendo principalmente o mercado externo, tendo como principais setores de consumo a joalheria e a indústria de lapidação, além de uma ampla gama de utilização nas indústrias eletrônica, siderúrgica, elétrica, óptica, instrumentação, artesanato e agricultura. Com o avanço tecnológico, os estudos e pesquisas mineralógicos são de extrema importância para o entendimento das propriedades físico-químicas, a identificação e a caracterização química e estrutural das gemas, pois o emprego das gemas na indústria é função da sua composição elementar. No projeto desenvolvido, foram realizadas caracterizações elementares em amostras de algumas gemas brasileiras mediante a utilização da técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF). A determinação qualitativa de elementos teve como objetivo principal de analisar e verificar possíveis presenças de elementos e impurezas que não fazem parte da composição elementar pertencente à classe dos silicatos e carbonatos. As análises foram realizadas em dois equipamentos portáteis diferentes, o mini-XRF da Amptek® e o ARTAX 200 da Bruker®, com programas de aquisição e análise dos dados desses fabricantes. Os minerais analisados foram: Ametista, Calcita Iaranja, Ônix, Jade, Citrino, Quartzo incolor, Quartzo leitoso, Quartzo azul, Quartzo verde e Quartzo rosa. Verificou-se a existência de íons metálicos, em especial metais de transição como Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. As possíveis razões para a existência destes íons são discutidas no trabalho. Os dados das análises elementares por EDXRF indicam coerência nas composições elementares obtidos com os dois sistemas portáteis de XRF e observa-se que ambos apresentam eficiência em relação aos elementos analisados, indicando que a técnica pode ser utilizada para auxiliar no desenvolvimento de estudos mineralógicos.

Palavras-chave: Fluorescência. XRF. Gemas. Raios X. Caracterização.

ABSTRACT

REZIER, Ayxa Nara de Souza. *Use of the EDXRF technique in the analysis of semiprecious Brazilian Gems.* 2017. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2017.

Brazil is one of the largest and most important producers of gemstones on the planet, besides being distinguished by the quality and gemological variety. It has a wide and diversified production scenario covering mainly the foreign market, with the main consumer sectors being jewelery and the stoning industry, as well as a wide range of use in the electronics, steel, electrical, optics, instrumentation, handicrafts and agriculture industries. With the technological advance, mineralogical studies and research are extremely important for the understanding of physicochemical properties, identification and chemical and structural characterization of gemstones, since the use of gemstones in industry is a function of their elemental composition. In the developed project, elemental characterizations were performed in samples of some Brazilian gems using the Energy Dispersion X-Ray Fluorescence technique (EDXRF). The qualitative determination of elements had as main objective to analyze and verify possible presence of elements and impurities that are not part of the elemental composition belonging to the class of silicates and carbonates. The analyzes were performed on two different portable devices, the Amptek mini mini-XRF and the Bruker AR ARTAX 200, with data acquisition and analysis programs from these manufacturers. The minerals analyzed were: Amethyst, Orange Calcite, Onyx, Jade, Citrine, Colorless Quartz, Milky Quartz, Blue Quartz, Green Quartz and Pink Quartz. The presence of metallic ions, in particular transition metals such as Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu were verified. The possible reasons for the existence of these ions are discussed in the paper. The data of elemental analyzes by EDXRF indicate coherence in the elemental compositions obtained with the two portable systems of XRF and it is observed that both present efficiency in relation to the elements analyzed, indicating that the technique can be used to assist in the development of mineralogical studies.

Keywords: Fluorescence. XRF. Gems. X-Ray. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Wilhelm Ludwing Von Eschwege	. 19
Figura 2 - Principais ocorrências de gemas	. 23
Figura 3 - Quartzo verde	. 25
Figura 4 - Estrutura tetraédrica SiO ₄ do quartzo	. 25
Figura 5 - Esquema de impurezas substitucionais e defeitos na estrutura do quartzo	. 28
Figura 6 - Calcita laranja	. 30
Figura 7 - Produção mineral total comercializada	. 31
Figura 8 - Mão de obra total	. 32
Figura 9 - Corte longitudinal de um tubo de raios X tradicional	. 39
Figura 10 - Produção de raios X característicos	. 41
Figura 11 - Transições de energia permitidas para o Cobre. A diferença de energia entre os	
níveis corresponde à energia dos fótons de raios X emitidos	. 42
Figura 12 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X	
característicos emitidos	. 45
Figura 13 - Representação esquemática do efeito Auger	. 46
Figura 14 - Rendimento de fluorescência das camadas K, L e M em função do número	
atômico	. 47
Figura 15 - Esquema simplificado do princípio de funcionamento de um espectrômetro de	
EDX	. 48
Figura 16 - Eficiência relativa de detecção para o detector semicondutor de Si(Li) de 3 mm de	e
espessura, em função da energia ou comprimento de onda do raio X, para	
diferentes espessuras de janela de berílio (25 a 250 mm).	. 49
Figura 17 - Representação esquemática do feixe de raios X monocromático incidente e	
policromático emergente numa amostra de espessura D	. 49
Figura 18 - Colimadores	. 53
Figura 19 - Ametista	. 56
Figura 20 - Citrino	. 57
Figura 21 - Quartzo azul	. 58
Figura 22 - Quartzo rosa	. 58
Figura 23 - Quartzo verde	. 59
Figura 24 - Quartzo leitoso	. 59
Figura 25 - Quartzo incolor	. 60

Figura 26 - Ônix
Figura 27 - Calcita
Figura 28 - Jade
Figura 29 - O sistema XRF
Figura 30 - Mini-X com X-123SDD
Figura 31 - Interface DppMCA (aquisição de espectros de XRF)
Figura 32 - Mini-X Amptek (Tubo de Raios X)
Figura 33 - Interface do programa de controle do tubo de raios X
Figura 34 - Sistema ARTAX200
Figura 35 - Interface SPECTRA (aquisição de espectros de XRF)
Figura 36 - Indicação dos pontos analisados na amostra de Ametista
Figura 37 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Ametista, ponto 2- Amptek 72
Figura 38 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Ametista,
Figura 39 - Indicação dos pontos analisados na amostra de calcita laranja
Figura 40 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de calcita laranja, ponto 2-
Amptek
Figura 41 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de calcita laranja, ponto 2- Artax.76
Figura 42 - Indicação dos pontos analisados na amostra de Citrino
Figura 43 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Citrino, ponto 2- Amptek 78
Figura 44 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Citrino, ponto 2- Artax
Figura 45 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo azul
Figura 46 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo azul, ponto 2- Amptek81
Figura 47 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo azul, ponto 2- Artax 82
Figura 48 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo rosa
Figura 49 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo rosa, ponto 2- Amptek84
Figura 50 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo rosa, ponto 2- Artax 85
Figura 51 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo verde
Figura 52 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo verde, ponto 2-
Amptek
Figura 53 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo verde, ponto 2- Artax 88
Figura 54 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo verde
Figura 55 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo leitoso, ponto 2-
Amptek
Figura 56 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo leitoso, ponto 2- Artax91

Figura 57 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo incolor
Figura 58 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo incolor, ponto 2-
Amptek
Figura 59 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo incolor, ponto 2- Artax94
Figura 60 - Indicação dos pontos analisados na amostra de ônix
Figura 61 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de ônix, ponto 2- Amptek
Figura 62 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de ônix, ponto 2- Artax
Figura 63 - Indicação dos pontos analisados na amostra de Jade
Figura 64 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Jade, ponto 2- Amptek
Figura 65 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra da Jade, ponto 2- Artax

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação das gemas brasileiras (continua)	23
Tabela 1 - Relação das gemas brasileiras (conclusão)	26
Tabela 2 - Propriedades físicas e ópticas do quartzo	26
Tabela 3 - Aplicações do produto de quartzo na indústria	36
Tabela 4 - Principais Características do quartzo	56
Tabela 5 - Principais características do ônix	61
Tabela 6 - Principais características da calcita	62
Tabela 7 - Principais características da jade	64
Tabela 8 - Principais características do tubo de raios X	67
Tabela 9 - Principais características do sistema ARTAX200	69
Tabela 10 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Ametista – Amptek	73
Tabela 11 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Ametista – Artax	74
Tabela 12 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de calcita laranja – Amptek	76
Tabela 13 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de calcita laranja – Artax	77
Tabela 14 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Citrino – Amptek	79
Tabela 15 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Citrino – Artax	80
Tabela 16 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo azul – Amptek	82
Tabela 17 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo azul – Artax	83
Tabela 18 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo rosa – Amptek	85
Tabela 19 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo rosa – Artax	86
Tabela 20 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo verde – Amptek	88
Tabela 21 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo verde – Artax	89
Tabela 22 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo leitoso – Amptek	91
Tabela 23 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo leitoso – Artax	92
Tabela 24 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo incolor – Amptek	94
Tabela 25 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo incolor – Artax	95
Tabela 26 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de ônix – Amptek	97
Tabela 27- Elementos medidos nos vários pontos da amostra de ônix – Artax	98
Tabela 28 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Jade – Amptek	100
Tabela 29 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Jade – Artax	100
Tabela 30 - Elementos medidos no ponto 1 das amostras – Amptek e Artax	101
Tabela 31 - Elementos medidos no ponto 2 das amostras – Amptek e Artax	102
Tabela 32 - Elementos medidos no ponto 3 das amostras – Amptek e Artax	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas		
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral		
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral		
ED XRF	Fluorescência de raios X por dispersão em energia		
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística		
IBGM	Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos		
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry		
MME	Ministério de Minas e Energia		
NBO	Non-bridgingOxygen		
PIB	Produto Interno Bruto		
ppm	parte por milhão		
SDD	SiliconDrift Detector		
UVC	Radiação Ultravioleta		
XRF	Fluorescência de raios X		
WDXRF	Wave-lengthdispersive X-rayfluorescence		

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1	História da Mineralogia no Brasil	17
1.2	Gemas	20
1.3	Quartzo	24
1.4	Calcita	30
1.5	Segmento Produtivo	31
1.5.1	Segmento produtivo de Ouartzo	32
1.5.2	Segmento Produtivo de Calcita	37
1.6	Raios X	38
1.6.1	<u>A produção de Raios X</u>	39
1.7	Fluorescência de Raios X (XRF)	42
1.7.1	A Emissão de Raios X característicos	44
1.7.2	Equação Fundamental da Fluorescência de Raios X	49
1.7.3	<u>Análise</u>	51
1.7.4	Limite de detecção	52
1.7.5	Colimadores	53
2	OBJETIVO	54
3	METODOLOGIA	55
3.1	Materiais	55
3.1.1	Amostras de Gemas	55
3.1.1.1	Propriedades das Amostras de Gemas	55
3.1.1.1.1	Quartzo	57
3.1.1.1.2	Onix	63
3.1.1.1.3	Calcita	64
3.1.1.1.4	Jade	65
3.2	Sistemas Fonte-Detector	64
3.2.1	Sistema comercial Mini-XRF da Amptek	64
3.2.1.1	Espectrômetro	65
3.2.1.2	Tubo de Raios X	66
3.2.2	Sistema comercial portátil ARTAX200	68
3.3	Preparação das Amostras	69

3.4	Condições Experimentais	70
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	71
	CONCLUSÃO	105
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca internacionalmente por ser agraciado não só por impressionantes e generosas belezas naturais, mas também por suas riquezas minerais que consistem em graciosos exemplares de esmeralda, diamante, quartzo, jade, ametista, citrino, calcita, água marinha, entre outros. Com essa vasta riqueza e variedade gemológica que se destaca pela qualidade, o Brasil tornou-se um dos maiores e mais importante produtores de gemas do planeta. Sua produção se destaca principalmente para o mercado externo, tendo como principais setores de consumo a joalheria e a indústria de lapidação, porém, com o avanço tecnológico, o cenário diversificou-se apresentando uma ampla gama de utilização nas indústrias eletrônica, siderúrgica, elétrica, óptica, instrumentação, artesanato e agricultura.

Durante anos, o Brasil foi o maior, ou praticamente único, fornecedor de diamantes no mundo, os quais foram usados em quase todas as coroas da Europa. Segundo o Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos, o país é o segundo maior produtor de esmeraldas e tem quase exclusividade na produção de Topázio Imperial e Turmalina Paraíba (grande valor no mercado), além de apresentar uma grande diversidade de produtos, como ágata, ametista, citrino, turmalinas, água-marinha, topázios e quartzos (IBGM, 2010).

A produção de gemas brasileiras se concentra nos estados de Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Bahia, Goiás, Pará e Tocantins, tendo um aumento significativo na década de 70, com declínio na década de 90 e a partir de 2004 apresentando crescimento. Atualmente, a cadeia produtiva de gemas do setor brasileiro de Gemas, Joias e Afins, IBGE - CNAE 2.0 -Classe 3211-6, é constituído por micro e pequenas empresas, cerca de 23mil, gerando 81 mil empregos desde sua extração de minério, metais preciosos e gemas à metalurgia dos metais preciosos; Lapidação de gemas e Fabricação de artefatos de ourivesaria e joalheria; Fabricação de bijuterias e artefatos semelhantes e Comércio Varejista de Joias e Relógios (Anuário Mineral, 2016).

Segundo o Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos – IBGM, em 2014, o setor registrou faturamento da ordem de R\$13,8bilhões, dos quais 66% em joias; 24,6% em relógios e 9,4% em bijuterias e folheados (IBGM, 2010).

Entretanto, por mais que as gemas venham ganhando diversidade no cenário industrial, a gemologia como a ciência que estuda as gemas e suas propriedades ainda é pouco conhecida por grande parte da população, ressaltando o pouco conhecimento das potencialidades gemológicas do país. Os estudos e as pesquisas são de extrema importância para o entendimento das propriedades físico-químicas, a identificação e a caracterização de diferentes gemas, constituindo assim, uma importante ferramenta para o conhecimento e desenvolvimento tecnológico deste segmento.

A caracterização química e estrutural das gemas se torna indispensável, pois o emprego das mesmas na indústria é função da sua composição elementar, do conteúdo de impurezas, defeitos no cristal e outras características específicas de cada norma que cada segmento industrial requer. Sua identificação também é feita através das características físicas obtidas em ensaios realizados em laboratórios.

Entre as técnicas utilizadas nas análises quali-quantitativas pode-se citar a utilização da técnica de Fluorescência de Raios X (XRF). A XRF é uma técnica analítica multielementar bastante popular e aplicada em várias áreas da ciência e tecnologia, e vem sendo utilizada nos últimos anos, principalmente, na análise de amostras sólidas permitindo a determinação da concentração elementar sem a necessidade da destruição das amostras, e sem nenhum pré-tratamento químico. Esta análise baseia-se na excitação e medição precisa dos raios X, K e L, característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra.

A separação da energia dos raios X característicos era feita com a técnica de dispersão por comprimento de onda, porém, atualmente é feita através da dispersão de energia (ED-XRF), devido o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), de alta resolução, capaz de discriminar os raios X de energias próximas, tornando uma técnica de fácil utilização e com instrumentação menos dispendiosa.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão da literatura sobre o tema de estudo.

1.1 História da Mineralogia no Brasil

A origem das atividades econômicas com pedras e joias remonta ao século XVIII, período em que o Estado recebeu muitos imigrantes europeus, mas a extração de minerais no Brasil teve início bem antes dos primeiros colonizadores chegarem ao país. Os índios que aqui habitavam utilizavam os minérios na confecção de objetos de adornos pessoais como o muiraquitãs, pingentes, tembetás e pedras de mando, ferramentas como machados, pontas de flechas, mãos de pilão, facas, furadores e raspadores, utilizavam também em rituais religiosos como estatuetas e ídolos e oferendas não religiosas. Os minerais utilizados pelos índios foram jaspe, cristal de rocha, calcedônia, hematita, serpentina, jade, amazonita, ágata, aventurino, citrino, nefrita, etc (BRANCO, 2008).

A expansão portuguesa, a princípio em busca de ouro e especiarias, resultou em novas conquistas de territórios no século XVI, entre eles o Brasil. Quando os europeus aqui chegaram encontraram a população de índios tupis-guaranis e os tapuias distribuídos ao longo da costa e na bacia dos Rios Paraná e Paraguai. Mais tarde estes vinham procurar riquezas minerais, em terras que lhes custou a adaptação (FAUSTO, 1996).

Após a descoberta do Brasil, em 1550, o espanhol Felipe de Guilhem escreveu ao rei Dom João III comunicando a existência de riquezas minerais no Brasil como as esmeraldas. Em 1576, o português Pero de Magalhães Gândavo, publicou o primeiro relato da existência de ouro e cristais. Em 1587, Gabriel Soares de Sousa registrou achados de ouro, cobre, ferro, pedras verdes usadas pelos índios como adorno, além de ametistas e granadas. Em 1589, Afonso Sardinha e seu filho de mesmo nome descobriram magnetita e dois anos depois construíram a primeira fundição de ferro do Brasil em Ipanema, atual Sorocaba (SP), que funcionou até 1628. Pedro Sardinha, neto de Afonso Sardinha (pai), e seu filho Gaspar mineraram ouro em Jaraguá por várias décadas (BRANCO, 2008).

Um dos grandes protagonistas do desenvolvimento industrial foi os minerais, sua

importância estendeu-se desde o século XIX até o século atual, tornando-se imprescindível na fabricação de produtos demandados pela sociedade pós-industrial, como o plástico, fibra óptica e componente eletrônico (CALVO, 2001).

