

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
CURSO DE GEOLOGIA**

IZABEL MENDES MARQUES

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS NÃO-DESTRUTIVAS NA ANÁLISE FORENSE DE
DIAMANTES NATURAIS E SINTÉTICOS (HPHT)**

CURITIBA-PR

2023

IZABEL MENDES MARQUES

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS NÃO-DESTRUTIVAS NA ANÁLISE FORENSE DE
DIAMANTES NATURAIS E SINTÉTICOS (HPHT)**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Geologia da
Universidade Federal do Paraná como
requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Geologia

Orientadora:

Prof^a.Dr^a Anelize Manuela Bahniuk
Rumbelsperger

Co-orientadores:

Dr. Fábio Augusto da Silva Salvador (PF)
Prof. Dr. Marcello Filgueira (UENF)

CURITIBA-PR

2023

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois “Pela fé compreendemos que o Universo foi criado por intermédio da Palavra de Deus e que aquilo que pode ser visto foi produzido a partir daquilo que não se vê.” Hebreus 11:3

Ao meu pai Adailton e a minha mãe Tânia, que dentro de suas possibilidades sempre me apoiaram nas minhas decisões e escolhas e acompanharam minha jornada nesse curso, nos momentos de glória e, também, de dificuldade. À minha irmã Eloíza que, apesar de mais nova, é uma grande inspiração para mim. Vocês sempre enxergaram o meu potencial. Amo vocês.

Às minhas amigas da equipe 67: Andressa, Clara, Heloisa, Liv e Gabriela. Pelas risadas, conversas e amizade, que em campo ou na “sala do mapa” tornaram esse processo menos doloroso. Ter vocês cinco do meu lado foi de extrema importância para que esse trabalho pudesse ser escrito.

Ao Setor Técnico Científico da Polícia Federal no Paraná (SETEC/SR/PF/PR), onde fui estagiária por 1 ano e 2 meses, por todo aprendizado e amizades e onde tive a oportunidade de conhecer pessoas incríveis como o PCF Eduardo, PCF Salvador e a PCF Fernanda Ronchi.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger pelo apoio em materiais e laboratório. Aos coorientadores (PCF) Dr. Fábio Salvador por seu meu tutor na Geologia Forense e ao Prof. Dr. Marcello Filgueira pelo apoio acadêmico, em materiais e inúmeras horas dedicadas na orientação deste trabalho. Também por fomentarem essa idéia e por acreditarem no meu potencial.

Ao iLAMIR (Instituto Lamir), ao CME (Centro de Microscopia Eletrônica) da UFPR e a Superintendência Regional de Polícia Federal no Paraná (SR/PF/PR) onde foram realizadas as análises descritas nesse TCC.

À Universidade Federal do Paraná que me proporcionou experiências além de um Diploma. Aos seus servidores, sobretudo aos docentes do Departamento de Geologia, por terem me guiado na arte de observar o nosso planeta e em especial à Prof^a Dr^a Cristina Valle Pinto Coelho por ensinar o amor aos minerais. Ao Prof. Dr. Evaldo Ribeiro do Departamento de Física pelo respaldo com as análises de Espectroscopia Raman.

Ao pesquisador do *Gemological Institute of America* (GIA), PhD James E. Shigley pelo envio dos artigos e materiais de consulta que inspiraram este trabalho.

Aos que de alguma forma estiveram presentes na minha vida pessoal ou acadêmica e que tornaram esta pesquisa possível (mesmo que de maneiras não convencionais) através de trabalhos anteriores ou por pensamentos positivos e orações.

À Izabel do passado e à Izabel do futuro. Por todas as decisões que nos trouxeram até aqui, pela coragem, fé e resiliência. Por ter escolhido o caminho menos comum (literalmente o caminho das pedras) e por isso ter feito toda a diferença.

Muito Obrigada !



*“Do longo sono secreto
na entranha escura da terra,
o carbono acorda diamante.”
(Gestação - Helena Kolody, 1985)*



*“We gather stones
Never knowing what they’ll mean
Some to throw
Some to make a diamond ring”
(Taylor Swift- Tears Ricochet)*