No período colonial, destacam-se os naturalistas e mineralogistas brasileiros Alexandre Rodrigues Ferreira(1756-1815),que fez várias viagens filosóficas pelo interior do Brasil; José Vieira Couto (1752-1827),que pesquisou os recursos minerais de Minas Gerais; Manuel Ferreira da Câmara Bethencourt Aguiar e Sá (1762-1835),que pesquisou ouro e diamante, dedicando-se também à siderurgia; José de Sá Bethencourt Accioly(1754-1828),que pesquisou em Minas Gerais; Antônio Gonçalves Gomide (1770-1835),que tinha coleção com amostras de ouro, estalactites, crocoíta e minério de ferro; além de dois irmãos de José Bonifácio, Antônio Carlos Ribeiro de Andrada Machado e Silva e Martim Francisco Ribeiro de Andrada. Durante anos e até o presente momento, com a mineralogia mais moderna, muitos outros pesquisadores se destacaram ou ainda se destacam no Brasil com diversos trabalhos publicado. (BRANCO,2008).

Ao lado do ouro, surgiram os diamantes e outros minerais preciosos, cuja importância econômica foi menor, descobertos no Serro Frio, norte de Minas, por volta de 1730.No século XVIII, o Brasil se torna o maior produtor de ouro e de diamantes do mundo. Nos primeiros sessenta anos deste século, chegaram de Portugal e das ilhas do Atlântico cerca de 600 mil pessoas das mais variadas condições, desde pequenos proprietários, padres, comerciantes, prostitutas, aventureiros e cientistas (FAUSTO, 1996).

Após a descoberta da riqueza mineral, a metrópole concretiza o sonho em descobrir metais na sua colônia americana, no entanto, o insucesso no gerenciamento dos recursos da colônia pela metrópole, não deixa dúvida que a falta de espírito empreendedor e vocação nata para o negócio, fez falir a empresa mineradora portuguesa (PRADO JUNIOR, 1999)

No final do século XVIII, o primeiro ciclo do ouro entrou em processo de declínio com a escassez do ouro nas jazidas superficiais. Nesta época, a coroa portuguesa contratou técnicos estrangeiros na tentativa de recuperar os lucros obtidos nos anos anteriores à sua decadência. Entre os estudiosos da geologia e trabalhos ligados às minas e metalurgia brasileiras que viajaram pelo nosso país estudando seus recursos naturais, destaca-se o geólogo e engenheiro de minas alemão Wilhelm Ludwig Von Eschwege, ou Barão Luís Guilherme de Eschwege, figura 1, conforme o prefácio de sua principal obra Pluto Brasiliensis. Wilhelm veio para ao Brasil e aqui assumiu a direção do Real Gabinete de Mineralogia. Construiu uma siderúrgica em Congonhas do Campo, montou vasta coleção de minerais, posteriormente enviada para a Alemanha (COSTA, 1821).



Figura 1 - Wilhelm Ludwing Von Eschwege

Fonte: ARAÚJO, 2005, p. 32.

Em relação ao período de declínio, o autor Prado Júnior afirma que a indústria mineradora produziu uma riqueza que foi "drenada" para fora do país, deixando "tão poucos vestígios, a não ser a prodigiosa destruição de recursos naturais que semeou pelos distritos mineradores, e que ainda hoje fere a vista do observador [...]" (PRADO JUNIOR, 1999).

No final do século XIX e início do século XX, restou-se um cenário de esgotamento das ricas minas europeias e a elevação do consumo de minérios pela crescente industrialização que impulsionou ainda mais a utilização de novos minérios como quartzo piezoelétrico, manganês, zircônio, caulim e barita, usados na indústria de equipamentos para a fabricação de máquinas, ferramentas e armas, para a Primeira Guerra Mundial (SCLIAR, 1996).

Por mais de cem anos o país foi o produtor de diamantes de maior relevância mundial, porém a partir de 1940, as gemas ganharam espaço no mercado nacional e internacional, sendo que as exportações em maior parte eram de produtos em seu estado bruto, necessitando assim de pouca especialização de mão de obra (IBGM, 2005).

As gemas foram introduzidas ao cotidiano dos povos juntamente com a evolução das civilizações, consequentemente, o aumento ao acesso e disponibilização de novos minerais (WOODWARD, 2001).

O Brasil possui uma história muito rica de mineração, destacando-se em termos do que se conhece hoje por geodiversidade. Minerais gemológicos de quase todas as espécies são encontrados em todas as regiões do país e juntamente com a evolução tecnológica os conhecimentos relativos às gemas foram se desenvolvendo ao longo do período moderno. Com isso a gemologia passou da banca do joalheiro ao laboratório de análises e pesquisas, que faz uso dos instrumentos mais aprimorados (LAURIAN, 2008).

Atualmente, o setor de joias e gemas no Brasil, ainda produz mais matéria-prima que produtos industrializados / manufaturados. As exportações deste setor têm expressivo número junto à Secretaria de Comércio Exterior do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio, onde os exportadores estão cadastrados. O maior número de exportadores está concentrado nas micro e pequenas empresas (IBGM,2009).

A designer e consultora de estilo do IBGM, Regina Machado afirma em uma entrevista para o Sebrae:

Antigamente, verificava-se o quanto de ouro era usado, quantos quilates de diamantes. Só que, hoje, a aura da joalheria não é construída mais exclusivamente pelo uso dos materiais preciosos. Então, tão importante quanto o material é o design, a cultura e isso não tem como ser pesado, porque o luxo foi para o abstrato (SEBRAE, 2006).

Ela acrescenta que o consumidor do luxo de hoje procura peças que surpreendam, que sejam inovadoras, que materializem um novo tempo.

O resultado é que misturas antes impensáveis ocupam as vitrines tanto das grandes como das pequenas joalherias. O quartzo, por exemplo, anteriormente mais usado em bijuterias, ganhou novo status. Os altos fabricantes internacionais se renderam ao charme do quartzo fumê, à beleza, à delicadeza do quartzo rosa, ao mistério do quartzo rutilado, o mesmo acontece com outras pedras, como as ametistas e o citrino (SEBRAE, 2006).

1.2 Gemas

Os dez elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre em ordem crescente são: Ti, H, Mg, K, Na, Ca, Fe, Al, Si e O. Se demonstrarmos em termos de porcentagens atômicas, o O, Si e Al constituem mais de 80% do total dos átomos que formam a crosta, sendo, portanto, de se esperar que os minerais mais abundantes sejam silicatos e aluminossilicatos.

De acordo com o CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais), órgão vinculado ao governo federal, destaca que:

O Brasil é mundialmente conhecido por sua riqueza em pedras preciosas e das nove províncias gemológicas ricas existentes no mundo, ou seja, das nove regiões geográficas excepcionalmente ricas em gemas, nosso país é líder não apenas na Segundo o Instituto Brasileiro de Gemologia e Minerologia (IBGM), gema é a substância que, por apresentar atributos como tradição, beleza, dureza, moda e raridade, são utilizadas como joia ou adorno (IBGM, 2009).

Antigamente, as gemas eram vistas como um mistério, algo quase espiritual, época em que o conhecimento científico era escasso, razão pela qual as gemas eram usadas como amuletos e talismãs. Segundo estudiosos, o uso da gemas como amuletos e talismãs não é devido a sua resistência física, mas sim por essa alusão ao plano espiritual, acreditando que elas atraíssem energia capaz de provocar acura de males do corpo e da alma, através dos minerais em forma de cristal (SECTAM, 2003).

De acordo com Schumann (2006, p. 10) "popularmente, pedras é o nome coletivo para todos os constituintes sólidos da crosta da Terra. Para o joalheiro uma pedra é uma gema". O autor completa que "na ciência da Terra, Geologia, não se fala em pedras, mas em rochas e minerais" reafirmando o que muitas bibliografias relatam. Schumann ainda afirma que a designação "pedras preciosas" ainda é usada no comércio, mas "não é uma expressão correta porque muitas pedras chamadas 'semipreciosas' são mais valiosas que as 'preciosas'. O melhor termo para todas é gema" (SCHUMANN, 2006).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM, 2009, p. 15) existem definições para cada tipo de gema. Materiais gemológicos normalmente encontrados no Brasil ou que são comumente comercializados possuem definições e nomenclaturas indicadas em normas técnicas específicas nacionais – ABNT e internacionais. As principais nomenclaturas e definições de gemas elaboradas a partir do Manual Técnico de Gemas do IBGM são:

- Gemas Naturais: são inteiramente formados pela natureza, sem interferência do homem, as gemas naturais podem ser orgânica como os minerais e as rochas ou inorgânica, sendo de origem animal ou vegetal.
- Gemas Artificiais: produtos criados e fabricados pelo homem, sem ter um correspondente na natureza.
- Gemas sintéticas: são os produtos cristalizados, cuja fabricação, foi ocasionada pelo homem independentemente do método utilizado. Suas propriedades físicas, químicas e estrutura cristalina correspondem essencialmente às das gemas naturais.

- Gemas compostas: são corpos cristalinos ou amorfos, compostos de duas ou mais partes unidas por cimentação, ou qualquer outro método artificial. Seus componentes podem ser tanto gemas naturais, sintéticas ou artificiais, como também vidro.
- Gemas revestidas: são as que sobre sua superfície se fez depositar, por cristalização ou outros meios, uma fina camada, colorida ou não, que pode ser ou não de igual composição química.
- Gemas reconstituídas: são materiais produzidos pelo homem mediante fusão parcial ou aglomeração de fragmentos de gemas.
- Gemas simulantes: são gemas naturais, artificiais ou sintéticas que pela sua aparência (cor, brilho) simulam gemas naturais de maior valor ou mais conhecidas. Ex.: zircão incolor, safira incolor, zircônia cúbica e berilo incolor como simulantes do diamante. O espinélio vermelho como simulante do rubi e a turmalina verde como simulante da esmeralda.
- Imitações: são os produtos que imitam gemas naturais ou sintéticas. Denominados de produtos de fantasia, são fabricados pelo homem no intuito de reproduzir o efeito óptico, a cor e/ou a aparência das gemas naturais ou sintéticas, sem possuir suas propriedades físicas, químicas ou sua estrutura cristalina.
- Produtos gemológicos cultivados: são os produzidos pela natureza com intervenção parcial do homem. A pérola cultivada é uma gema de origem orgânica produzida pela natureza com intervenção parcial do homem.

A ocorrência de gemas se dá em quase todo território brasileiro, principalmente em Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Goiás, Bahia, Pará e Tocantins, como mostra a Figura 2.



Figura 2 - Principais ocorrências de gemas

Fonte: LICCARDO, [s.d.]

Na Tabela 1, estão relacionadas todas as gemas usuais encontradas no Brasil, e em negrito são as gemas analisadas neste trabalho.

RELAÇÃO DAS GEMAS BRASILEIRAS			
Acroíta	Cornalina	Indicolita	Quartzo rosa
Adulária	Crisoberito	Jarina	Quartzo rutilado
Ágata	Crisocola	Jaspe	Quartzo Verde
Água-marinha	Crisólita	Kunzita	Quiastolita
Alexandrita	Crisoprásio	Lazulita	Rodolita
Allanita	Cristal-de-rocha	Madeira fossilizada	Rodonita
Almandita	Diamante	Malaquita	Rubelita
Amazonita	Diopsídio	Morganita	Rubi
Ambligonita	Dravita	Nefrita (Jade)	Rutilo
Ametista	Dumortierita	Obsidiana	Safira
Anatásio	Epídoto	Olho-de-gato	Scheelita
Andaluzita	Escapolita	Oneguita	Schorlita
Apatita	Esfarelita	Ônix	Siberita Silimanita
Apofilita	Esmeralda	Ônix-real	Sodalita
Aragonita	Espinélio	Opala-de-fogo	Spessartina

Tabela 1 - Relação das gemas brasileiras (continua)

Aventurino	Estaurolita	Opala Preciosa	Titanita
Axinita	Euclásio	Peridoto	Topázio
Barita	Fenaquita	Petalita	Topázio imperial
Berilo verde Brasilianita	Fluorita	Pirita	Trifana
Calcedônia	Gahnita	Piropo	Turmalina bicolor
Calcita	Goshenita	Quartzo Azul	Turmalina melancia
Cassiterita	Grossulária	Quartzo com dendritos	Turmalina Paraíba
Childrenita	Heliodoro	Quartzo com goethita	Turquesa
Cianita	Heliotrópio	Quartzo com Turmalina	Verdelita
Citrino	Hematita	Quartzo enfumaçado	Zircão
Concreção de sílica	Herderita	Quartzo leitoso	
Copal	Hessonita	Quartzo mórion	
Cordierita	Hiddenita	Quartzo olho-de-gato	

Tabela 1 - Relação das gemas brasileiras (conclusão)

Nota: Elaborada pelo autor com base em IBGM, 2009. Fonte: O autor, 2017.

1.3 Quartzo

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na Terra (aproximadamente12% vol.) É denominado mineral formador de rocha, e pertence à classe dos silicatos. Mais de 60% em volume das rochas que constituem a crosta terrestre são formadas por minerais desta classe. A grande maioria dos minerais que formam as rochas magmáticas são silicatos, constituindo assim, cerca de 92% da crosta terrestre. O quartzo é o principal componente da fração arenosa do solo, e apresenta alta resistência ao intemperismo químico e físico (LIMA, 2004).

O quartzo pode ser natural ou cultivado. O primeiro é extraído da natureza e o segundo é produzido a partir do crescimento hidrotérmico, em autoclave (DINIZ, 2000)

Na Figura 3 podemos observar o quartzo verde em sua forma bruta natural.

Figura 3 - Quartzo verde



Fonte: O autor, 2016

Além da piezoeletricidade, as propriedades físicas mais relevantes do quartzo são as elásticas e ópticas.

Segundo Dana & Hurlbut, (1969), sua formula é a do dióxido de silício (SiO₂), cuja composição é de 46,7% – Si e 53,3% – O, em porcentagem de massa. Possui um arranjo tetraédrico SiO₄ onde o centro é ocupado por um átomo de silício e em cada um dos quatro vértices se encontra um átomo de oxigênio. Os tetraedros SiO₄ se ligam entre si pelos vértices, assim cada oxigênio é compartilhado com o tetraedro vizinho resultando numa rede cristalina eletricamente neutra, com fórmula química SiO₂ como mostra a Figura4 (DANA; HURLBUT, 1969).





Fonte: AKHAVAN, 2012

De acordo com Dana (1969), os tetraedros de SiO₄ tem a ligação Si-O parcialmente iônica e parcialmente covalente com a distância Si-O igual a 1,6101Å e o ângulo de ligação central Si-O-Si é de aproximadamente 144° (DANA, 1969).

De acordo com Dana (1969), as principais propriedades ópticas e físicas do quartzo são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas e ópticas do quartzo

PROPRIEDADES ÓPTICAS E FÍSICAS			
Composição: 46,7% Si - 53,3% O	Ponto de ebulição: 2477	°C	
Densidade: 2,65	Brilho: vítreo, gorduroso		
Peso Específico: 2,6481 g/cm3	Transparência: transparente a translúcido		
Dureza (escala de Mohs): 7	Sistema Cristelines	quartzo α = Trigonal	
Ponto de fusão: 1705 °C	Sistema Cristanno:	quartzo β = Hexagonal	
Propriedades piezelétricas e pirelétricas: acentuadas			

Nota: Elaborada pelo autor de acordo com Dana, 1969. Fonte: O autor, 2017.

A estrutura cristalina do quartzo pode ser alterada de acordo com a temperatura, permitindo formar alguns arranjos diferentes dos tetraedros, as chamadas estruturas polimórficas da sílica. Os principais polimorfos são: quartzo α e quartzo β . Segundo Frondel (1962),os polimorfos α são os mais comuns dos polimorfos de sílica e são encontrados em todas as rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. No Brasil, praticamente todo o quartzo pertence ao grupo α . Esses polimorfos apresentam as maiores variedades de cores (FRONDEL, 1962).

Segundo Favacho (2001) e Guttler (2007), o quartzo é utilizado ultimamente em grande escala na produção de joias. Isto se deve á facilidade de tratamentos, principalmente com a radiação gama, e às cores resultantes destes tratamentos. É possível obter as cores marrom, amarelo, amarelo-esverdeado, verde, verde oliva, laranja e mesmo vermelho, como cores atrativas de quartzo. Ainda de acordo com os autores citados, o comportamento do quartzo de cada região, em fase do tratamento, é diferente. As condições de formação e a presença de vários elementos químicos nos fluidos formadores dos cristais de quartzo são responsáveis pela diversidade de cores (FAVACHO, 2001 e GUTTLER, 2007).

O quartzo é um mineral relativamente puro no seu estado natural, contudo pode conter inúmeras impurezas estruturais e defeitos de crescimento, se comparado com todos os minerais formadores de rocha (IWASAKI, 1991, Guzzo, 1992 e Salh, 2011).

Se puro, o quartzo é incolor, transparente, cristalino e muito rígido. O quartzo também ocorre em formas densas, sem cristais visíveis, e muitas vezes multi-coloridos, como é o caso das calcedônias e ágatas. A coloração é o parâmetro empregado para classificar as variedades de quartzo natural. A maior parte dos cristais tem aspecto opaco devido às inclusões e fissuras internas, sendo denominado quartzo leitoso. O quartzo hialino ou cristal de rocha é incolor e possui grande transparência. As outras variedades de quartzo são a ametista de cor violeta, o quartzo esfumaçado, com diferentes intensidades de escurecimento, o quartzo negro ou murion, o citrino (amarelo e amarelo/esfumaçado), o quartzo róseo, o quartzo azul e o quartzo verde (prásio). O quartzo hialino é transparente em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, desde o ultravioleta próximo (λ =300 nm) até o infravermelho próximo (λ =2000 nm) (CORREA, 2010).