*Some Days are Diamonds
(Some Days are Stone)
(John Denver, 1981)*

RESUMO

Crimes de joalheria e gemas (JAG – Jewellery and Gem Crimes) são cada vez mais comuns, tendo em vista que são objetos pequenos, portáteis, com porte legalizado e possibilidade de uso como moeda alternativa, envolvendo também crimes de falsificação e substituição. Nos últimos anos o mercado de diamantes sintéticos com qualidade gemológica cresceu exponencialmente. Com isso, torna-se necessário conhecer as características destes materiais e consequentemente como identificá-los. Com diversas apreensões envolvendo diamantes, o uso das mais diversas técnicas como ferramentas para o auxílio da distinção e posterior avaliação dos materiais se mostra imprescindível. A identificação de algumas características como inclusões e feições superficiais podem ser úteis nesta identificação, porém quando lapidados os diamantes podem perdê-las. Pensando nisto, este trabalho, visa separar 5 amostras de diamantes naturais com fonte no Rio Tibagi (PR) de 2 grupos de diamantes sintéticos HPHT (*high-pressure high temperature*), aplicando além de técnicas conhecidas e já utilizadas pela Polícia Federal, também técnicas avançadas tanto na SR/PF/PR quanto na UFPR como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Espectroscopia Raman e a Microtomografia Computadorizada (Micro-CT) de modo a buscar a melhor forma de separar os dois grupos de diamantes. Foi observado que se brutos, a melhor forma de diferenciá-los é através de características superficiais observadas por lupa e mais facilmente observadas por MEV. A espectroscopia Raman trouxe bons resultados, sendo necessário mais estudo referente às interpretações de fator de qualidade e tensão (stress) residual biaxial para os diamantes naturais. Para o Micro-CT os resultados foram inconclusivos devido a não possibilidade de aplicação para as amostras de diamantes sintéticos.

Palavras-chave: diamantes naturais; diamantes sintéticos; HPHT; forense

ABSTRACT

Jewellery and Gem Crimes (JAG) are increasingly becoming common as these objects are small, portable, legal to own, and with the possibility to be used as alternative currency. They also involve crimes related to falsification and substitution. In the last decade, the market for synthetic (lab-grown) diamonds with gemological quality has grown exponentially. Along those lines, it becomes necessary to be acquainted with the characteristics of these materials and how to identify them. With multiple apprehensions involving diamonds, the use of multiple techniques to help differentiate and posteriorly evaluate the materials shows itself very useful. The identification of certain features such as inclusions and superficial characteristics might help in separating natural from synthetic diamonds but these features tend to be lost during cutting and polishing. With that in mind, this work aims to separate 5 natural diamond samples from the Rio Tibagi (PR) region from 2 groups of synthetic HPHT grown diamonds, using not only techniques already applied on the Federal Police of Brazil routine, but also advanced techniques available on the Regional Superintendence of the Federal Police in Parana and on the Federal University of Paraná (UFPR) such as Scanning Electron Microscope, Raman Spectroscopy and Microtomography in a search for the best way to separate both diamond groups. It is noted that when rough, the best way to separate natural from lab-grown diamonds is through loupe or most easily through SEM observation. Raman spectroscopy showed good results, but further studies are recommended regarding interpretation of the quality factor and biaxial residual tension for natural diamonds. As for Micro-CT scan the results showed inconclusive due to non application for the synthetic samples.

Key-words: natural diamonds; HPHT; lab-grown diamonds; forensics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Inclusões minerais em diamantes e a relação com sua formação.	16
Figura 2: Octaedro regular, faces cristalinas e seus índices de Miller.....	17
Figura 3: Transformações no hábito do cristal durante a reabsorção.	18
Figura 4: Resumo de feições superficiais em diamantes e quando ocorrem.	19
Figura 5: Disposição e tipos de <i>trigons</i> em diamantes naturais e sintéticos.	20
Figura 6: Texturas superficiais geradas por solventes contendo Fe.	22
Figura 7: Método de aquisição de imagens pelo Micro-ct.	26
Figura 8: Exemplo de texturas superficiais em diamantes, observáveis em microscopia eletrônica de varredura.	27
Figura 9: Escala de cor de acordo com a GIA, modificado e traduzido pela autora ...	32
Figura 10: Amostra Dia_1n sobre luz coaxial, apresentando <i>trigons</i> negativos (vermelho), positivos (amarelo) e linhas de deformação (seta).....	34
Figura 11: Dia_1n: A- luz branca, B- luz branca oblíqua, C- luz UV 365nm, D- luz coaxial ; Dia_2n: E- luz branca oblíqua, F- luz UV 365nm, G e H luz branca, Dia_3n: I- luz branca e J- luz branca ; Dia_4n: K e L luz branca	36
Figura 12: Dia_3n: A- luz UV 365nm, B- luz branca oblíqua; Dia_5n: C- luz branca D- luz branca inferior; Todas amostras naturais: E- luz branca (Zeiss) e F- luz branca oblíqua (Regula); Dia_As: G- luz branca inferior, sobre papel sulfite; Dia_Bs: H- luz branca oblíqua, sobre vidro relógio I- luz UV 254nm.....	37
Figura 13: Amostra Dia_1n, mostrando ausência de inclusões de outros materiais. 39	
Figura 14: Amostra Dia_2n, mostrando presença de inclusões de outros minerais (não-C).	40
Figura 15: Dia_3n, apresentando presença de algumas inclusões pequenas de outros minerais (não-C).....	41
Figura 16: Amostra Dia_4n, mostrando ausência de inclusões de outros materiais. 42	
Figura 17: Amostra Dia_5n, com presença intensa de inclusões de mineral de outra composição (não-C).	43
Figura 18: <i>Trigons</i> (setas alaranjadas) nas superfícies octaédricas e superfície dodecaédrica com presença de <i>hillocks</i> (seta amarela).....	45
Figura 19: <i>Trigons</i> em detalhe em superfície inclinada.	46
Figura 20: Presença de tetragons observada em superfície cúbica.....	46

Figura 21: <i>Microhillocks</i> (seta vermelha), <i>hillocks</i> e linhas de laminação (seta azul).	47
Figura 22: Laminação octaédrica e planos de estratificação.....	47
Figura 23: Texturas em nervuras.	48
Figura 24: Microestruturas em degraus.....	48
Figura 25: Linhas de laminação e microdiscos (setas roxas).	49
Figura 26: Linhas de laminação, microdiscos, <i>microhillocks</i> e <i>hillocks</i>	49
Figura 27: Detalhe dos planos de estratificação.....	50
Figura 28: Padrão em rede.....	50
Figura 29: Lamelas triangulares de dissolução.	51
Figura 30: Linhas de dissolução.....	52
Figura 31: Cristal geminado (drusa) com presença de feições como lamelas triangulares (seta vermelha).....	52
Figura 32: Cristais mostrando geminação (drusa) e fraturas circulares.	53
Figura 33: Análise EDS da amostra Dia_5n.....	55
Figura 34: Análise EDS da amostra Dia_1n.....	56
Figura 35: Análise EDS da amostra Dia_Bs.....	57
Figura 36: Dia_1n (A-D) e Dia_2n (E-F).As imagens A, C E foram adquiridas usando CL, as imagens B,D,F foram adquiridas pelo SEI, as setas vermelhas indicam exemplos de manchas geradas por radiação.....	59
Figura 37: Dia_4n (A-B), Dia_3n (C-D), Dia_5n (E-F) e Dia_Bs (G-H).As imagens A, C E, G foram adquiridas usando C,L as imagens B,D,F,H foram adquiridas pelo SEI, as setas vermelhas indicam exemplos de manchas geradas por radiação e as setas amarelas indicam variações composicionais.....	60
Figura 38: Espectros Raman compilados da amostra Dia_1n.....	63
Figura 39: Espectros Raman compilados da amostra Dia_2n.....	63
Figura 40: Espectros Raman compilados da amostra Dia_3n.....	64
Figura 41: Espectros Raman compilados da amostra Dia_4n.....	64
Figura 42: Espectros Raman compilados da amostra Dia_5n.....	65
Figura 43: Espectros Raman compilados da amostra Dia_As.	65
Figura 44: Espectros Raman compilados da amostra Dia_Bs.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de diamantes naturais, cores mais comuns e fluorescência UV.....	23
Tabela 2: Amostras e siglas	28
Tabela 3: Tabela contendo características principais analisadas por lupa e técnicas simples.....	33
Tabela 4: Resumo das feições observadas no MEV.....	44
Tabela 5: Posição média e FWHM dos picos das amostras de diamantes analisadas	66
Tabela 6: Dados de γ (cm^{-1}) e σ (GPa) das amostras, já calculados	67
Tabela 7: Fator de qualidade máximo e médio das amostras analisadas.....	67
Tabela 8: Estimativas de lapidações e quilates finais para amostras de diamantes naturais	68
Tabela 9: Características dos diamantes naturais de acordo com BRASIL,2009	69
Tabela 10: Avaliação dos diamantes naturais de acordo com BRASIL,2009.....	69