As impurezas estruturais podem ser substitucionais e intersticiais. Essas impurezas são os elementos traços que ocorrem ligados ou estão presentes na rede cristalina (IWASAKI et al.,199; GUZZO,1992)

As impurezas intersticiais são os cátions monovalentes compensadores de carga, podem ser Li, Na, K, Fe^{2+} e OH. As impurezas substitucionais são os elementos que substituem os átomos de Si tetravalente. O pequeno tamanho do íon Si⁴⁺ e a estrutura cristalina do quartzo permitem somente a incorporação de poucos elementos como Al³⁺, Fe³⁺ e4H⁺. As substitucionais podem ser de 2 tipos: isoeletrônicas quando o cátion que substitui o Si⁴⁺ tem a mesma carga, como por exemplo o Ti⁴⁺ e as heteroeletrônicas quando se dá a substituição do Si⁴⁺ por um cátion de carga diferente, como por exemplo o Al³⁺ ou Fe³⁺. A Figura 4 mostra esquematicamente as impurezas substitucionais e os defeitos na estrutura do quartzo (WEIL, 1984).



Figura 5 - Esquema de impurezas substitucionais e defeitos na estrutura do quartzo

Fonte: GÖTZE, 2004.

De acordo com Salh (2011),o quartzo pode conter inúmeros defeitos intrínsecos no conjunto dos tetraedros de SiO₄ além dos elementos substitucionais (principalmente Fe e Al) e intersticiais (Li, Na, K, e Fe bivalente), hidroxila e água molecular. Estes defeitos são produzidos pela tensão e ruptura das ligações Si-O, formando entre outros um defeito chamado NBO (Non-bondingou Non-bridgingOxygen), em material sem água ou sem hidroxila e o defeito NBOHC em materiais contendo água ou hidroxila (SALH, 2011).

As causas específicas da cor para a maioria dos minerais não eram conhecidas, sendo necessárias investigações mais detalhadas que requerem análises precisas de determinação de impurezas e a utilização de métodos de espectroscopia (NASSAU, 1978)

Segundo Rossman (1994), o fenômeno da causa da cor no quartzo está relacionado com a substituição do silício tetravalente por íons de ferro e alumínio trivalentes provocando um desequilíbrio eletrônico, e a neutralidade eletrônica pode ser restabelecida com a presença de cátions que atuam como compensadores de carga. As cores obtidas após o tratamento estão fortemente ligadas com o ambiente geológico deformação do quartzo (ROSSMAN, 1994).

Em temperatura ambiente, o SiO_2 é quase inerte, e não reage com a maioria das substâncias terrestres. Mesmo em altas temperaturas, a sílica é quimicamente muito estável. Por essa razão, fundidos de quartzo (vidro de sílica) são amplamente utilizados para aparelhos

químicos. A razão para a baixa reatividade da sílica está na forte ligação entre seus átomos de Si-O, e também na sua estrutura macromolecular (DANA, 1978).

As ocorrências de quartzo no Brasil de acordo com a gênese podem ser classificadas em depósitos primários e secundários. Os depósitos primários correspondem às formações de origem hidrotermal e pegmatítica e os depósitos secundários são os depósitos residuais que estão localizados próximos das formações hidrotermais e pegmatíticas, e que dão origem aos aluviões, colúvios e elúvios (FRANCO, 1957)

O efeito piezoelétrico ocorre para os cristais das classes de simetria que não possuem centro ou plano de simetria. Trata-se de um efeito linear, acoplando grandezas mecânicas e elétricas e que se manifesta de duas formas: efeito direto e efeito inverso (FRONDEL, 1962).

Além da piezoeletricidade, as propriedades físicas mais relevantes do quartzo são as elásticas e ópticas. O quartzo possui grande rigidez elástica, quando comparado a outros sólidos de peso específico semelhante, e suas constantes elásticas são pouco afetadas pela variação de temperatura. Uma característica fundamental está relacionada à constante c_{66} (ou s_{66} , se a variável independente for a tensão).Enquanto o valor das outras constantes diminui com o aumento da temperatura, c_{66} tem um comportamento oposto. Devido ao efeito de compensação, a frequência de ressonância de alguns cortes piezoelétricos não varia para temperaturas próximas à temperatura ambiente. O comportamento anômalo de c_{66} está relacionado à transição de fase α - β . Uma outra propriedade elástica interessante que também relaciona-se à transição α - β é a inversão de sinal de c_{14} e s_{14} entre os domínios da geminação que seguem a lei de Dauphiné, caracterizando-o como um sólido ferro bielástico (AIZU, 1973).

Como é sabido, o quartzo é um mineral duro cuja dureza na escala Mohsé 7,0. É frágil e não tem plano de clivagem pelo fato de sua estrutura ser uma cadeia tridimensional de tetraedros SiO₄ interligados. O aspecto morfológico da superfície fraturada do quartzo é tido como conchoidal ou subconchoidal. O quartzo possui também grande resistência química. À temperatura ambiente, ele é atacado somente pelo ácido fluorídrico.(FRONDEL, 1962).

Os cristais de quartzo de qualidade gemológica encontram-se inseridos em dois grandes ambientes de formação geológica: a pegmatítica e a hidrotermal, sendo que quantidades significativas destes materiais podem ser encontrados principalmente nos estados da Bahia e de Minas Gerais, e nas regiões sul e sudeste do Brasil.

A variação sintética do quartzo conhecida como quartzo cultivado reduziu bastante o preço do quartzo natural, deixando algumas minas inativas em países subdesenvolvidos. O quartzo cultivado tem larga utilidade na indústria eletrônica (LUZ; BRAZ, 2000).

O quartzo é o mais comum dos polimorfos e, graças aos seus cristais grandes, transparentes e bem formados, é conhecido desde os tempos antigos. As principais variedades cristalinas do quartzo são: quartzo incolor ou cristal de rocha, quartzo leitoso, enfumaçado, roxo (ametista), negro (morion), verde (prásio), azul, rosa, etc. Estas variedades são usadas como gemas e ornamentação (MME, 2009).

1.4 Calcita

A calcita pertence à classe dos carbonatos, componente mais comum nos calcários e mármores, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem romboédrica. Possui dureza 3 (escala Mohs) e densidade 2,72. Comumente ocorre na cor branca ousem cor (hialino) e coloridas quando contém impurezas. Considerado um mineral de ganga comum, e que assume um papel importante na mineração brasileira à medida que minérios não alterados são minerados, em decorrência, entre outros fatores, da exaustão dos níveis lateríticos superiores e de técnicas de prospecção mais apuradas, que identificam jazidas em subsuperfície. A calcita (CaCO₃) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármores com elevada pureza (LUZ; LINS, 2005).

Na Figura 6 podemos observar a calcita laranja na sua forma bruta natural.



Figura 6 - Calcita laranja

Fonte: O Autor, 2016.

As principais rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são calcário e dolomito. Calcário são rochas sedimentares compostas basicamente por calcita (CaCO₃), enquanto os dolomitos são também rochas sedimentares compostas, basicamente, pelo mineral dolomita (CaCO₃.MgCO₃). De longe, a calcita apresenta maior valor econômico, comparada às demais, dolomita, mármores e greda ou giz (LUZ; LINS, 2005).

1.5 Segmento Produtivo

Os recursos das gemas naturais são aplicados em diversos segmentos, desde aplicações convencionais, onde o mineral é utilizado diretamente após algum processamento primário, como britagem, moagem, lavagem ou classificação, até as aplicações que requerem um grande aporte de conhecimento tecnológico para processá-lo. Na figura 7 está representado o fluxo da produção total comercializada até 2005 (CETEM, 2005).





Nota: Elaborado pelo autor de acordo com CETEM, 2005. Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 8, pode-se observar o fluxo da mão de obra total no decorrer dos anos.



Figura 8 - Mão de obra total

Nota: Elaborado pelo autor de acordo com CETEM, 2005. Fonte: O autor, 2017.

1.5.1 Segmento produtivo de Quartzo

A produção brasileira de quartzo bruto teve significativo aumento de produção na década de 70 com seu declínio na década de 90 e desde 2004 apresenta crescimento. Praticamente a totalidade da produção é destinada a exportação. Os principais produtores mundiais são o Brasil, Suíça, Japão e África do Sul, tendo destaque no Brasil os estados de Minas Gerais e do Pará (MME, 2005).

O Brasil, apesar de maior produtor de quartzo, é dependente de produtos de quartzo manufaturado. Os produtos de quartzo manufaturado são: cristais piezelétricos montados e suas partes, e em menor valor, cristal cultivado bruto e usinado. Os principais setores de consumo são as indústrias de relógios eletrônicos, de automóveis, jogos eletrônicos, equipamentos de telecomunicações, computadores e equipamentos médicos (MME, 2005).

Apesar de possuir as maiores reservas mundiais de quartzo de alta qualidade, o setor está pulverizado em garimpos. Logo, é necessário um maior investimento das grandes empresas em tecnologia, para diminuir a dependência dos produtos manufaturados de quartzo, como o silício degrau eletrônico. É necessária a aplicação, a curto-médio prazo, de uma política de estímulo a industrialização interna visando agregação de valor a matéria-prima

mineral e solução da dependência externa de produtos industrializados (MME, 2005).

As principais reservas mundiais de quartzo encontram-se no Brasil e, em volumes menores, em Madagascar, Namíbia, China, África do Sul, Canadá e Venezuela (LUZ e NETO, 1995).

Em termos de produção de quartzo em cristal merecem destaques os estados da Bahia, Minas Gerais, Goiás, Paraná, Rio de Janeiro, São Paulo e Santa Catarina. Na produção brasileira de quartzo predomina o pequeno minerador e o minerador informal (não legalizado), tanto na produção de lascas (fragmentos de quartzo selecionados manualmente pesando menos de 200 gramas) quanto na produção de cristais. Os cristais de grau eletrônico (usados na indústria de cristal cultivado) são mais raros e de produção esporádica (MME, 2005).

Quanto à produção de quartzo para indústrias de alta tecnologia, o setor está sob regime exclusivamente garimpeiro, incentivado por empresas exportadoras. A exploração é feita normalmente em lavra artesanal, a céu aberto ou poços de pequenas profundidades. A extração é rudimentar e obtêm-se dois tipos de materiais de interesse industrial:

- Cristal natural piezoelétrico que fornece sementes insubstituíveis na obtenção de quartzo sintético.

- Lascas de quartzo que são fragmentos irregulares utilizados inicialmente na fabricação de vidros e, hoje em dia, essenciais como nutrientes para produção do quartzo cultivado e/ou granulado, para obtenção de quartzo fundido.

É indispensável que o cristal piezoelétrico tenha elevada pureza, livre de imperfeições, inclusões minerais e/ou fluidos e geminações óticas e/ou elétricas.

Numa primeira etapa, o cristal bruto é classificado observando-se a forma (facetado ou irregular), o peso e os defeitos visíveis a olho nu. A seguir, o cristal é examinado em inspectoscópio para verificação das geminações, que podem invalidar sua utilização. Finalmente, os cristais selecionados recebem as seguintes designações:

- Classe A: cristal hialino, incolor com 65 a 100% de material aproveitável para fins piezoelétricos.

- Classe B: cristal hialino, incolor ou leve e uniformemente colorido, com 45 a 60% de material aproveitável.

- Classe C: cristal hialino, incolor ou levemente colorido, com 30 a 45% de material aproveitável.

- Classe D: cristal hialino, incolor ou colorido, com um mínimo de 50% de material isento de defeitos perceptíveis.

O critério visual de classificação das lascas não está baseado em nenhum parâmetro que leve em consideração aspectos como pureza ou perfeição cristalina. No passado, vários estudos foram efetuados com o objetivo de estabelecer uma relação entre a graduação visual, totalmente subjetiva no que diz respeito à características estruturais, propriedades físicas, e como densidade, perfeição cristalina e concentração de impurezas estruturais (IWASAKI*et al.*, 1991).

As lascas de quartzo constituem, portanto fragmentos irregulares, incolores, límpidos, vítreos, pesando menos de 200g e são descartados do cristal natural piezoelétrico na fase de extração. São selecionadas de acordo com aspectos macroscópicos, recebendo as seguintes designações:

 Lascas de primeira: fragmentos perfeitamente transparentes, não opalescentes. São usadas na obtenção de sílica vítrea de alta pureza para confecção de vidros especiais e pré-formas de fibras ópticas pelo processo MCVD (deposição fase vapor quimicamente modificado).

- Lascas de segunda: fragmentos com grau médio de opalescência e imperfeições visíveis. São destinadas à produção de quartzo cultivado.

- Lascas de terceira ou mista: fragmentos opalescentes, de aspecto leitoso e com maior concentração de imperfeições. As lascas de terceira, quarta e quinta são hoje usadas na produção de silício grau metalúrgico que, após purificação química, é empregado na produção de fibras ópticas e silício grau semicondutor.

A qualidade do quartzo (conteúdo de impurezas e defeitos no cristal) é determinante para seu emprego na indústria, juntamente com as normas específicas que cada segmento industrial requer. À indústria óptica, eletrônica e de instrumentação destinam-se os quartzos de melhor qualidade, enquanto que os de baixa qualidade destinam-se à indústria em geral (abrasivos, cerâmica, metalúrgica) (MEDINA, 1995).

O quartzo fundido é um material transparente e não cristalino, que retém muitas das propriedades ópticas e de resistência química do quartzo, mas que não possui mais a sua propriedade piezelétrica, perdida após o processo de fusão. É produzido a partir do pó de quartzo obtido de lascas variadas ou da concentração de quartzo de pegmatitos. O segmento compreende uma linha de produtos da maior relevância: indústria óptica, indústria de equipamentos elétricos, indústria química de base, equipamentos e aparelhagem científica e
de precisão, fibra óptica (BRAGA, 1986).

Através do beneficiamento de lascas de quartzo de baixa qualidade, pegmatito e alasquito, obtem-se lascas de alta pureza e pó de quartzo que são usados na indústria eletroeletrônica, vidros ópticos, tubos para lâmpadas halógenas ou fibras ópticas (FREITAS, 1998).

As lascas de quartzo de alta pureza são usadas diretamente na produção de quartzo cultivado, quartzo fundido, cerâmicas especiais, e filler para microcircuitos. O quartzo natural é utilizado na confecção de sementes-mães para o crescimento de quartzo cultivado, porém desde 1996 o Brasil deixou de produzir quartzo cultivado, importando então, as barras de cristais cultivados necessários ao processo industrial. Os segmentos que utilizam o cristal cultivado são os fabricantes nacionais de cristais osciladores e filtros (BRAGA, 1986).

O cristal de quartzo é utilizado na confecção de dispositivos piezoelétricos controladores de frequência. A indústria brasileira de cristais osciladores, osciladores de quartzo e filtros de quartzo consomem barras de quartzo cultivado importadas. Os principais setores de consumo dos cristais, osciladores e filtros de quartzo produzidos no Brasil são as indústrias de relógios eletrônicos, de automóveis, jogos eletrônicos, equipamento de telecomunicações, computadores e equipamentos médicos (MME, 2009).

A dependência brasileira de "vidro óptico" (vidro de precisão utilizado em instrumentos, lentes, microscópios, etc.) continuou em 2005. Este material é produzido a partir de pó de quartzo de alta pureza física e química, normalmente fabricados no exterior a partir das lascas de quartzo (MME, 2009).

Após o silício, o quartzo- α é o material mais empregado na indústria eletrônica. O quartzo- α é um material muito importante para várias aplicações industriais. A primeira delas consiste no emprego de areias e quartzitos como agregados para a construção civil. Em segundo lugar, o quartzo- α é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, esmaltes, porcelanas, louças sanitárias, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras ópticas. Por fim, o quartzo- α é o material mais utilizado para a produção de dispositivos piezelétricos para medidas de grandezas físicas por meio do monitoramento da frequência de ressonância no domínio dos ultra-sons (BRICE, 1985).

Na Tabela 3, pode-se observar as diversas aplicabilidades do quartzo na indústria.

APLICAÇÕES DE QUARTZO NA INDUSTRIA			
Automobilística	Sensores, Transdutores, Fibra ótica, Vidraria Especial, Aços especiais, ligas especiais, Silicone, Transdutores, Transitores, Tristores, Chips, Detentores e Vidros Planos.		
Bélica	Osciladores, Filtros, Sensores, Transdutores, Lã de sílica, Fios de sílica, Aços especiais, ligas especiais, Silicone, Célula fotovolte, Chips, Detentores, Abrasivos e Refratários.		
Construção Civil	Aços especiais, ligas especiais, Silicone, Refratários, Vidros planos e Areia.		
Eletrodoméstica, Elétrica e Eletrônica	Osciladores, Filtros, Transdutores, Tubos de sílica, Tubos para difusão, Vidraria especial, Bulbos, Ampolas, Silicone, Bastões de Sílica, Célula fotovolte, Transdutores, Transitores, Tristores, Sensores, Chips, Detentores, Refratários e Resistores.		
Equipamentos Médicos	Osciladores, Tubos de Sílica, Fibra ótica, Vidraria especial, Cadinhos, Silicone, Chips, Vidros Planos, Vasilhames e Vidraria em geral.		
Metal	Tubos de síllica, Aços especiais, Ligas especiais, Silicone, Refratários, Resistores e Areia.		
Óptica	Vidro ótico, Vidraria especial, Placas de sílica, Blocos de sílica, Silicone, Detentores e Abrasivos.		
Química	Transdutores, Tubos de sílica, Tubos para difusão, Vidraria Especial, Ampolas, Blocos de sílica, Silicone, Vasilhames e Vidraria em geral.		
Relojoeira	Osciladores, Silicone, Célula fotovolte e Chips.		
Telecomunicação	Osciladores, Filtros, Fibra otica, Silicone e Chips.		
Outras	Sementes de cultivo, Blocos ornamentais, Tubos de sílica, Lã de sílica, Fios de sílica, Cadinhos, Silicone, Célula fotovolte , Chips, Abrasivos, Vidros planos, Vasilhames, Vidraria em geral e Areia.		

Tabela 3 - Aplicações do produto de quartzo na indústria

Nota: Elaborada pelo autor, baseada nas informações do CETEM, 2005. Fonte: O autor, 2005.