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo de Tensões Residuais Biaxiais (JIA <i>et al.</i> , 2011)	25
Equação 2 - Cálculo de Fator de Qualidade (GAYDAYCHUK; LINNIK, 2019).....	25
Equação 3 - Cálculo de Espalhamento Raman.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPHT	<i>High-Pressure High-Temperature</i> (Alta pressão, alta temperatura)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química em fase vapor)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	Espectrometria por energia dispersiva
CL	Catodoluminescência
Micro-CT	Microtomografia de raios X
LWUV	<i>Long-wave Ultra Violet</i> (luz ultravioleta de onda longa)
SWUV	<i>Short-wave Ultra Violet</i> (luz ultravioleta de onda curta)
UV	Ultravioleta
µm	Micrômetro (um milionésimo de metro)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
Dia	Diamante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	DIAMANTE	15
2.1.1	Formação	16
2.1.2	Morfologia e Feições Superficiais	17
2.1.3	Depósito diamantífero do Tibagi – história e modelos aceitos	20
2.1.4	Diamantes sintéticos HPHT	21
2.2	TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	22
2.2.1	Microfotografias em Lupa	22
2.2.2	Luminescência em luz UV	23
2.2.3	Condutividade Térmica	24
2.2.4	Espectroscopia Raman	24
2.2.4.1	Determinação de Tensão Residual e Fator de Qualidade	25
2.2.5	Microtomografia Computadorizada de raios X (Micro-CT)	26
2.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	26
2.2.6.1	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	27
2.2.6.2	Catodoluminescência (CL)	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	MATERIAIS	28
3.2	MÉTODOS	29
3.2.1	Microfotografia em Lupa	29
3.2.2	Microtomografia Computadorizada de raios X (Micro-CT)	29
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
3.2.4	Espectroscopia Raman	30
3.2.5	Terminologia e Classificação de Diamantes	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	RESULTADOS DA MICROFOTOGRAFIA EM LUPA.....	32
4.2	RESULTADO DA MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (MICRO-CT)	38

4.3	RESULTADO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	44
4.3.1	Análises de Superfície com Elétron Secundário (SEI)	44
4.3.2	Análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	53
4.3.3	Análise de Catodoluminescência.....	58
4.4	RESULTADO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	61
4.5	VALORAÇÃO DOS DIAMANTES NATURAIS.....	68
4.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	69
5	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICE A	79
	APÊNDICE B	80
	APÊNDICE C	81
	APÊNDICE D	82
	APÊNDICE E	83
	APÊNDICE F	84
	APÊNDICE G	85

1 INTRODUÇÃO

O diamante ocupa um espaço singular entre os diversos minerais e materiais, apesar de sua composição nominal e estrutura cristalográfica simples (MARFUNIN *et al.*, 1998). Com diversos usos, desde joalheria até industrial e podendo ser natural ou sintético (“*lab-grown*”), é muito estudado nos diversos ramos da ciência.

Em meados dos anos 1800, o Brasil foi líder na produção mundial de diamantes. Atualmente, com uma produção “*out of mine*” de mais de cem mil quilates (ou 20,78 kg) em 2021 (ANM Anuário Mineral Brasileiro, 2022), o país ainda é um dos maiores produtores mundiais de diamante (gema) (USGS *Mineral Commodity Summaries*, 2022).

Com o advento da produção de diamantes pela técnica HPHT (*high pressure-high temperature*) pela primeira vez em 1954 pela GE (*General Electric*), alguns problemas como a falta de diamantes industriais se solucionava e novos problemas foram criados, em especial para a indústria joalheira. Além dos diamantes HPHT também existem os diamantes sintéticos CVD (*chemical vapor deposition*), que não serão abordados neste trabalho.

Em agosto de 2023, os diamantes sintéticos (*lab-grown*) já compunham cerca de 50% das vendas em varejo nos Estados Unidos da América, um salto de mais de 50 vezes em relação ao mesmo período de 2016, quando as vendas representavam entre 1 a 2%. Além disso, os diamantes sintéticos chegam a custar até 60% menos que os diamantes naturais com as mesmas características (Drucker, 2023). No caso da substituição de um diamante natural por um sintético em uma peça de joalheria, passa a se configurar crime de falsificação a partir do momento em que o cliente ou pessoa que adquiriu a peça não está ciente do que se trata. De acordo com o FTC (*Federal Trade Commission* - EUA), a venda de diamantes sintéticos (*lab-grown*) não é ilegal desde que informada propriamente antes da venda.

Os crimes envolvendo joias e gemas (JAG- *Jewellery and Gem Crimes*), têm se tornado cada vez mais comuns por se tratar de itens pequenos, fáceis de serem transportados, com a possibilidade de uso como moeda alternativa e com porte legalizado, fazendo com que esses objetos se tornem alvo, meios ou causa para crimes.

No que tange diamantes naturais, sua origem, é tema de investigação a anos. A separação de fontes é objeto de pesquisa de projetos como o DNA do Diamante da Polícia Federal onde se busca identificar através de características superficiais como cor, manchas geradas por radiação, inclusões e hábito o possível local de origem destes minerais, utilizando-se principalmente a lupa (RAMOS, 2015).