A grande diversidade de usos e tipos de quartzo torna um pouco complexa a avaliação de tendências. Os setores de vidros, construção civil e automotivo estão intimamente associados ao PIB e crescimento da população. O uso de janelas com vidros duplos e triplos, que auxiliam na economia de energia, tiveram uma grande expansão recentemente. O uso de embalagens de vidro, porém, é influenciado pela competição com embalagens plásticas, principalmente PET, alumínio, embalagens de papel e também pelo aumento da taxa de reciclagem das próprias embalagens de vidro (MME, 2009).

1.5.2 Segmento Produtivo de Calcita

Possui uma ampla variedade de uso como: blocos para a indústria da construção, material para agregados, cimento, cal e rochas ornamentais. As rochas carbonatadas e seus produtos são também usados como fluxantes, fundentes, matéria-prima para as indústrias de vidro, refratários, carga, agentes para remover enxofre, fósforo e outros na indústria siderúrgica, metalúrgica, abrasivos, corretivos de solos, ingredientes em processos químicos, tratamentos de água, dentre outros (LUZ; LINS, 2005).

Na indústria de cimento, para cada tonelada de cimento produzido são necessárias 1,4 t de calcário. No ano de 2003, o Brasil consumiu cerca de 50 milhões de toneladas de calcário na indústria cimenteira, o que corresponde a 70% da produção de calcário no País (DNPM-2004-Sumário Mineral).

O uso do carbonato de cálcio na indústria papeleira cresce, sistematicamente, desde o seu ingresso no mercado, como substituto do caulim e de óxido de titânio, nas aplicações como carga e cobertura (LUZ, 1998).

Na indústria de plástico são usados na fabricação de fraldas, filmes, móveis, materiais de construção, produtos automotivos, sacolas de lixo, tubos, baldes de lixo, embalagens de alimentos, papéis, garrafas sintéticas, além de outros (LUZ; LINS, 2005).

São utilizados na indústria de tintas quando se considera a ação do vento, da chuva, dos agentes corrosivos que atacam a superfície pintada, com mais extensão, os aços. São também utilizados em tintas para automóveis, como também para outros setores de tintas (LUZ; LINS, 2005).

Na agricultura, o calcário moído e seus produtos, cal virgem e hidratada, escória, dentre outros, são aplicados no solo para corrigir a acidez e promover o crescimento das plantas (LUZ e LINS, 2005).

O calcário calcítico puro e moído é muito usado como fonte de cálcio no suplemento alimentar de animais e aves. Outras fontes de cálcio incluem conchas calcárias e mármores britados. Em ambos os casos, não há uma demanda tão significativa, a exemplo do que acontece com o calcário (LUZ; LINS, 2005).

1.6 Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético, caracterizando-se por possuir comprimento de onda da ordem de ângstrons (1 Å = 10^{-10} m) e frequência acima de 1016 hertz. Raios X são radiações eletromagnéticas que, como tais, podem ser polarizadas, difratadas, refratadas e refletidas. Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 8 de novembro de 1895, no laboratório do Instituto de Física da Universidade Julius Maximilians, de Wüzburg, na Bavária. Röntgen tinha interesse na condução elétrica através de gases, e estava investigando o fenômeno causado pela passagem de uma descarga elétrica em tubos de vidro contendo gases rarefeitos. Observou que um papel écran, coberto com material fluorescente de platinocianureto de bário, tornava-se iluminado mesmo quando o tubo era coberto com papel preto e o experimento realizado em um quarto totalmente escuro.

Essa fluorescência não poderia ser causada pelos raios catódicos, pois os mesmos teriam sido absorvidos pelo vidro que envolvia o tubo, pela caixa de papelão e pelo ar da sala. Experimentos posteriores mostraram que a radiação responsável por esta fluorescência era emitida pela parte do vidroque envolvia o tubo e, também, que os raios viajavam em linha reta e eram absorvidos pela matéria, contudo, muito menos que os raios catódicos. Röntgen chamou esses misteriosos raios de raios X.

Logo em seguida, Röntgen demonstrou que os raios X têm mais facilidade em atravessar a carne do que os ossos, mostrando uma radiografia da mão de sua esposa. Röntgen também mostrou que os raios X podiam ser produzidos com mais eficiência se os raios catódicos atingissem um alvo de metal no lugar de um tubo de vidro. As novas descobertas de Röntgen rapidamente se espalharam na comunidade científica, e logo em seguida surgiram várias aplicações para os raios X. A primeira foi a radiografia, utilizada na medicina e posteriormente na indústria (ROSA, 2004).

Röntgen continuou suas pesquisas e descobriu que um ânodo feito de um elemento pesado, como a platina, emite raios X mais intensos do que aquelas emitidas por um feito de um metal leve, como o alumínio. Descobriu também que os raios X sensibilizavam filmes fotográficos e ionizavam um gás se o atravessasse, e ainda que a penetrabilidade dos raios X aumentava com o aumento da tensão no tubo, entre outras coisas.

1.6.1 A produção de Raios X

Os raios X são produzidos, em geral, com a utilização de tubos de raios X (Figura abaixo). Os tubos convencionais de raios X devem conter essencialmente dois eletrodos, um ânodo (alvo metálico) e um cátodo (geralmente um filamento de tungstênio emissor de elétrons). Comercialmente, vários materiais distintos podem ser utilizados como ânodo, sendo Cu, Cr, Fe e Mo os mais utilizados. Da mesma forma, geometrias diferentes podem ser empregadas acarretando em feixe de raios X com diferentes formas e intensidades por unidade de área (CULLITY, 1978).

A seleção do tipo de ânodo está relacionada principalmente com a natureza do material a ser analisado, buscando-se sempre a conjugação ânodo/amostra que apresente o menor coeficiente de absorção de massa, além de se melhorar o produto resolução x intensidade dos picos do difratograma. Já a seleção do tipo de tubo e do foco a ser empregado (linha ou ponto) está relacionada à aplicação a ser efetuada. A Figura 9 demonstra o corte longitudinal de um tubo de raios X (CULLITY, 2001).





O cátodo é constituído por um filamento de tungstênio (W) o qual é submetido a uma corrente elétrica. O filamento se aquece a uma temperatura suficiente para emitir elétrons em direção ao ânodo. A emissão de tais elétrons somente é possível a elevadas temperaturas, nas quais os elétrons (termoelétrons) são arrancados do filamento: fenômeno denominado *emissão termiônica*. Portanto, para que o evento seja possível, é necessário que o filamento do cátodo seja de um metal de altíssimo ponto de fusão assim como o tungstênio (3422 °C) e elevado

Fonte: CULLITY, 2001

número atômico para garantir a emissão dos elétrons (ARAMBURU; BISBAL, 1994; EISBERG; RESNICK, 1979).

Contudo, os elétrons emitidos pelo cátodo não possuem velocidade suficiente para alcançarem o ânodo, sendo necessária a aplicação de uma diferença de potencial entre os terminais do tubo de raios X, onde o ânodo é polarizado positivamente e o cátodo negativamente. Dessa forma, os elétrons provenientes do cátodo são acelerados em direção ao ânodo, colidindo com o mesmo. Após o ânodo ser bombardeado pelos elétrons provenientes do cátodo, ocorre emissão de radiação X.

Quanto maior a tensão aplicada ao tubo, maior será a energia dos raios X gerada se, consequentemente, maior o poder de penetração; aumentando-se a corrente, aumenta-se a intensidade do feixe (TAUHATA, L. et al., 1999).

A produção dos raios X é, portanto, resultante da interação entre os elétrons acelerados oriundos do catodo com os elétrons dos átomos do ânodo. O processo pode ser descrito em três etapas:

(I) Se a tensão aplicada ao tubo é suficientemente elevada, um elétron emitido pelo cátodo adquire energia e, ao se chocar com o ânodo, cede a energia adquirida a um dos elétrons dos átomos do metal do ânodo.

(II) Se a energia cedida ao elétron for maior que a sua energia de ligação orbital, o elétron é arrancado de sua camada.

(III) O elétron arrancado/emitido deixa vacante uma camada mais interna do átomo, de modo que um elétron de uma camada mais externa (mais energética) possa ocupar essa vacância. Nesta transição eletrônica, o excesso de energia é emitido em forma de *fóton X característico* (EISBERG; RESNICK, 1979; BLEICHER; SASAKI, 2000). Como mostrado na figura 10:





Fonte: BLEICHER ; SASAKI, 2000.

O processo de preenchimento do orbital vazio pode acarretar numa única onda eletromagnética emitida ou em transições múltiplas (emissão de vários fótons de raios X de menor energia). Como os níveis de energia dos elétrons para cada elemento apresentam energias muito bem definidas, os raios X decorrentes deste processo são característicos de cada elemento. Por exemplo, o cobre emite radiação de comprimento de onda igual a 1,54Å. Portanto, os raios X que deixam o alvo têm comprimentos de onda específicos sobrepostos à radiação branca (LARA, 1986; GIACOVAZZO, 1994; AZÁROFF, 1968; CULLITY, 1978; ALBINATI, 1982).

Existem várias linhas de emissão de raios X que são produzidas pelas diferentes transições eletrônicas permitidas. Quando um elétron da camada K é ejetado, outro elétron de uma camada mais externa como a L, M ou N, poderá ocupar essa vacância, produzindo uma série de linhas de emissão de raios X designadas por K α , K β ou K γ , que são denominadas de espectro característico. Sendo mais provável que ocorra a transição de um elétron da camada L, a radiação mais intensa emitida será das linhas K α . Quando um elétron ocupar a camada K procedente da camada L, que consiste de três níveis de energia L_I, L_{II} e L_{III}, ele só poderá ser um elétron do nível II ou III (pelas regras de seleção para as transições atômicas), produzindo as linhas K $_{\alpha 1}$ e K $_{\alpha 2}$. Na Figura 11, são mostrados os níveis atômicos de energia, as emissões de radiação referentes a cada transição e a diferença de energia entre os níveis corresponde à energia dos fótons de raios X emitidos.



Figura 11 - Transições de energia permitidas para o cobre.

Nota: Elaborada pelo autor de acordo com Batista, 2016. Fonte: O autor, 2016.

1.7 Fluorescência de Raios X (XRF)

A análise por fluorescência de raios X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios X(MELO JÚNIOR, 2007).

A Fluorescência de raios X é uma técnica analítica multielementar bastante popular e aplicada em várias áreas da ciência e tecnologia, e vem sendo utilizada nos últimos anos, principalmente, na análise de amostras ambientais (ar, sedimento, água, solo, plantas). Suas principais vantagens em relação a outras técnicas analíticas são: análise não destrutível, rápida análise qualitativa, pouca interferência entre linhas, simplicidade na preparação de amostras, grande faixa de elementos que podem ser analisados (Al – U) e os limites de detecção (de porcentagem a $\mu_g.g^{-1}$ podendo alcançar até $\eta_g.g^{-1}$) (ANJOS *et al.*, 2000; BANUELOS, 1999;

MARGUÍ, 2009).

Até 1966 a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, abreviação de wave-lengthdispersive X-rayfluorescence), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (JENKINS, 1981).

Com o desenvolvimento do detector semi-condutor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF, energy dispersive X-rayfluorescence), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (BERTIN, 1975).

Estima-se hoje que a FRX é uma das técnicas mais disseminadas e usadas em todo o mundo, ocupando um lugar de destaque, principalmente para aquelas áreas em que a obtenção de rápido perfil de constituintes metálicos e não metálicos é indispensável (NAGATA *et al.*,2001).

A FRX também é bastante utilizada em aplicações industriais, que frequentemente requerem rotinas analíticas rápidas para controle de qualidade de seus produtos, assim como as análises exploratórias utilizadas em geologia. Permite a análise de ligas, pigmentos, rochas, cerâmicas e inúmeros outros materiais que compõem obras artísticas, tornando-se assim uma ferramenta importante, em especial se realizada *in situ*, para identificação de materiais e de seus eventuais produtos de corrosão, para determinação de origem, processamento e uso, compreensão de seus processos de deterioração, definição de métodos de preservação e restauração, bem como autenticação (NEIVA *et al*, 2006)

Quando um elemento de uma amostra é excitado com um feixe de raios X, este tende a ejetar os elétrons dos seus orbitais mais internos (orbitais 1s), com isso, elétrons dos níveis "mais afastados" (orbitais p, d e f) realizam um salto quântico para preencher a vacância deixada pelo elétron liberado no orbital s. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de radiação eletromagnética (raios X característicos). Assim, os raios X característicos representam a assinatura do elemento químico na amostra estudada. A excitação da amostra pode ser feita por partículas carregadas (radionuclídeos e aceleradores) e por radiação eletromagnética (raios X e radiação síncrotron).

De uma forma geral, podemos considerar que a análise por fluorescência de raios X pode ser dividida em três processos:

a) Incidência dos raios X na amostra e a excitação dos elementos que constituem a amostra;

 b) Produção dos raios X característicos emitidos pelos elementos presentes na amostra;

c) Detecção dos raios X característicos e obtenção dos espectros de XRF.

1.7.1 A Emissão de Raios X característicos

Para ocorrer a produção de raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nos níveis mais internos dos átomos, por exemplo, nível K, e para isto a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron nesse nível, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção.

Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado, aplicandose a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides. Desse modo, a Equação 1 permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons dos níveis K e L dos átomos de um elemento:

$$E = \frac{me^4(Z-b)}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \tag{1}$$

onde:

E é a energia de ligação eletrônica (J);

m é a massa de repouso do elétron = $9,11 \times 10^{-31}$ kg;

e é a carga elétrica do elétron = $1,6x10^{-19}$ C;

Z é o número atômico do elemento emissor dos raios X;

b é a constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente;

 ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo = 8, 8534.10⁻¹²;

h é a constante de Planck = $6,625.10^{-34}$ J.s;

 \mathbf{n} é o n° quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L, etc.).

Após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância, e desse modo há emissão de raios X de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos. Consequentemente, a energia dos raios X também é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado, quando se considera o mesmo salto quântico.

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \tag{2}$$

Acima, E_x é a energia do fóton de raios X característico emitido, enquanto E_{ni} e E_{nf} representam as energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente. Em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso de detectores semicondutores para a detecção dos fótons de raios X emitidos, esta equação é fundamental para se entender a proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso eletrônico produzido no detector) e o elemento a ser analisado.

Os elétrons de um átomo se distribuem em subníveis com energias próximas, conforme pode ser visualizado na Figura 12, o diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos para o ferro.



Figura 12 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas

Fonte: NASCIMENTO, 1999.

Percebe-se que, para um elétron do átomo de ferro saltando do subnível L_2 para uma vacância na camada K, há emissão da radiação $K_{\alpha 2}$ de 6,391 keV, enquanto que no salto do subnível L_3 para a camada K a radiação emitida é a $K_{\alpha 1}$, de 6,404 keV. Devido às regras de seleção, a transição do subnível L_1 para a camada K não ocorre, sendo chamada de transição proibida.

As transições acima citadas têm energias muito próximas, não sendo possível separaras radiações X geradas, mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li). Assim, essas duas transições são normalmente englobadas em um único pico chamado K_{α} , com energia média de 6,40 keV. O mesmo acontece com as transições dos subníveis da camada *M* para a camada *K*, sendo englobados com a denominação genérica de raios X K_{β} , conforme pode ser visualizado na Figura 12.

Para elementos mais pesados (números atômicos mais elevados), a existência de outros subníveis torna o assunto ainda mais complexo. Devido a isso, há a necessidade de uma notação especial, e a mais utilizada é a de Siegbahn (LICCARDO *et al*, 2000), de 1965, apesar da *IUPAC* (LICCARDO *et al*, 1999) recomendar a notação direta (nível final - nível inicial), ou seja, representar os raios X K_{a2} , $K_{a1}e K_a$ da notação de Siegbahn por *K-L2*, *K-L3* e *K-L*, respectivamente (LICCARDO, 1999 e 2000).

Algumas vezes os raios X característicos interagem com elétrons mais externos do próprio átomo e, desse modo, são emitidos elétrons Auger de energias também características, conforme esquematizado na Figura 13.

Assim, pode-se definir o rendimento de fluorescência como o número de fótons de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada.



Figura 13 - Representação esquemática do efeito Auger

Fonte: NASCIMENTO, 1999.

Esse efeito é o responsável pelo baixo rendimento de fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L até para os elementos de número atômico inferiores a 60, e da camada M para praticamente todos os elementos, como demonstrado na Figura 14.

Figura 14 - Rendimento de fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico.



Fonte: TERTIAN; CLAISSE, 1982.

A medida da energia de um fóton identifica o elemento químico que o gerou. Quando a amostra é bombardeada por um feixe de raios X, os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias utilizando um detector de Si(Li) (cristal de silício dopado com lítio) e um analisador multicanal de amplitude (MCA). Este detector produz pulsos com amplitudes proporcionais à energia do feixe incidente, que são então classificados pelo MCA e utilizados para determinar os elementos presentes na amostra. Na Figura 15 tem-se a representação de um esquema de medida e dos elementos que compõem um equipamento de EDX.



Figura 15 - Esquema simplificado do princípio de funcionamento de um espectrômetro de EDX

Fonte: O autor, 2017.

A Figura 16 apresenta um gráfico de eficiência de detecção desse detector semicondutor de 3 mm de espessura em função da energia ou comprimento de onda dos raios X, para diferentes espessuras de janela de berílio (25 a 250 mm). A principal desvantagem encontrada nesse detector é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente, causando a deterioração de suas características. Consequentemente estes detectores devem ser mantidos permanentemente a uma temperatura muito baixa, do nitrogênio líquido (- 194 °C).



Figura 16 - Eficiência relativa de detecção para o detector

Fonte: NASCIMENTO, 1999.

1.7.2 Equação Fundamental da Fluorescência de Raios X

Na EDX é de fundamental importância o conhecimento e aplicação da equação básica dos parâmetros fundamentais quando se utiliza um feixe de radiação eletromagnética monocromático incidindo sobre uma amostra a ser analisada, como a representada na Figura17.