Com o aumento exponencial da produção de diamantes sintéticos de qualidade gemológica, faz-se necessário acoplar às análises cotidianas, técnicas avançadas como o Micro-CT, MEV e a espectroscopia Raman, sempre buscando técnicas não destrutivas de modo que possam ser reproduzidas para diamantes já lapidados ou em joias, para melhor avaliar o material questionado e desta maneira facilitar a autenticação e valoração destes bens que possuem alto valor agregado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estabelecer uma rota analítica para fins forenses, visando a diferenciação dos diamantes naturais e sintéticos através das diferentes técnicas a serem aplicadas neste trabalho.

1.1.2 Objetivos Específicos

Comparar diamantes naturais de origem conhecida e sintéticos HPHT utilizando diferentes técnicas não-destrutivas para descrever suas principais características analíticas, buscando uma relação forense ao tratar de temas como autenticação e valoração de gemas de forma reprodutível.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIAMANTE

O carbono possui sua abundância nas formas oxidadas (CO_2 ; CO_3) e com hidrogênio (em compostos orgânicos, como por exemplo no metano (CH_4)) e pode ocorrer em sua forma elementar, tanto como mineral diamante, quanto como grafite.

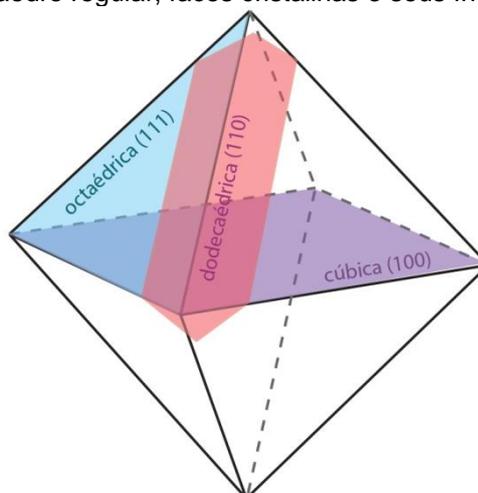
2.1.2 Morfologia e Feições Superficiais

O diamante se cristaliza em formas do sistema cúbico, determinado a partir da rede de Bravais, sendo um mineral isotrópico. A principal destas formas é o octaedro regular (figura 2), que consiste de oito faces triangulares, onde se observam as feições superficiais características dos diamantes. Hábitos octaédricos demonstram que o diamante teve tempo, espaço e estabilidade durante sua formação.

De modo geral a forma dos diamantes pode ser separada em monocristalinos, fibrosos e policristalinos e a forma como ocorrem diz respeito às suas condições de formação (TAPPERT; TAPPERT, 2011).

Pela cristalografia se determinam os índices de Miller, que são determinados a partir da rede cristalográfica unitária de *Bravais*, dados estes importantes para determinação e compreensão de hábitos e geometrias cristalinas, e que através de feições superficiais podem ser definidos.