Figura 17 - Representação esquemática do feixe de raios X monocromático

incidente e policromático emergente numa amostra de espessura D



Fonte: JENKIS, 1999.

Tem-se que

$$I = c.S.A \tag{3}$$

Onde *I* representa a intensidade líquida dos raios X característicos (cps), *c* é a concentração(g.cm⁻²), *S* a sensibilidade elementar (cps.g⁻¹.cm²) e *A* é o fator de absorção (adimensional)para o elemento de interesse. A sensibilidade elementar *S* é dada pela equação

$$S = t.w.f\left(1 - \frac{1}{j}\right)G.\varepsilon$$
⁽⁴⁾

Aqui, *t* representa o coeficiente de absorção do elemento para o efeito fotoelétrico na energia da radiação incidente (cm².g⁻¹), *w* o rendimento da fluorescência para raios X da camada K, *f* a fração dos fótons emitidos como raios X K α , (1-1/j) a razão do salto na borda e absorção K, G o fator geométrico e ε é a eficiência do detector para o raio X característico emitido pelo material.

Por sua vez, o fator de absorção A é descrito por:

$$A = \frac{1 - e^{(x,\rho_0,D)}}{x,\rho_0,D}$$
(5)

Sendo ρ_0 a densidade (g.cm⁻³), D a espessura da amostra (cm), e *X* o coeficiente de absorção total da amostra (cm².g⁻¹), dado pela equação

$$x = \frac{\mu_0}{sen\theta_0} + \frac{\mu}{sen\theta} \tag{6}$$

Onde μ_0 e μ são os coeficientes de absorção da matriz (cm².g⁻¹) para as energias das radiações incidentes e dos raios X característicos, respectivamente, θ_0 e θ são os ângulos das radiações incidente e emergente, respectivamente, em relação à superfície da amostra.

Multiplicando a equação 3 por $(\rho_0 D)$ no numerador e no denominador, tem-se que:

$$I = c.S.A \frac{\rho_0 D}{\rho_0 D} \tag{7}$$

Se considerarmos que:

$$C = \frac{c}{\rho_0 D} \tag{8}$$

$$A^* = A. \rho_0. D \tag{9}$$

Tem-se que C também representa uma concentração adimensional e A^* o fator de absorção, dimensional (g.cm⁻²). Com isto, pode-se reescrever a Equação 3 na forma:

$$I = c.S.A^* \tag{10}$$

Para amostras consideradas finas, o fator de absorção na Equação 5 tem o valor unitário ($A^* = I$) e para amostras espessas,

$$A^* = \frac{1}{x \cdot \rho_0 \cdot D} \tag{11}$$

1.7.3 Análise

Na EDX tradicional, a determinação da sensibilidade elementar é normalmente realizada pela medida da intensidade dos raios X característicos, emitidos pelos elementos de interesse contidos em uma amostra padrão contendo esse único elemento, onde os efeitos de absorção são desprezíveis. Desse modo são necessários vários padrões. Pode-se também, a partir de compostos com a menor quantidade de impureza possível, confeccionar padrões de espessura e concentração conhecidas em laboratório, Equação 12(JENKINS, 1999).

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot S_i C_p \tag{12}$$

Aqui, *i* representa o elemento de interesse, *p* o elemento utilizado como padrão interno, *C* a concentração (em ppm), *s* a sensibilidade relativa elementar (sem unidade; em relação ao elemento utilizado como padrão interno) e *I* a intensidade dos raios X característicos (cps).

Vale a pena ressaltar que existe uma alta correlação matemática entre a sensibilidade elementar e o número atômico dos elementos. Assim, com base nas sensibilidades elementares dos elementos contidos na solução padrão multielementar, pode-se estimar a sensibilidade para um elemento detectado na amostra não contido na solução padrão e consequentemente estimar a sua concentração na amostra de interesse. De maneira análoga, as mesmas equações podem ser utilizadas para a linha K_{β} e outras, como *L* e *M*, onde logicamente as sensibilidades elementares terão outros valores.

1.7.4 Limite de detecção

Em cada pico de um espectro de fluorescência de raios X há uma área devida em parte à intensidade dos raios X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento i e em parte à radiação de fundo ou background (*BG*) naquela região i. Portanto, o limite de detecção *LD_i* (cps) para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do background *BG_i* (cps) sob o pico desse elemento (CORTEZÃO, 2001), de acordo com a equação:

$$LD_i = 3.\sqrt{BG_i} \tag{13}$$

Este limite pode ser expresso como uma concentração elementar (em ppm) que resulta em uma intensidade líquida igual a 3 vezes a raiz quadrada da intensidade do *BG*. O limite de detecção é mais complicado para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Alumínio), pois estes são afetados pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações bem conhecidas em energia dispersiva, como o baixo valor para o efeito fotoelétrico, e a absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio do detector e pelo meio (ar) entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Berílio é possível obter bons limites de detecção para elementos de número atômico mais baixo, como por exemplo 10 ng

para O e 0,8 ng para Mg (BUHRKE et al., 1998).

1.7.5 Colimadores

Efeitos adversos e indesejados, como o espalhamento múltiplo e a produção de linhas de raios X característicos de materiais do próprio arranjo experimental, podem ser evitados empregando colimadores.

A colimação pode ainda permitir a definição de uma região de interseção entre o feixe incidente e o feixe emergente, captado pelo detector.

Neste trabalho, foram utilizados colimadores de latão com inserções de alumínio (Al) e uma tampa que se enrosca no Mini-X. Os colimadores têm furos de 1 e 2 mm de diâmetro. Também foi utilizado um plugue de segurança de latão que, quando instalado, reduz o fluxo de um tubo de operação para menos de 25 μ Sv / h (2,5 mrem / h) a 5 cm de distância de acordo com o requisito 5.2.2.2.2 do Manual do NBS para Segurança de Radiação para Equipamento de Análise de Difração de Raio X e Fluorescência. Os colimadores utilizados estão expostos na Figura 18.





Fonte: AMPTEK, 2016.

2 **OBJETIVO**

O objetivo principal deste trabalho é o de analisar e verificar possíveis presenças de elementos e impurezas que não fazem parte da composição elementar pertencente à classe dos silicatos e carbonatos em amostras de gemas brasileiras, através de análises qualitativas. As análises foram realizadas em dois equipamentos de XRF, o ARTAX e o AMPTEK, mediante a utilização da técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF).Além de determinar as características estruturais e químicas das amostras, verifica-se também a eficácia desta técnica em estudos gemológicos. Para atingir este objetivo se propôs:

• O desenvolvimento de estudos bibliográficos que visaram reunir informações técnicas e científicas sobre o tema;

• O desenvolvimento de análises laboratoriais utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia;

- Avaliar a composição elementar das amostras de gemas;
- Comparar os resultados obtidos dos dois equipamentos;

• Verificar a eficácia do método para possível utilização dos equipamentos em estudos gemológicos.

O desenvolvimento deste trabalho está dividido em capítulos com os seguintes tópicos:

a) Capítulo I: Revisão da Literatura sobre o tema de estudo;

b) Capítulo II: Objetivo;

c) Capítulo III: Metodologia;

d) Apresentação e Análise dos Resultados;

3 METODOLOGIA

Neste item, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho serão descritos.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo encontram-se relacionados a seguir.

3.1.1 Amostras de Gemas

As amostras de gemas utilizadas foram Ametista, Quartzo Verde, Quartzo Azul, Quartzo Rosa, Quartzo branco, Quartzo Leitoso, Calcita, Jade, Ônix e Citrino, adquiridas pela empresa LEGEP Mineração Ltda. Os minerais foram extraídos de minas localizadas em diferentes estados brasileiros.

3.1.1.1 Propriedades das Amostras de Gemas

3.1.1.1.1 Quartzos

Dentre as variedades analisadas temos boas partes pertencentes à classe dos silicatos e óxidos, cuja espécie mineral é o quartzo. São elas: ametista, quartzo verde, quartzo azul, quartzo rosa, quartzo branco, quartzo leitoso e citrino. Na tabela 4 pode-se observar as principais características do quartzo.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO QUARTZO				
Espécie Mineral:	quartzo	Fórmula química :	SiO ₂	
Sistema de Cristalização:	hexagonal (trigonal)	Brilho:	vítreo	
Peso específico:	2,66 (+0,03, - 0,02)	Dureza	7	
Fenômenos ópticos:	não apresenta	Índices de refração:	1,544 - 1,553	
Caráter óptico:	uniaxial positivo, RD	Birrefringência:	0,009	
Clivagem:	não apresenta	Dispersão:	0,013	
Espectro de Absorção:	não diagnóstico	Fluorescência:	geralmente inerte	

Tabela 4 - Principais Características do quartzo

Nota: Elaborada pelo autor, com base no Manual Técnico de Gemas, 2009. Fonte: O autor, 2016.

a) Ametista

Pertence à classe dos silicatos, sua cor varia do roxo azulado ao roxo puro e ao roxo avermelhado e os nomes utilizados pelo mercado são Pedra de bispo, Ametista Siberiana, Ametista, Ametrino e Ametista citrino. A Ametista é transparente, sua fluorescência é geralmente inerte, podendo apresentar fluorescência azul fraca sob luz ultravioleta e possui fratura conchoidal de brilho vítreo. Na Figura 19, pode-se observar a amostra de ametista.

Figura 19 - Ametista



Fonte: O autor, 2016.

b) Citrino

Pertence à classe dos silicatos, sua cor varia do amarelo a laranja ao laranja e do laranja ao laranja amarronzado, possui apenas um nome utilizado no mercado que é citrino, e pode ser chamado erroneamente de topázio da Espanha, topázio madeira, topázio citrino, quartzo topázio, topázio Bahia, topázio rio grande, topázio ouro, topázio de palmeira e citrino topázio. O citrino é transparente, possui fluorescência inerte e fratura conchoidal de brilho vítreo. Na Figura 20, pode-se observar a amostra de citrino.

Figura 20 - Citrino



Fonte: O autor, 2016.

c) Quartzo Azul

Pertence à classe dos silicatos, sua cor varia de azul esbranquiçado a azul profundo, composto por agregados de quartzo de granulação grossa. Sua cor, geralmente turva, é efeito da dispersão da luz incidente nas inclusões. Na Figura 21, pode-se observar a amostra de quarto azul.

Figura 21 – Quartzo azul



Fonte: O autor, 2016.

d) Quartzo Rosa

Pertence à classe dos silicatos, sua cor é o rosa, geralmente de tonalidades claras e possui apenas um nome utilizado no mercado que é o Quartzo Rosa. Sua transparência varia de semi transparente a translúcido. Sua fluorescência vai de inerte a fraco ao violáceo (UVC) e possui fratura de conchoidal a irregular ou granulada de brilho vítreo. Na Figura 22, pode-se observar a amostra de quartzo rosa.



Figura 22 - Quartzo rosa

Fonte: O autor, 2016.

e) Quartzo verde

Pertence à classe dos silicatos, sua cor varia do verde ao verde amarelado. Os nomes utilizados no mercado são: ametista esverdeada, quartzo verde e prasiolita. O quartzo verde é transparente, sua fluorescência é geralmente inerte e possui fratura de conchoidal a irregular ou granulada (em agregados) de brilho vítreo. Na Figura 23, pode-se observar a amostra de quartzo verde.

Figura 23 - Quartzo verde



Fonte: O autor, 2016.

f) Quartzo leitoso

Pertence à classe dos silicatos, sua cor é branco leitoso ou branco acinzentado, devido a presença de minúsculas inclusões fluidas, as quais dão ao quartzo um aspecto translúcido a opaco. Em alguns casos, amostras apresentam brilho gorduroso, e são sempre translúcidas. Na Figura 24, pode-se observar a amostra de quartzo leitoso.

Figura 24 - Quartzo leitoso



Fonte: O autor, 2016.

g) Quartzo incolor

Pertence à classe dos silicatos, incolor. Os nomes utilizados no mercado são: quartzo incolor, cristal-de-rocha e quartzo arco-íris, alguns nomes errôneos são: diamante herkimer, diamante do Arizona, diamante de Arkansas, diamante do Alaska. O quartzo incolor é transparente, de fluorescência inerte e sua fratura é conchoidal de brilho vítreo. Na Figura 25, pode-se observar a amostra de quartzo incolor.

Figura 25 - Quartzo incolor



Fonte: O autor, 2016.

O mineral Ônix pertence à classe dos silicatos e sua espécie é o quartzo criptocristalino.

Sua cor é composta de camadas retilíneas e paralelas de cores diferentes, ex: branco e preto, branco e marrom, etc. Sua transparência varia de semitransparente a opaco. O único nome utilizado comercialmente é o Ônix. Na Figura 26, pode-se observar a amostra de ônix.



Figura 26 - Ônix

Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 5, pode-se observar as principais características do ônix.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ÔNIX				
Espécie Mineral:	quartzo criptocristalino	Fórmula química :	SiO ₂	
Sistema de Cristalização:	hexagonal (trigonal)	Brilho:	de gorduroso a vítreo	
Peso específico:	2,60 (+ 0,10, - 0,05)	Dureza	6,5 - 7	
Fenômenos ópticos:	Não apresenta	Índices de refração:	1,535 - 1,539	
Caráter óptico:	AGG	Birrefringência:	Normalmente não detectável	
Fluorescência:	Geralmente inerte	Dispersão:	Não apresenta	
Fratura:	conchoidal, algumas vezes granulada de brilho fosco a ceráceo			
Clivagem:	Não apresenta			

Tabela 5 - Principais características do ônix

Nota: Elaborada pelo autor, com base no Manual Técnico de Gemas, 2009 Fonte: O autor, 2016. A calcita é um mineral pertencente à classe dos carbonatos, do grupo calcita. Possui quase todas as cores. Sua transparência varia de transparente a opaco. Os nomes utilizados no mercado são: espato da Islândia, mármore, mármore ônix e mármore. Possíveis nomes errôneos são: jade mexicana, alabastro oriental, ônix mexicano e ônix californiano. Na Figura 27, pode-se observar a amostra de calcita.





Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 6, pode-se observar as principais características da calcita.

Tabela 6 - Principais características da calcita

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA CALCITA				
Espécie Mineral:	calcita	Fórmula química :	CaCo ₃	
Sistema de Cristalização:	hexagonal (trigonal)	Brilho:	de vítreo a gorduroso	
Peso específico:	2,70 (± 0,05)	Dureza	3	
Fenômenos ópticos:	acatassolamento	Índices de refração:	1,486 - 1,658	
Caráter óptico:	uniaxial negativo, RD; AGG	Birrefringência:	0,172	
Fluorescência:	variável	Dispersão:	0,017	
Espectro de Absorção:	qualquer linha vista é causada por impurezas ou tingidura			
Clivagem:	perfeita em três direções; muitas vezes obscura em agregados			

Nota: Elaborada pelo autor, com base nos dados do Manual Técnico de Gemas, 2009. Fonte: O autor, 2016. A Jade (Nefrita) é um mineral pertencente à classe dos silicatos, de grupo anfibólio. Sua cor varia de verde claro a escuro, de amarelo a marrom, branco, cinza e negro frequentemente mosqueado. Os nomes utilizados no mercado são: jade, nefrita, pedra verde da Nova Zelândia e pedra rim, e nomes utilizados erroneamente: jade russo (verde espinafre).

Possui transparência de translúcido a opaco e seu espectro de absorção raramente apresenta qualquer linha de absorção; uma vaga linha pode ser vista em500 nm. Vaga linha no vermelho e o espectro pode raramente ser visto em verde de qualidade excepcional. Na Figura 28, pode-se observar a amostra de jade.

Figura 28 - Jade



Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 7, pode-se observar as principais características da jade.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA JADE (NEFRITA)				
actinolita-tremolita	Fórmula química :	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂		
monoclínico	Brilho:	de vítreo a gorduroso		
2,95 (+ 0,15, - 0,05)	Dureza	6 - 6,5		
não apresenta	Índices de refração:	1,606 - 1,632 (+ 0,009, - 0,006)		
AGG; RD	Birrefringência:	normalmente não detectável		
inerte	Dispersão:	não apresenta		
de estilhaçada a granular de brilho fosco				
não visível devido a estrutura agregada				
	PAIS CARACTERÍST actinolita-tremolita monoclínico 2,95 (+ 0,15, - 0,05) não apresenta AGG; RD inerte de estilhaçada a granular não visível devido a estr	PAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA JADIactinolita-tremolitaFórmula química :monoclínicoBrilho:2,95 (+ 0,15, - 0,05)Durezanão apresentaÍndices de refração:AGG; RDBirrefringência:inerteDispersão:de estilhaçada a granular de brilho fosconão visível devido a estrutura agregada		

Nota: Elaborada pelo autor, com base nos dados do Manual Técnico de Gemas, 2009. Fonte: O autor, 2016.

3.2 Sistemas Fonte-Detector

Para a análise das amostras foram utilizados dois sistemas portáteis de EDXRF (Energy dispersive X-rayfluorescence – Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia). O primeiro sistema consiste em uma montagem experimental da AMPTEK e o segundo em uma montagem experimental da ARTAX.

3.2.1 Sistema comercial Mini-XRF da Amptek

O sistema portátil constitui uma montagem experimental da AMPTEK, com um tubo de raios X, modelo MINI-X da Amptek, com ânodo de Au, de 40 KVe 1 mA (emissão contínua) e um espectrômetro 123. Na Figura 29 pode-se observar o esquema do sistema de XRF.

Figura 29 - O sistema XRF



Fonte: AMPTEK, 2006.

3.2.1.1 Espectrômetro

O X-123 é um sistema integrado compacto de detecção de raios x completo, pequeno e leve, de simples operação e baixa potência. O sistema inclui um detector e o processador de sinal digital DP5. Na Figura 30 pode-se observar o Mini-X com X-123SDD.



Fonte: AMPTEK, 2006.

Os raios X característicos captados pelo detector e processados são representados em forma de gráficos adquiridos através do software DppMCA utilizado neste trabalho. A interface do Programa está representada na Figura 31.



Figura 31- Interface DppMCA (aquisição de espectros de XRF)

Fonte: O autor, 2016.

Este programa é a ferramenta onde o usuário pode operar e controlar o detector, coletando os espectros de energia de acordo com os parâmetros definidos e associados com a aquisição de dados, como tempo de medida, amplificação do sinal, quantidade de canais, constante de tempo, polo zero, entre outros.

3.2.1.2 Tubo de raios X

O tubo de raios X compacto que compõe o sistema portátil é do modelo MINI-X da Amptek, representado na Figura 32.



Figura 32 - Mini-X Amptek (Tubo de Raios X)

Neste modelo, a fonte de tensão encontra-se acoplada ao tubo e o conjunto é

Fonte: AMPTEK, 2016.

controlado por uma interface de computador. Na Tabela 8 são apresentadas as características deste equipamento.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO TUBO DE RAIOS X			
Elemento	Característica		
Fabricante:	Amptek		
Modelo:	MINI - X		
Série:	MX15422		
Alvo:	Ouro (Au)		
Espessura do Alvo (µm):	$0,75\pm0,1$		
Tensão do Tubo (kV):	10 a 50		
Corrente do Tubo (µA):	5 - 200		
Potência Máxima (W):	4		
Janela:	Berílio (Be)		
Espessura da Janela (µm):	127		
Ponto Focal (mm):	≈ 2		
Nota: Elaborado pelo autor com base nos dados da AMPTEK, 2016.			

Tabela 8 - Principais características do tubo de raios X

Fonte: O autor, 2016.

A Interface Mini-X, Figura 33, é utilizada para operar e controlar o tubo de raios X, permitindo definir valores para a voltagem e corrente. O programa também apresenta a potência aplicada e a temperatura do tubo de raios X.

MP	Start Amptek, Mini-X				N	lini_)
	Mini-X Serial N	umber 00	001708		IV	
		٠				
et/Monitor High Voltage a	X-R/	AY ON				
		MIN	MAX	8	TOP	HV OFF
Set High Voltage	40	10	40	kV _		
and Current	10	1	200	uA 🌘		HVION
High Voltage Monitor	40.0kV	Ĩ.				
Current Monitor	10.0uA	1			C N	
		Board	290	Mini-X1		turne .
Wint-X		Temp.	100		~	_
Y		44°L	i*			
			910.0	8 10 15	20 25	30 35 40 45

Figura 33 - Interface do programa de controle do tubo de raios X.

Fonte: AMPTEK, 2016.

3.2.2 Sistema comercial portátil ARTAX200

O sistema é fabricado pela Bruker, composto por um gerador de alta tensão, um tubo de raios X de foco fino com **â**nodo de molibdênio refrigerado a ar, um painel de controle e detector. Possui uma limitação de detecção aos elementos de número atômico superiores ao magnésio (Mg) e inferiores ao urânio (U), ou seja, $12 \le Z \le 92$. Na Figura 34 pode-se observar o sistema ARTAX200.



Figura 34 - Sistema ARTAX200

Fonte: BRUKER, 2016.

O ARTAX200 também utiliza um detector do tipo XFlash 3001 do tipo SDD (Silicon Drift Detector) com uma janela de berílio de 8 μ m de espessura, uma área de 10 mm² e espessura de 450 μ m (região sensível de silício). Este tipo de detector é capaz de trabalhar com altas taxas de contagens com pouca distorção nos espectros e ótima resolução de energia (FWHM < 145 eV @ Mn-Ka, -20oC) . Na Tabela 9 pode-se observar as principais características do sistema ARTAX200.

AKIAA200	
Elemento	Característica
Fabricante:	Bruker
Tensão do Tubo (kV):	50
Corrente Máxima do Tubo (µA):	1000
Potência Máxima (W):	50
Janela:	Berílio (Be)
Espessura da Janela de Be (µm):	100
Tamanho focal (nominal)	$1,2 \ge 0,1 \text{ mm}^2$
Tubo de Raio X:	refrigerado a ar por convecção natural
Anodo do tubo:	Mo
Ângulo do anodo :	60 XFlash 3001 do tipo
Tipo do detector :	SDD
Resolução do detector (nominal) :	155 eV
Nota: Elaborado pelo autor, com base nos da	ados da Bruker, 2016.
Fonte: O autor, 2016.	

Tabela 9 - Principais características do sistema ARTAX200

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA ARTAX200

Os espectros das análises foram adquiridos e avaliados através do software SPECTRA. Na Figura 35 pode-se observar a interface SPECTRA.



Figura 35 - Interface SPECTRA (aquisição de espectros de XRF)

3.3 Preparação das Amostras

As amostras de gemas utilizadas na caracterização foram adquiridas na empresa LEGEP Mineração Ltda. Os minerais foram extraídos de minas localizadas em diferentes estados brasileiros.

Fonte: O Autor, 2016.

As gemas não foram submetidas a qualquer tratamento destrutivo de preparação de amostras ou expostas a substâncias estranhas. As análises foram realizadas em amostras brutas, pois o objetivo deste trabalho é avaliar a eficácia dos sistemas de análises não destrutivas de amostras em estudos gemológicos.

As amostras possuem tamanhos de aproximadamente 30 mm de comprimento e 40 mm de largura.

Os ensaios foram realizados no laboratório de raios X do IPRJ em Nova Friburgo com o sistema da Amptek e no laboratório de Fluorescência de Raios X no Instituto de Física Armando Dias Tavares na UERJ no Rio de Janeiro com o sistema ARTAX 200 da Bruker.

3.4 Condições Experimentais

Neste trabalho, para analisar cada amostra de gema, foi aplicado uma condição experimental, que objetiva a excitação dos elementos para a obtenção dos espectros utilizando uma tensão de 30 KeV, uma corrente de 40µA e o tempo de 600 segundos nos dois sistemas. Foram realizadas 3 medidas para cada amostra de gemas em cada sistema, sendo cada medida realizada em pontos diferentes, totalizando 60 análises, além das medidas para verificação da calibração do sistema.
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A partir das medidas de fluorescência de raios X, com a ajuda do software do sistema de tomada de dados DppMCA da Amptek e do Spectra do ARTAX200, foi possível obter os espectros para cada uma das amostras de gemas. A análise qualitativa dos espectros de raios X medidos permitiu a identificação dos elementos de cada amostra.

Visualmente algumas amostras se apresentam com uma boa homogeneidade em transparência e cor. Apenas a ametista e o citrino apresentam variação considerável de cor. As três análises realizadas em cada amostra em pontos diferentes não demonstrou grandes variações dos elementos principais.

A seguir, são exibidos os gráficos e discussões dos resultados das análises e o ponto ao qual foi realizada a medida.

4.1 Ametista

Os pontos medidos na amostra de citrino estão indicados na foto da Figura 36.

Figura 36 - Indicação dos pontos analisados na amostra de Ametista.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 37 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Cu e Au.



Figura 37 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Ametista, ponto 2- Amptek.

A figura 38 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Cu, Rb, Nb e Mo.



Figura 38 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Ametista,

Fonte: O autor, 2016.

A Tabela 10 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema da Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabe	Tabela 10 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Ametista – Amptek.			
	Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área		
	1	Si e Zn		
	2	Si, Ca, Cr, Fe e Cu		
	3	Si, Ca, Cr e Fe		

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de Ametista no sistema da Amptek foram: Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn e Au. Entre eles o Si, Ar, Ca, Cr, Fe e Au aparecem com maior regularidade. Entre estes o elemento Si foi encontrado em todos os pontos podendo ser elemento estrutural e dominante. A ametista é uma variedade do quartzo e pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO₂), por isso a predominância do elemento Si. O elemento Au apesar de aparecer em todos os pontos analisados, não faz parte da composição química da Ametista, e sim do tubo de ânodo de Au do sistema da Amptek, assim como o Ar, que apesar da presença do pico, também não faz parte da composição da ametista. O elemento Fe é um dos responsáveis pela origem da cor nas gemas, e pode-se observar a presença dele nos pontos2e 3 da amostra, cujos pontos apresentam maior intensidade de cor em relação ao ponto 1.

A Ametista é tida como a variedade púrpura a violeta do quartzo α (Trigonal, de baixa temperatura), cuja cor se desenvolve apenas na presença de íons de Fe. É uma das variedades de quartzo mais apreciada no mercado de gemas. A cor da ametista está associada a uma transferência de carga entre Fe³⁺ eO²⁻, o que leva a formação do íon (incomum) Fe⁴⁺ (oxidação Fe³⁺ \rightarrow Fe⁴⁺), íon este, que segundo Lehmann (1976), é o agente responsável pela cor da ametista.

A Tabela 11 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

> Tabela 11 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Ametista – Artax.

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, Zn e Ga
2	Si, Ca, Cr, Fe, Cu e Rb
3	Si,Ca, Cr, Fe e Sr

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de ametista no sistema Artax foram: Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Nb e Mo. Entre eles o Si, Ar, Ca, Fe, Cr e Nb aparecem com maior regularidade e o Si e Nb foram observados em todos os pontos. O elemento Mo apesar de aparecer em todos os pontos analisados, ele não faz parte da composição química da amostra, e sim do tubo de ânodo de Mo do sistema Artax, assim como o elemento Nb. O elemento Ar também foi detectado durante a análise, porem não pertence à amostra. Como nos espectros da Amptek, o elemento Fe também foi observado somente nos pontos 2 e 3 nos espectro do Artax, cujos pontos apresentaram maior intensidade de cor em relação ao ponto 1.

Entre os dois sistemas pode-se observar que os elementos Si, Ca, Cr, Fe e Zn mantiveram-se regular em todos os espectros analisados.

4.2 Calcita Laranja

Os pontos medidos na amostra de calcita laranja estão indicados na foto da Figura 39.

Figura 39 - Indicação dos pontos analisados na amostra de calcita laranja.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 40 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Ca, Mn, Fe, Zn e Au.

Figura 40 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de calcita laranja, ponto 2-Amptek.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 41 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Ar, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Nb e Mo.



A Tabela 12 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema da Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Ca, Fe e Zn
2	Si, Ca, Mn, Fe e Zn
3	Ca, Mn e Fe

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área	
calcita laranja – Amptek.		
adera 12 - Elementos medidos nos varios pontos da amostra d		

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de calcita laranja no sistema da Amptek foram: Si, Ar, Ca, Mn, Fe, Zn e Au. Entre eles o Ar, Ca, Mn, Fe, Zn e Au aparecem com maior regularidade. Entre estes alguns são encontrados em todos os pontos como é o caso do Ca e Fe podendo ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. A calcita laranja é um mineral pertencente à classe dos carbonatos, de grupo

calcita cuja fórmula química é CaCo₃, por isso a predominância do elemento Ca. O elemento Au apesar de aparecer em todos os pontos analisados, não faz parte da composição química da amostra, e sim do tubo de ânodo de Au do sistema da Amptek, assim como o Ar, que apesar da presença do pico, também não faz parte da composição da calcita. Todos os pontos analisados apresentam uma boa regularidade e intensidade de cor e o elemento Fe, um dos responsáveis pela origem da cor nas gemas foi observado em todos os pontos da amostra.

A Tabela 13 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 13 -	Elementos medidos nos vários pontos da amostra de
	calcita laranja – Artax.

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Ca, Fe, Zn e Sr
2	Ca, Mn, Fe, Zn, Rb e Sr
3	Ca, Mn, Fe, Ge, Br e Sr

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de calcita laranja no sistema Artax foram: Ar, Ca, Mn, Fe, Zn, Ge, Br, Rb, Sr, Nb e Mo. Entre eles o Ar, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr e Nb aparecem com maior regularidade e o Ar, Ca, Fe, Sr, Nb e Mo foram observados em todos os pontos. O elemento Mo apesar de aparecer em todos os pontos analisados ele não faz parte da composição química da calcita, e sim do tubo de ânodo de Mo do sistema Artax, assim como o Nb que. O elemento Ar, que apesar da presença do pico, também não faz parte da composição da calcita. Como nos espectros da Amptek, o elemento Fe também foi observado em todos os pontos nos espectro do Artax.

Entre os dois sistemas pode-se observar que os elementos Ca, Mn, Fe e Zn mantiveram-se regulares em todos os espectros analisados.

4.3 Citrino

Os pontos medidos na amostra de citrino estão indicados na foto da Figura 42.

Figura 42 - Indicação dos pontos analisados na amostra de Citrino.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 43 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Ca, Fe e Au.





A Figura 44 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Fe, Ga, Rb, Sr, Nb e Mo.



Figura 44 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Citrino, ponto 2 – Artax.

Fonte: O autor, 2016.

A Tabela 14 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema da Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 14 - E	lementos	medidos	nos	vários	pontos	da a	mostra	de
C	itrino – A	mptek						

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si e Ca
2	Si, Ca e Fe
3	Si, e Ca

Fonte: O autor, 2016

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de citrino no sistema da Amptek foram: Si, Ar, Ca, Fe e Au. Entre eles o Si, Ar, Ca e Au aparecem com maior regularidade que os outros. Entre estes, alguns são encontrados em todos os pontos como é o caso do Si, Ar, Ca e Au. Com exceção do elemento Au e Ar, o restante podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. O citrino é uma variedade do quartzo e pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO₂), por isso a predominância do elemento Si. O elemento Au apesar de aparecer em todos os pontos analisados, não faz parte da composição química do citrino, e sim do tubo de ânodo de Au do sistema Amptek, assim como o Ar, que apesar da presença do pico, também não faz parte da composição do citrino. O elemento Fe é um dos responsáveis pela origem da cor nas gemas, e pode-se observar a presença dele no ponto 2 da amostra, cujo ponto apresenta maior intensidade de cor em relação aos outros dois pontos.

A Tabela 15 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

100010 15	Citrino – Artax.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, Ga, Ge e Sr
2	Si, Fe, Ga, Rb e Sr
3	Si, Ge e Rb

Tabela 15 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de citrino no ponto 2 do sistema Artax foram: Si, Ar, Fe, Ga, Ge, Rb, Sr, Nb e Mo. Entre eles o Si, Ar, Ga, Ge, Rb, Sr, Nb e Mo aparecem com maior regularidade e entre eles, o Si, Ar, Nb e Mo foram observados em todos os pontos. O elemento Mo apesar de aparecer em todos os pontos analisados, não faz parte da composição química do citrino, e sim do tubo de ânodo de Mo do sistema Artax, assim como o Nb. O elemento Ar, que apesar da presença do pico, também não faz parte da composição do citrino. Como nos espectros da Amptek, o elemento Fe também foi observado somente no ponto 2 nos espectros do sistema Artax, cujo ponto apresenta maior intensidade de cor em relação aos outros dois pontos.

Entre os dois sistemas, pode-se observar que os elementos Si e Fe mantiveram-se regulares em todos os espectros analisados.

4.4 Quartzo Azul

Os pontos medidos na amostra de quartzo azul estão indicados na foto da Figura 45.

Figura 45 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo azul.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 46 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, K, Ti, Mn, Fe, Zn e Au.

Figura 46 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo azul, ponto 2 - Amptek.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 47 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, K, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr, Nb e Mo.



Figura 47 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo azul,

A Tabela 16 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema da Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 16 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo azul – Amptek.		
Sequência dos elementos Ordem crescente de área		
Si, K, Mn, Fe e Zn		
Si, K, Ti, Mn, Fe e Zn		
Si, K, Ti, Mn, Fe e Zn		

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo azul no ponto 2 do sistema da Amptek foram: Si, Ar, k, Mn, Fe, Zn e Au. Entre eles o Si, Ar, K, Mn, Fe, Zn, Au, Rb e Sr são encontrados em todos os pontos. O quartzo azul é uma variedade do quartzo e pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO₂). O elemento Au faz parte do tubo de ânodo do sistema da amptek e o Ar que foi detectado durante a análise, mas também não faz parte da composição do elemento. Dentre todos os elementos, o único que diferencia entre os pontos é o Ti, que foi encontrado nos pontos2 e 3, com ausência no ponto 1. Pode-se observar que o ponto 1 é o único que não apresenta coloração azulada.

A Tabela 17 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 17 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo azul – Artax.		
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área	
1	Si, K, Mn, Fe, Zn, Ge, Rb e Sr	
2	Si, K, Ti, Mn, Fe, Zn e Sr	
3	Si, K, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga e Sr	

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo azul no sistema Artax foram: Si, Ar, K, Mn, Ti, Fe, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Nb e Mo. Entre eles o Si, Ar, K, Mn, Fe, Zn, Sr, Nb e Mo podem ser observados em todos os pontos. O elemento Mo, Nb e Ar como já mencionado em outras amostras, não fazem parte da composição química do quartzo azul. Como nos espectros da Amptek, o elemento Ti não foi observado no ponto 1 nos espectros do sistema Artax, cujo ponto não apresenta coloração azulada como nos outros dois pontos.

Entre os dois sistemas os elementos Si, K, Ti, Mn, Fe e Zn mantiveram-se regulares em todos os espectros analisados.

4.5 Quartzo Rosa

Os pontos medidos na amostra de quartzo rosa estão indicados na foto da Figura 48.

Figura 48 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo rosa.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 49 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Fe, Cu, Au e Rb.



Figura 49 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo rosa, ponto 2- Amptek.

Fonte: O autor, 2016.

A Figura 50 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Fe, Cu, Ge, Rb, Sr, Nb e Mo.



Figura 50 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo rosa, ponto 2- Artax.