Figura 2: Octaedro regular, faces cristalinas e seus índices de Miller

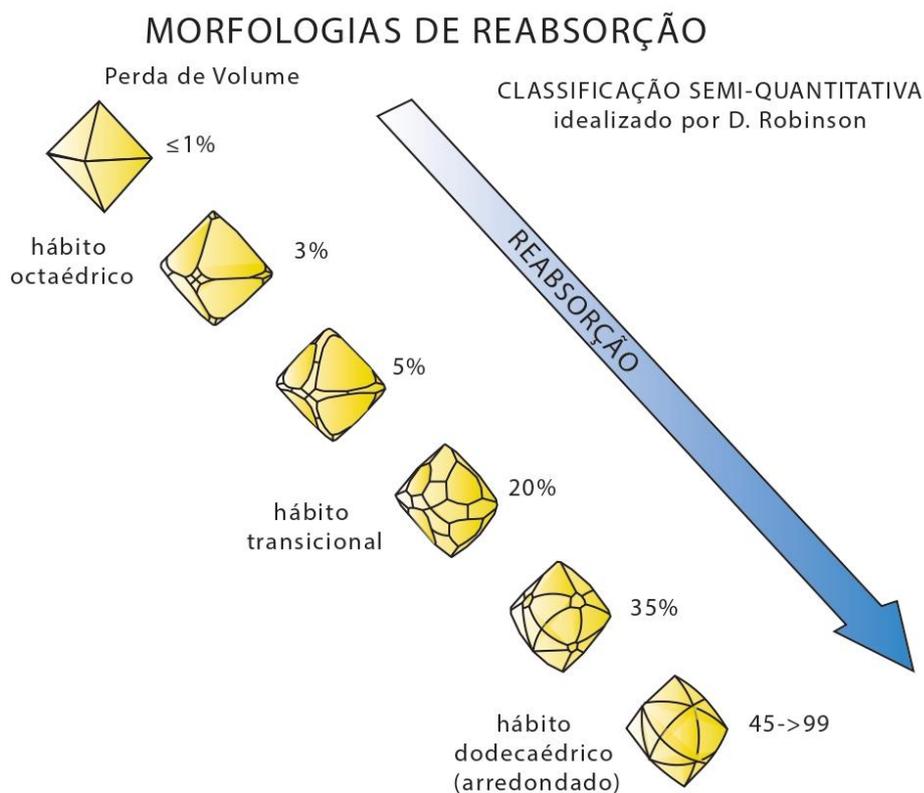


Fonte: a autora, 2023.

A morfologia do cristal de diamante é alterada conforme ocorrem interações com o fluido magmático. Por possuir altos teores de agentes oxidantes, como o CO_2 , o magma que transporta diamantes para a superfície provoca modificações na forma original do mineral, conhecido como reabsorção, podendo também causar a dissolução de diamantes, a depender da temperatura e pressão. No início desta interação, ocorre apenas a criação de feições superficiais e arredondamento de

arestas e vértices. A reabsorção se inicia a partir das arestas e migra em direção ao centro das faces do cristal rumo ao hábito dodecaédrico (figura 3). Nesse processo há perda significativa do volume original do mineral. Durante a reabsorção pode ocorrer a geração de formas combinadas ou intermediárias do hábito octaédrico ao dodecaédrico (TAPPERT; TAPPERT, 2011; BORGES, 2010; McCallum *et al.*, 1994).

Figura 3: Transformações no hábito do cristal durante a reabsorção.



Modificado de McCallum *et al.* 1994.

Outros hábitos como o cúbico também podem ocorrer, e tendem a significar um avanço progressivo da reabsorção, nestes diamantes é comum encontrar faces curvas, reentrantes ou salientes. Hábitos cubo-octaédricos são raros em diamantes naturais, porém ocorrem com frequência em diamantes sintéticos, em especial naqueles crescidos em baixas temperaturas. Diamantes irregulares são aqueles que mesmo sendo monocristalinos, possuem hábitos não-identificáveis, com faces lisas e onduladas (TAPPERT; TAPPERT, 2011).

Diamantes que passaram por reabsorção ou dissolução podem apresentar hábitos intermediários como o tetrahedroide e o dodecahedroide, além de formas conhecidas como “chip” ou maclas que são formadas durante a dissolução

que ocorre apenas no plano de geminação de cristais octaédricos que eventualmente se divide em três faces curvas com linhas mediais, e suas superfícies exibem feições dodecaédricas (HARRIS *et al.*, 2022).

Durante os processos de crescimento, deformação e reabsorção, há a geração de diversas marcas, feições e figuras superficiais nas faces primárias ou secundárias. Além dos processos exógenos, como transporte sedimentar que também pode gerar diferentes feições superficiais, estas mais relacionadas a abrasão e choques mecânicos (figura 4) (BORGES, 2010).

Figura 4: Resumo de feições superficiais em diamantes e quando ocorrem.



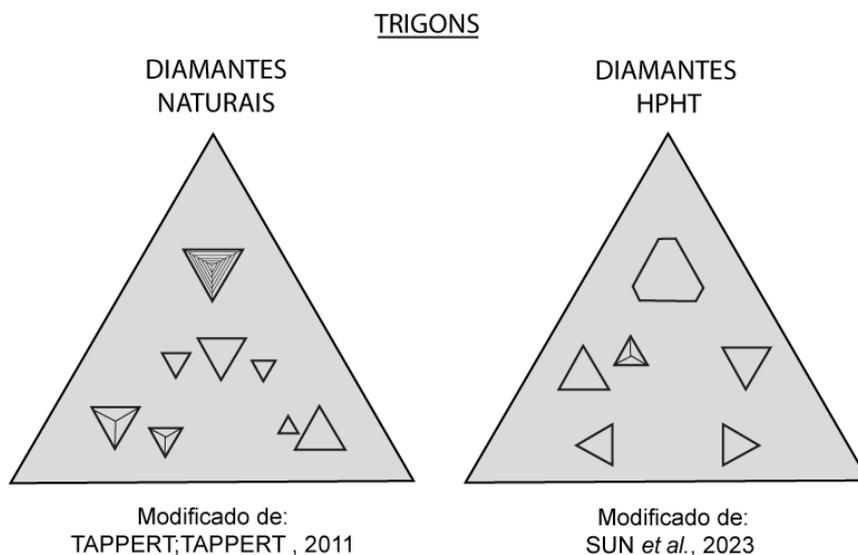
Traduzido e modificado de TAPPERT; TAPPERT, 2011.