A Tabela 18 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema da Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 18 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo rosa – Amptek.		
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área	
1	Si, Fe e Cu	
2	Si, Fe e Cu	
3	Si e Fe	

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo rosa no sistema da Amptek foram: Si, Ar, Fe, Cu e Au. Entre eles, o Si, Ar, Fe e Au são encontrados em todos os pontos, com exceção do Au, que pertence ao ânodo do sistema e o Ar, os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. O quartzo rosa é uma variedade do quartzo e pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO₂), por isso a predominância do elemento Si. O elemento Fe é um dos responsáveis pela origem da cor nas gemas, e pode-se observar a presença dele em todos os pontos

analisados da amostra. A amostra não apresenta grande variação em sua coloração, variando apenas e elemento Cu presente nos pontos 1 e 2 e ausente no ponto 3.

A Tabela 19 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

 Tabela 19 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo rosa – Artax.

 Ponto
 Sequência dos elementos Ordem crescente de área

 1
 Si, Ge, Br e Rb

 2
 Si, Fe, Cu, Ge, Rb e Sr

 3
 Si, Fe, Ge e Sr

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo rosa no sistema Artax foram: Si, Ar, Fe, Cu, Ge, Rb, Sr, Nb e Mo. Entre eles o Si, Ar, Ge, Nb e Mo podem ser observados em todos os pontos, com exceção dos elementos Mo, Nb e Ar como já mencionado em outras amostras, por não fazerem parte da amostra. Os outros elementos podem ser considerados elementos dominantes da amostra. Nestas análises do quartzo rosa, pode-se observar uma variação de elementos entre os dois sistemas, mesmo a amostra apresentando muito pouca variação de cor. O elemento Si se manteve regular, enquanto que os outros variaram.

4.6 Quartzo Verde

Os pontos medidos na amostra de quartzo verde estão indicados na foto da Figura 51.

Figura 51 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo verde.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 52 apresenta o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Zn e Au.



Figura 52 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo verde, ponto 2- Amptek

Fonte: O autor, 2016.

A Figura 53 apresenta o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax.

Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Zn, Ge, Nb e Mo.



Figura 53 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo verde,

A Tabela 20 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema da Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, K, Ca, Cr, Fe e Co
2	Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co e Zn
3	Si, Ca, Cr, Fe, Co e Zn

Tabela 20 - Elementos medidos	nos vários pontos
da amostra de quartze	o verde – Amptek.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo verde no sistema da Amptek foram: Si, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Zn e Au. Entre eles o Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Co e Au são encontrados em todos os pontos. Com exceção do Ar que não faz parte da composição da amostra e do Au, que pertence ao ânodo do sistema, os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. O quartzo verde é

Fonte: O autor, 2016.

Fonte: O autor, 2016.

uma variedade do quartzo e pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO_2) , por isso a predominância do elemento Si. O elemento Fe é um dos responsáveis pela origem da cor nas gemas, e pode-se observar a presença dele em todos os pontos analisados da amostra. A amostra não apresenta grande variação em sua coloração, variando apenas os elementos Ti, presente no ponto 2 e o elemento k, ausente no ponto 3.

A Tabela 21 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 21 ·	 Elementos medidos nos vários pontos da amostra de quartzo verde – Artax.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, K, Ca, Cr, Fe, Co e Zn
2	Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Zn e Ge
3	Si, Ca, Cr, Fe, Co, Zn, As e Sr

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo verde no sistema Artax foram: Si, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Zn, Ge, As, Rb, Sr, Nb e Mo. Entre eles o Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Co, Nb e Mo podem ser observados em todos os pontos. Com exceção do elemento Ar, Mo e Nb como já mencionado em outras amostras, por não fazerem parte da composição da amostra, os outros elementos podem ser considerados elementos dominantes da amostra. Nestas análises do quartzo verde pode-se observar uma variação de elementos entre os dois sistemas, o sistema Artax detectou maior quantidade de elementos, porém os principais elementos Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe e Co estão presentes nas duas análises de forma regular e Zn nos pontos 2 e 3.

4.7 Quartzo leitoso

Os pontos medidos na amostra de quartzo leitoso estão indicados na foto da Figura 54.

Figura 54 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo verde.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 55 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, P, Ar, Ca, Ti, Fe, Co e Au.





Fonte: O autor, 2016.

A Figura 56 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Nb e Mo.



Figura 56 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo leitoso,

A Tabela 22 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 22 - I	Elementos medidos nos vários pontos da amostra de juartzo leitoso – Amptek.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, P, Ca, Ti, Fe e Co
2	Si, P, Ca, Ti, Fe e Co
3	Si, P, Ca, Ti, Fe e Co

qu	artzo leitoso – Amptek.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo leitoso no sistema da Amptek foram: Si, P, Ar, Ca, Ti, Fe, Co e Au. Todos os elementos foram observados em todos os pontos. Com exceção do Au, que pertence ao ânodo do sistema, e do Ar que não pertence à amostra, os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. O quartzo leitoso é uma variedade do quartzo e

Fonte: O autor, 2016.

pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO₂), por isso a predominância do elemento Si. O elemento Fe é um dos responsáveis pela origem da cor nas gemas, e pode-se observar a presença dele em todos os pontos analisados da amostra. A amostra não apresenta grande variação em sua coloração.

A Tabela 23 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 23 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra de

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, Ca, Cr, Fe, Ni e Ga
2	Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe e Co
3	Si, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Ga e Rb

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo leitoso no sistema Artax foram: Si, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Nb e Mo. Entre eles o Si, Ar, Ca, Cr, Fe, Nb e Mo podem ser observados em todos os pontos. Com exceção dos elementos Ar, Mo e Nb, como já mencionado em outras amostras, por não fazerem parte da composição da amostra, os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. Os três pontos estão se diferenciando nos elementos K, Ti, Co, Ni, Ga e Rb que aparecem em uns pontos e outros não. Nestas análises do quartzo leitoso pode-se observar uma variação de elementos entre os dois sistemas. O sistema Artax detectou maior quantidade de elementos, porém os elementos Si, Ca e Fe estão presentes nas duas análises de forma regular.

Fonte: O autor, 2016.

4.8 Quartzo incolor

Os pontos medidos na amostra de quartzo incolor estão indicados na foto da Figura 57.

Figura 57 - Indicação dos pontos analisados na amostra de quartzo incolor.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 58 apresenta o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, P, Ar, Co e Au.





Fonte: O autor, 2016.

A Figura 59 apresenta o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Co, Zn, As, Zr, Nb e Mo.



Figura 59 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de quartzo incolor, ponto 2- Artax.

A Tabela 24 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 24 - E	lementos medidos nos vários pontos da amostra de uartzo incolor – Amptek.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, P e Co
2	Si, P e Co
3	Si, P e Co
	2016

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo incolor no sistema da Amptek foram: Si, P, Ar, Co e Au. Todos os elementos foram observados em todos os pontos. Com exceção do Ar que não pertence à amostra e do Au, que pertence ao ânodo do sistema, os outros elementos podem ser considerados elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. O quartzo incolor é uma variedade do quartzo e pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO₂), por isso a predominância do elemento Si. A amostra não apresenta grande variação em sua coloração.

A Tabelas 25 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, Co, Zn, As e Zr
2	Si, Co, Zn, As e Zr
3	Si, Co e As

Tabela 25 - Elementos medidos nos	s vários pontos da amostra de
quartzo incolor – Artax	Κ.

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de quartzo incolor no sistema Artax foram: Si, Ar, Co, Zn, As, Zr, Nb e Mo. Entre eles o Si, Ar, Co, As, Nb e Mo podem ser observados em todos os pontos. Com exceção dos elementos Ar, Mo e Nb, como já mencionado em outras amostras, por não fazerem parte da composição da amostra, os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. Os pontos 1 e 2 estão se diferenciando do ponto 3 nos elementos Zn e Zr presentes nos dois primeiros pontos e ausente no terceiro. Nestas análises de quartzo incolor pode-se observar uma variação de elementos entre os dois sistemas. O sistema Artax detectou maior quantidade de elementos, porém os elementos Si e Co estão presentes nas duas análises. O sistema Amptek detectou o elemento P, que não foi visto no sistema Artax.

Fonte: O autor, 2016.

Os pontos medidos na amostra de ônix estão indicados na foto da Figura 60.

Figura 60 - Indicação dos pontos analisados na amostra de ônix.





Figura 61 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de ônix, ponto 2- Amptek.

Fonte: O autor, 2016.

A Figura 62 apresenta o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr, Nb e Mo.



Figura 62 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de ônix,

Fonte: O autor, 2016. A Tabela 26 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema

Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 26 - Elementos medidos nos vários pontos da amostra

de ônix - Amptek.

Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si,K, Ca, Ti e Fe
2	Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe
3	Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de ônix no sistema da Amptek foram: Si, Ar, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Au. Os elementos Si, Ar, K, Ca, Ti, Fe e Au foram observados em todos os pontos. Com exceção do Ar que não faz parte da composição da amostra e do Au, que pertence ao ânodo do sistema, os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. Somente o elemento Mn variou, observado no ponto 2 e 3 e ausente no ponto 1. O ônix é uma variedade do quartzo e pertence à classe dos silicatos, cuja fórmula é a do dióxido de silício (SiO₂), por isso a predominância do elemento Si. A amostra não apresenta grande variação em sua coloração. A Tabela 27 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 27-	- Elementos medidos nos vários pontos da amostra de ônix – Artax.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, K Ca, Ti, Fe e Sr
2	Si, K Ca, Ti, Mn, Fe, Sr e Zr
3	Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr e Zr

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de ônix no sistema Artax foram: Si, Ar, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr, Nb e Mo. Entre eles o Si, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Nb e Mo podem ser observados em todos os pontos. Com exceção do elemento Ar, Mo e Nb como já mencionado em outras amostras, por não fazerem parte da composição da amostra, os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. Entre os dois sistemas, os elementos Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe foram observados nos mesmos pontos de forma regular.

4.10 **Jade**

Os pontos medidos na amostra de Jade estão indicados na foto da Figura 63.

Figura 63 - Indicação dos pontos analisados na amostra de Jade.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 64 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema da Amptek.

Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Ca, Mn, Fe, Cu e Au.



Figura 64 - Espectro de fluorescencia de raios X da amostra de Jade, ponto 2- Amptek.

A Figura 65 representa o espectro obtido através do EDXRF no sistema Artax. Analisando o espectro no ponto 2 foi possível a identificação dos seguintes elementos: Si, Ar, Ca, Mn, Fe, Cu, Nb e Mo.



Figura 65 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra da Jade, ponto 2- Artax.

Fonte: O autor, 2016.

Fonte: O autor, 2016.

A Tabela 28 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Amptek em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 28 -	Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Jade – Amptek.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, Ca, Mn, Fe e Cu
2	Si, Ca, Mn, Fe e Cu
3	Si, Ca, Mn, Fe eCu

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de Jade no sistema da Amptek foram: Si, Ar, Ca, Mn, Fe, Cu e Au. Todos os elementos foram observados em todos os pontos. Com exceção do Ar, que não faz parte da composição da amostra e do Au, que pertence ao ânodo do sistema. Os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. A Jade é um mineral pertencente à classe dos silicatos e possui a fórmula Ca₂(Mg,Fe)₅Si₈O₂₂(OH)₂. A amostra não apresenta grande variação em sua coloração.

A Tabela 29 apresenta os elementos observados em cada região medida, no sistema Artax em ordem crescente de intensidade de raios X característicos.

Tabela 29 -	Elementos medidos nos vários pontos da amostra de Jade – Artax.
Ponto	Sequência dos elementos Ordem crescente de área
1	Si, Ca, Mn, Fe e Cu
2	Si, Ca, Mn, Fe e Cu
3	Si, Ca, Mn, Fe e Cu

Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar que os elementos encontrados na amostra de ônix no sistema Artax foram: Si, Ar, Ca, Mn, Fe, Cu, Nb e Mo. Todos os elementos foram observados em todos os pontos. Com exceção do elemento Ar, Mo e Nb como já mencionado em outras amostras, por não fazer parte da composição da amostra. Os outros elementos podem ser elementos estruturais e dominantes ou impurezas importantes. Entre os dois sistemas todos os elementos foram observados em todos os pontos.

Foram analisados detalhadamente os elementos químicos encontrados em cada amostra e comparados entre os dois sistemas a partir das medidas de fluorescência de raios X. uma melhor apresentação dos resultados foram elaboradas três tabelas para cada ponto analisado.

Na Tabela 30, é apresentado os elementos encontrados no ponto 1 de todas as amostras nos dois sistemas.

Tabela 30 – Elementos medidos no ponto 1 das amostras – Amptek e Artax.

					Con	iposi	ção (Quími	ca- P	onto	1									
Ametista	Amptek	Si											Zn							
	Artax	Si											Zn	Ga						
Calcita Laranja	Amptek				Ca				Fe				Zn							
	Artax				Ca				Fe				Zn						Sr	
Citrino	Amptek	Si			Ca															
	Artax	Si												Ga	Ge				Sr	
Quartzo Azul	Amptek	Si		K				Mn	Fe				Zn							
	Artax	Si		K				Mn	Fe				Zn		Ge			Rb	Sr	
Quartzo Rosa	Amptek	Si							Fe			Cu								
	Artax	Si													Ge		Br	Rb		
Ouartzo Verde	Amptek	Si		K	Ca		Cr		Fe	Co										
	Artax	Si		Κ	Ca		Cr		Fe	Co			Zn							
Quartzo Leitoso	Amptek	Si	Р		Ca	Ti			Fe	Co										
	Artax	Si			Ca		Cr		Fe		Ni			Ga						
Ouartzo Incolor	Amptek	Si	Р							Co										
	Artax	Si								Co			Zn			As				Zr
Onix	Amptek	Si		K	Ca	Ti			Fe											
	Artax	Si		K	Ca	Ti			Fe										Sr	
Jade	Amptek	Si			Ca			Mn	Fe			Cu								
	Artax	Si			Ca			Mn	Fe			Cu								

Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 31, é apresentado os elementos encontrados no ponto 2 de todas as amostras nos dois sistemas.

					Comp	oosiç	ão Q	uímica	ı- Por	nto 2								
Ametista	Amptek	Si			Ca		Cr		Fe		Cu							
	Artax	Si			Ca		Cr		Fe		Cu					Rb		
Calcita Laranja	Amptek	si			Ca			Mn	Fe			Zn						
	Artax				Ca			Mn	Fe			Zn				Rb	Sr	
Citrino	Amptek	Si			Ca				Fe									
	Artax	Si							Fe				Ga			Rb	Sr	
Quartzo Azul	Amptek	Si		K		Ti		Mn	Fe			Zn						
	Artax	Si		K		Ti		Mn	Fe			Zn					Sr	
Quartzo Rosa	Amptek	Si							Fe		Cu							
	Artax	Si							Fe					Ge		Rb	Sr	
Ouartzo Verde	Amptek	Si		K	Ca	Ti	Cr		Fe	Co		Zn						
	Artax	Si		k	Ca	Ti	Cr		Fe	Co		Zn		Ge				
Quartzo Leitoso	Amptek	Si	Р		Ca	Ti			Fe	Co								
	Artax	Si		K	Ca	Ti	Cr		Fe	Co								
Ouartzo Incolor	Amptek	Si	Р							Co								
	Artax	Si								Co		Zn			As			Zr
Onix	Amptek	Si		K	Ca	Ti		Mn	Fe									
	Artax	Si		K	Ca	Ti		Mn	Fe								Sr	Zr
Jade	Amptek	Si			Ca			Mn	Fe		Cu							
Jude	Artax	Si			Ca			Mn	Fe		Cu							

Tabela 31 - Elementos medidos no ponto 2 das amostras – Amptek e Artax.

Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 32, é apresentado os elementos encontrados no ponto 2 de todas as amostras nos dois sistemas.

					Comj	posiç	ão Q	uímic	a - Po	onto 3										
Ametista	Amptek	Si			Ca		Cr		Fe											
	Artax	Si			Ca		Cr		Fe									Sr		
Calcita Laranja	Amptek				Ca			Mn	Fe											
	Artax				Ca			Mn	Fe					Ge		Br		Sr		
Citrino	Amptek	Si			Ca															
	Artax	Si							Fe					Ge			Rb			
Quartzo Azul	Amptek	Si		K		Ti		Mn	Fe				Zn							
	Artax	Si		K		Ti		Mn	Fe				Zn		Ga			Sr		
Quartzo Rosa	Amptek	Si							Fe											
	Artax	Si							Fe					Ge				Sr		
Ouartzo Verde	Amptek	Si			Ca		Cr		Fe	Co			Zn							
	Artax	Si			Ca		Cr		Fe	Co			Zn		As			Sr		
Quartzo Leitoso	Amptek	Si	Р		Ca	Ti			Fe	Co										
	Artax	Si			Ca		Cr		Fe	Co	Ni				Ga		Rb			
Quartzo Incolor	Amptek	Si	Р							Co										
	Artax	Si								Co					As					
Onix	Amptek	Si		Κ	Ca	Ti		Mn	Fe											
	Artax	Si		Κ	Ca	Ti		Mn	Fe									Sr	Zr	
Jade	Amptek	Si			Ca			Mn	Fe			Cu								
Jude	Artax	Si			Ca			Mn	Fe			Cu								

Tabela 32 - Elementos medidos no ponto 3 das amostras – Amptek e Artax.

Fonte: O autor, 2016.

Dentre as amostras, embora grande parte sejam normalmente formadas por SiO_2,Al_2O_3 e Fe₂O₃ como é o caso do quartzo, por CaCo₃ formadores da calcita, e por Ca₂(Mg,Fe)₅Si₈O₂₂(OH)₂ formadores da jade, possuem quantidades de outros elementos secundários em sua estrutura principal. Pode-se observar que os elementos Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe aparecem com uma maior frequência que os outros. Entre estes, com exceção da calcita laranja, o elemento Si foi encontrado em todas as outras amostras. Outros elementos como P, Ni, Cu e Zn aparecem com menos frequência em algumas amostras. Alguns elementos como Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr e Zr apareceram somente no sistema Artax.

Os elementos Au, Mo e Nb apesar de apresentarem regularidade e terem sido detectados na fluorescência, não fazem parte da composição química das amostras e sim do equipamento da Amptek e Artax como é o caso do tubo de Raios X que possui ânodo de Au no Amptek e Mo no Artax. A presença do Nb nas analises do equipamento Artax está

relacionado também com o ânodo de Mo. Foi observado também a presença do pico do Ar durante a análise, por não ser uma região evacuada.

Alguns elementos químicos que foram encontrados com menos intensidade e regularidade, podem ser elementos contaminantes e impurezas que se fixaram nas amostras, por alguns motivos como: não terem sido submetidas a nenhum processo de limpeza e tratamento antes da análise ou por terem penetrado em sua estrutura devida a presença de fraturas em sua superfície, porém, se não houvesse impurezas as gemas seriam completamente incolores. Outro motivo que se pode destacar é que as impurezas podem ter se abrigado em espaços vazios na estrutura durante o processo de cristalização.

Alguns metais de transição presentes nas amostras como o Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu são um dos responsáveis pela origem da cor das gemas, podendo ser encontrados em maior quantidade como constituinte principal e em pequenas quantidades como impurezas. Como exemplo, temos o Fe que quando bivalente geralmente produz cores verdes em minerais e quando trivalente cores azuis.

A deficiência em Al³⁺também resulta na substituição e incorporação de íons mono e bivalentes (GAINES *et al*, 1997).

Os elementos Al e Fe são impurezas importantes e frequentemente encontradas na rede cristalina do quartzo natural, porém não foi possível observar o elemento Al, pois neste caso demandaria a realização de novas análises para verificação de possível detecção deste elemento com uma maior intensidade no espectrômetro, visto que o mesmo possui baixa eficiência para raios X de baixa energia, pois é empregado na detecção de raios X Kα emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios X L dos elementos pesados e não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13.

O limite de detecção para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações bem conhecidas em energia dispersiva, como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Be e pelo ar entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores tem obtidos limites de detecção de 10 ng para O e 0,8 ng para Mg.

CONCLUSÃO

Além da composição característica das amostras de gemas, formada principalmente de SiO_2 , $CaCo_3e$ $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}$ (OH)₂, a técnica de EDX possibilitou a identificação de outros elementos químicos presentes em pequena quantidade, como P, Ni, Cu e Zn.

A fluorescência de raios X mostra-se como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, oferecendo amplas vantagens como a possibilidade de análises de modo simultâneo com baixo custo e de rápido modo e por ser não destrutiva e instrumental.

Foram realizadas análises qualitativas no sistema ARTAX 200 e Amptek em amostras de gemas com o objetivo de comparar e comprovar a eficácia desses sistemas em análises gemológicas. Os sistemas ARTAX200 e Amptek se mostraram eficientes para análises de amostras gemológicas, demonstrando vantagens em permitir uma rápida avaliação qualitativa dos constituintes da matriz, visto que os principais elementos constituintes das amostras foram observados nos dois sistemas.

A análise qualitativa realizada nos dois sistemas foi satisfatória e demonstraram eficiência, podendo ser utilizada como auxilio num processo com o intuito de identificar de forma rápida os elementos presentes em determinada amostra para posterior estudo detalhado. A principal conclusão a respeito desta técnica é a possibilidade de se obter a distribuição superficial dos elementos, sem a necessidade de vácuo.

Para a obtenção de uma melhor precisão dos resultados, recomenda-se a trituração por esmagamento das amostras para a obtenção de pó, uma posterior pulverização, e preparação de pastilhas prensadas, para assim, a realização de uma análise quantitativa que requer a disponibilidade de padrões de calibração que se aproximem da composição e características físicas das amostras, ou métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos interelementares. Essa análise será realizada como continuidade do presente trabalho, este, todavia é um trabalho inicial, e um estudo de caráter quantitativo deverá ser realizado na sequência para a correta avaliação das possibilidades da técnica e dos sistemas.

• Proposta para trabalhos futuros

 Realizar um estudo mais detalhado, com a utilização de um número maior de amostras de gemas, empregando a técnica de análise quantitativa, assim, poderá confirmar a concentração de algumas impurezas que foi identificado neste trabalho e definir os elementos constituintes das amostras.

o Proceder ao estudo da composição das gemas, realizando um estudo de sua aplicação como alternativa ao calcário comum usado na aplicação da calagem e realizar avaliações nas modificações químicas em vários parâmetros do solo como a acidez provocada pela elevação do pH, visto que alguns elementos são considerados micronutrientes essenciais e benéficos ao solo para o plantio, como no caso do zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), boro (B), cloro (Cl), sódio (Na), cobalto (Co), silício (Si) e o níquel (Ni).
REFERÊNCIAS

AIZU, K. Second-order ferroic state shifts. Journal Physical Society of Japan, vol. 34, n. 1, p. 121-128. 1973.

AMPTEK. DPPMCA Display and Acquisition Software. Disponível em: < http://amptek.com/products.html>. Acesso em: 30 fev. 2016.

ANUÁRIO MINERAL - Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral. Acesso em: 15 jun 2016.

ARAMBURU, X. O. BISBAL, J. J. <u>Radiaciones Ionizantes</u>: Utilización y Riesgos. Barcelona: Edicions UPC, 1994. v.1, 459 p.

ARAUJO, L. A. <u>O Brasil de Ferro e Aço</u>. Editora Arte e Ciência, 2005.

ANJOS, M. J. <u>Análise de Solos Agrícolas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em</u> <u>Energia.</u> 2000. 150 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2000.

AZÁROFF V.L. Elements of X ray Crystallography. McGraw-Hill, 1968.

BANUELOS, G. S.; AJWA, H. A. Trace Elements in Soils and Plants: An Overview. Journal of Environmental Science and Health, v. A34, p. 951-974, 1999.

BATISTA, A. C. <u>Caracterização química e estrutural de quartzos</u>. Universidade federal de mato grosso instituto de ciências exatas e da terra – ICET, Cuiabá, 2008.

BERTIN, E. P. <u>Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis</u>. Londres: Plenum Press, 1975. 1079 p.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. <u>Introdução à difração de raios X em cristais</u>. Fortaleza. Universidade Federal do Ceará, 2000. 20 p. Apostila de curso.

BRAGA, R. Quartzo cultivado, aspectos da tecnologia, aplicações e economia. <u>Mineração e</u> <u>Metalurgia</u>, 50(479), p.60-63, 1986.

BRANCO, P. de M. <u>Dicionário de Mineralogia e Gemologia</u>. São Paulo, Oficina de Textos, 2008. 608 p. il.

BRICE, J. C. Crystals for quartz resonators. <u>Reviews of Modern Physics</u>, v. 57, n.1, p. 105-146, 1985.

BUHRKE V. E.; JENKINS R.; SMITH D. K. <u>Preparation of specimes for x-ray fluorescence</u> and x-ray diffraction analysis. Editora WILEY-VCH. 1998.

CALVO, B. <u>As rochas e os minerais industriais como elemento de desenvolvimento</u> <u>sustentável.</u> Série Rochas e Minerais Industriais, n.3, CETEM, 2001. 37p. CETEM, Mineraldata. Disponível em http://www.cetem.gov.br>. Acesso em 10 mai 2016.

CPRM, Serviço Geológico do Brasil. <u>Como identificar minerais</u>. Disponível em<http://www.cprm.gov.br>. Acesso em: 20 mai 2017.

CORNEJO, C.; BARTORELLI, A. <u>Minerais e Pedras Preciosas do Brasil</u>. Solaris: São Paulo, 2010. 704 p. il.

CORREIA, M. <u>Variedades Gemológicas de Quartzo na Bahia, Geologia, Mineralogia, Causas de Cor, e Técnicas de Tratamento</u>. USP, São Paulo, 2010.

CORTEZÃO, S.U., <u>Caracterização de Cristais Naturais de Ametistas Brasileiras</u>, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo -USP, São Paulo, 2001.

COSTA, J. S. M. <u>Memoria sobre a necessidade de abolir a escravidão africana no Brasil</u>. Coimbra, Imprensa da Universidade, 1821.

CULLITY B.D. <u>Elements of X Ray Diffraction</u>. London: Addison-Wesley Pub. Company, 1978.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. <u>Elements of X-Ray Diffraction</u>, 3 ed, Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. <u>Manual de Mineralogia</u>, Revisto por Cornelius S. Hurlbert Júnior, Tradução de Rui Ribeiro Franco, 1^a ed. 5^a rev. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1969. p. 528-530.

DINIZ FILHO, L.C.; ARCOVERDE, W.L. <u>Quartzo (Cristal)</u>, Sumário Mineral, Brasília, DNMPM/2000.

EISBERG, R.; RESNICK, R. <u>Física Quântica</u>: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1986. 928 p.

FAUSTO, B. <u>História do Brasil</u>. História do Brasil cobre um período de mais de500 anos, desde as raízes da colonização portuguesa até nossos dias. São Paulo, Editora Edusp, 1996.

FAVACHO-SILVA, M.D. <u>Variedades gemológicas de quartzo em Minas Gerais</u>: geologia, mineralogia, causas da cor, técnicas de tratamento e aspectos mercadológicos. Dissertação (Mestrado) - Inst. de Geociências, Univ. Fed. de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2000.

FAVACHO-SILVA, M.D; CASTAÑEDA, C.; LICCARDO, A. <u>Gemas de Minas Gerais</u>, B.H. Sociedade Brasileira de Geologia Núcleo Minas Gerais, Cap. 10,Principais Tratamentos em Gemas, 2001.

FRANCO, R.R. <u>Sobre os depósitos de quartzo do Brasil</u>, Associação Brasileira de Gemologia, 2(7), L5-20, 1957.

FREITAS, L. R.; VALADÃO, J. T. R.; NOGUEIRA, J.M.; VASCONCELLOS, J. A.; BITTENCOURT, J. C. Produção de pó de quartzo de alta pureza a partir de lascas de quartzo. In: XVII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA E I SEMINÁRIO DE QUÍMICA DE COLÓIDES APLICADA À TECNOLOGIA AMBIENTAL. <u>Anais...</u>, Águas de S.Pedro-SP, agosto/1998. p.53-63.

FRONDEL, C. <u>The system of mineralogy of J. D. Dana & E. S. Dana</u>. Yale University, 1837-1892 .7 ed. New York: John Wiley & Sons, 1962.

GIACOVAZZO C.; MONACO H.L.; SCORDARI F. <u>Fundamentals of Crystallography</u>. New York: Oxford University Press, 1994.

GONÇALVES, M. de M. Cromo. Sumário Mineral, DNPM, 2004.

GOTZE, J.; PLOTZE, M.; GRAUPNER, T.; HALLBAUER, D.K.; BRAY, C.J. Trace elements incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodo luminescence, capillary ion analysis and gas chromatography. <u>Geochimica et Cosmo chimica Acta</u>, v. 68, n° 18, p. 3741-3759, 2004.

GUZZO, P.L. <u>Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados</u> <u>ao Al e OH no quartzo natural</u>. 1992. Dissertação(Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1992.

IBGM. <u>Política e ações para a cadeia produtiva de gemas e joias</u>. Hécliton Santini Henriques, Marcelo Monteiro Soares (coords.). Brasília : Brisa, 2005.

IBGM/DNPM. <u>Manual Técnico de Gemas</u> .4. ed. rev. e atual. Consultoria, supervisão e revisão técnica desta edição, Jane L. N. da Gama. Brasília, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS E METAIS PRECIOSOS (IBGM). Manual Técnico de

Gemas. 4 ed. rev. e atual. Brasília, 2009.

IWASAKI, H.; IWASAKI, F., OLIVEIRA, V.A.R.; HUMMEL, D.C.A.; PASQUALI,M.A.; GUZZO, P.L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C.K. Impurity Contents Characterization of Brazilian Quartz Lascas. Japanese Journal of Applied Physics, v. 30, n° 7, p. 1489-1495, 1991.

JENKINS, R. et al. <u>Quantitative X-ray Spectro-metry</u> Nova Iorque: Marcel Dekker, 1981, 588 pag.

JENKINS R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. Wiley Interscience. 1999.

LARA R.J.. <u>Fundamentos de Cristalografia Física</u>. Departamento de Física. Universidad National de Colômbia. The General Secretary of the Organization of American States, Washington, D.C.. 1986.

LAURIAN, A. <u>Naming minerals na gems</u>: Between specialized terminology and common vocabulary.Vol6, Calidoscópio. 2008.

LICCARDO, A. <u>Geografia das Pedras Preciosas no Brasil</u> – Parte II. Departamento de Geociências. p. 3.

LICCARDO A.; JORDT-EVANGELISTA H.; FERREIRA C.M.,; SABIONI A.C.S.; CHODUR N.L..Geoquímica em Amostras de Coríndon no Brasil. In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA E CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. <u>Anais</u> 5, Porto Seguro, 1999, p.274.

LICCARDO A.; CHODUR N.L.; JORDT-EVANGELISTA H.; COSTA, G.M. Identificação de Fases Hidratadas em Coríndon no Brasil. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE GEMAS. <u>Boletim de Resumos, 1</u>. Ouro Preto, Minas Gerais. 2000. 36p.

LIMA, S. A. R. P. dos. <u>Guia de Mineralogia</u>. GEOSOL/ Fundação Victor Dequech, 2004. 144 p.

LUZ, A. B.; BRAZ, E. <u>Quartzo.</u> Série Rochas e Minerais Industriais, n.2, CETEM/MCT, 2000.18p.

LUZ, A. B.; LINS, F.F. <u>Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações</u>. CETEM/MCT, 2005. p. 327.

LUZ, A. B.; NETO, J. P. Obtenção de Pó de Quartzo de Alta Pureza. In: Anais do XVI ENCONTRO NACIONAL DETRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, Vol. I Processamento Mineral, p.191-202, Rio de Janeiro- RJ, setembro/1995.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material, <u>Trends in Analytical Chemistry</u>, v. 28, p. 362-372, 2009.

MEDINA, H. V.: REIS, L. A. A. <u>Minerais e Materiais Avançados</u>: Crise Recente e Perspectivas. Série Estudos e Documentos nº 26, 62p, CNPq/CETEM, 1995.

MELO JÚNIOR, A. S. <u>Análise quantitativa do material particulado na região de campinas</u> <u>através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação</u> <u>síncrotron</u>. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MME. Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Ministério de Minas e Energia, 2009.

MME. <u>A mineração Brasileira</u>. Ministério de Minas e Energia, 2009.

NAGATA, N. <u>Avaliação das Propriedades Pré-Concentradoras de Metais das Sílicas</u> <u>Modificadas para Análise por Fluorescência de Raios-X</u>. Dissertação(Mestrado em Química) -Unicamp, Campinas, SP, 1997.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X. <u>Química Nova</u>, v. 24, n. 4, p. 531-539,

2001.

NASCIMENTO, V.F. <u>Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão</u> <u>de energia (ed-xrf) e por reflexão total (txrf)</u>. Departamento de Ciências Exatas/ESALQ Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.

NASSAU, K. The Origin of Color in Minerals. <u>American Mineralogist</u>, v. 63, p. 219-229, 1978.

NEIVA, A. C. et al. Cuidados com picos espúrios no uso de spectroscopia de fluorescência de raios x para a análise de peças metálicas pré-hispánicas do museu de arqueologia e etnologia da USP. In: III SIMPÓSIO DE TÉCNICAS AVANÇADAS EM CONSERVAÇÃO DE BENS CULTURAIS, 2006, Olinda. ARC - <u>Revista Brasileira de Arqueometria Restauração</u> <u>Conservação.</u> AERPA, Edição Especial n. 1, Março, 2006.

PRADO JÚNIOR, C. <u>Formação do Brasil contemporâneo: Colônia.</u> São Paulo: Brasiliense, 1999.

ROSA P. S. Louis de Broglie e as ondas de matérias. Dissertação de Mestrado, UNICAMP – IFGW – Campinas, SP. 2004.

ROSSMAN, G. R. Colored varities of the silica minerals. <u>Reviews in Mineralogy</u>, v. 29, p. 433-467, 1994.

SALH, R. Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. In: <u>Crystalline</u> <u>Silicon Properties and Uses.</u> Basu, S. (Ed). In Tech Rijeka, Croatia, 2011. p. 135-72.

SCHUMANN, Walter. Gemas no Mundo. 9 ed. São Paulo: Disal, 2006.p. 10.

SCLIAR, C. Geopolítica das minas do Brasil. Rio de Janeiro: Revan, 1996.

SEBRAE. Indústria de Joias: Lapidando a imagem da joia brasileira. SEBRAE, 2006. Disponível em: http://www.sebrae.com.br>. Acessado em: 07 set. 2017.

SECTAM. Série Joalheiro: Gemas em destaque. Secretaria Executiva de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. Belém. SECTAM/SEICOM, 2003.

SANTOS, E.L.; MACIEL L.C.; ZIR FILHO, J.A. <u>Distritos Mineiros do Rio G. do Sul.</u> (DNPM-1° Distrito). 1998. 35 p.

SVISERO, D.P.; FRANCO, R. R.A Província Gemológica Brasileira. In: <u>Principais</u> <u>Depósitos Minerais do Brasil</u>, Volume IV - Parte A - Gemas e Rochas Ornamentais. DNPM -1991. p. 9-16

WEIL, J.A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. <u>PhysChem Min.</u>, v. 10, p. 149-165,1984.

WEIL, J.A. A review of EPR spectroscopy of the point defects in -quartz: the decade 1982-1992. In: HELMS, C.R. DEAL, BE (ed), <u>The Physics and Chemistry of SiO2 and the Si-SiO2</u> <u>Interface.2</u>. New York: Plenum Press, 1993. p.131-144. WILDNER, W. <u>Estratigrafia do magmatismo</u> Serra Geral na Bacia do Paraná - conceitos básicos e divisão faciológica.

WOODWARD, C. Guia das Pedras Preciosas. 2 ed. Lisboa: Presença, 2001. p. 10