Algumas destas feições são reconhecidas mais facilmente. Ao exemplo dos *hillocks* que são feições superficiais comuns nas faces dodecaédricas, em forma de gota, ou piramidais, podendo se assemelhar a um campo de dunas e podem ser pontudos ou arredondados, podendo também ser alongado (TAPPERT; TAPPERT, 2011) e dos *trigons* (figura 5) (feições piramidais de base triangular equilátera) que ocorrem em especial no plano (111) de clivagem ou na face octaédrica (SVISERO, 1969).

Anteriormente julgadas como exclusivas de diamantes naturais, os *trigons* podem ocorrer também em diamantes sintéticos HPHT com hábito octaédrico (SUN *et al.*, 2023). Dentre as feições de *trigons* observadas nos diamantes sintéticos,

como os *trigons* positivos e negativos, também se observam *trigons* lateralizados (90°) feição que não é descrita para diamantes naturais.

Figura 5: Disposição e tipos de *trigons* em diamantes naturais e sintéticos.



Elaborado pela autora, 2023.

As feições de reabsorção também podem auxiliar no entendimento de condições de formações, tipos de *pipes* e fluidos magmáticos e compreensão de modelos mineralizadores (FEDORTCHOUK, 2019).

2.1.3 Depósito diamantífero do Tibagi – história e modelos aceitos

O rio Tibagi, tem sua nascente próxima à Curitiba e deságua no Rio Paranapanema, na divisa entre os estados do Paraná e São Paulo. Com mais de 500 quilômetros de extensão, as cidades banhadas pelo rio compreendem um dos mais antigos centros mineradores de diamantes do Brasil. As primeiras ocorrências datam de 1754, tendo sido descobertas por garimpeiros de ouro (SVISERO *et al.*, 2017).

Os diamantes do rio Tibagi e afluentes são explorados dos depósitos coluvionares e aluviões. O depósito primário dos diamantes nunca foi encontrado e amostragens de concentrado de minerais-pesados nos rios Tibagi, Laranjinha, Cinzas, Itararé e Verde não mostraram indicadores tradicionais de kimberlitos (SVISERO *et al.*, 2017). Hoje, grande parte dos pesquisadores aceita os depósitos

diamantíferos do Tibagi como glaciais, sendo o processo de transporte interpretado como o responsável pela concentração de diamantes euédricos e de boa qualidade na região (SVISERO *et al.*, 2017).

2.1.4 Diamantes sintéticos HPHT

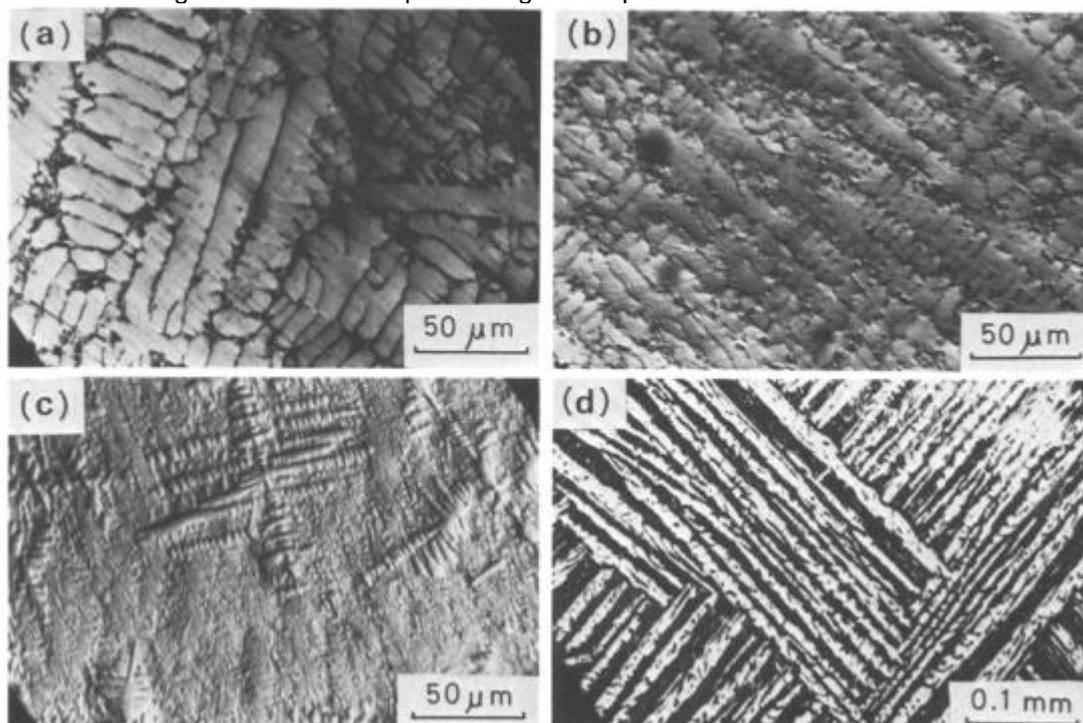
A criação de diamantes pela técnica HPHT consiste no uso de uma câmara capaz de atingir altas pressões e temperaturas para simular as condições naturais de formação dos diamantes e, assim, gerar cristais feitos em laboratório partindo de grafite ou misturas químicas conhecidas como solventes/catalisadores. Estas duas rotas são conhecidas como: direta (grafite para diamante) e indireta (onde há a presença de solventes/catalisadores). No caso da produção comercial, a abordagem indireta é mais aplicada por ser capaz de gerar cristais de tamanho maior e melhor qualidade (D'HAENENS-JOHANSSON *et al.*, 2022).

Os solventes/catalisadores consistem, de modo geral, de metais puros ou em ligas de Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Ta ou Nb e podem gerar inclusões, conhecidas como “*metal-flux*” ou fluxo-metálico no diamante, que podem ser utilizadas para identificação do diamante crescido no método HPHT (SHIGLEY *et al.*, 1995).

Em termos de hábito, este é modificado de acordo com as alterações de temperatura e pressão, sendo comuns cristais de hábito cubo-octaédrico, dodecaédricos e trapezoidais (SHIGLEY *et al.*, 1995). O desenvolvimento de feições superficiais em diamantes HPHT é dependente da composição química do material, bem como dos solventes/catalisadores, além de fatores como temperatura e pressão de cristalização dos diamantes (D'HAENENS-JOHANSSON *et al.*, 2022; KANDA *et al.*, 1980).

Dentre as feições comumente observadas estão os padrões dendríticos, estrias e lamelares que podem ser gerados pela dissolução e cristalização do solvente/catalisador na superfície do diamante (figura 6) (SHIGLEY *et al.*, 1995), além da presença de grafite.

Figura 6: Texturas superficiais geradas por solventes contendo Fe.



Retirado de KANDA *et al.*, 1980.

2.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.2.1 Microfotografias em Lupa

Por se tratar de técnica relativamente simples, a análise em magnificação ou lupa deve ser o passo inicial em todo trabalho de caracterização e avaliação, pois permite a observação de inclusões e outras feições distintas.

Dentre as formas observáveis em lupa, estão inclusões, feições superficiais relacionadas ao crescimento do cristal, zoneamento de cor, hábito, clivagem, geminações e no caso de uso de luz polarizada, a observação de feições distintas como birrefringência (EATON-MAGANA; BREEDING, 2018).

Outras feições que podem ser observadas com um pouco mais de aumento e luz rasante, em geral, são feições superficiais como figuras de crescimento ou dissolução. Estas figuras são observadas tanto em microfotografias quanto em microscopia eletrônica (MEV-EDS), e podem ser indicativo de origem natural do diamante (TAPPERT; TAPPERT, 2011).

2.2.2 Luminescência em luz UV

A reação visível à luz ultravioleta (UV) em diferentes comprimentos de onda é conhecida como fluorescência. Cerca de 30% dos diamantes naturais apresentam resposta à luz UV (4Cs GIA, 2023), não sendo, portanto, uma característica inerente a todos eles.

Os diamantes naturais tendem a apresentar essa fluorescência de maneira mais forte no comprimento de onda de 365nm, conhecido como UV longa (LWUV) ou UVA, enquanto diamantes sintéticos tendem a apresentar reação mais forte no comprimento de onda de 254nm, conhecido como UV curta (SWUV) ou UVC. Quanto à cor da reação, esta pode ser diversa, sendo mais comum nos diamantes naturais a reação em cor azul, amarela e laranja e nos diamantes sintéticos (HPHT) a reação em cor amarela ou amarela-esverdeada. (SHIGLEY, *et al.*, 1995; EATON-MAGANA; BREEDING, 2018). Além disso, pode ser fator importante para separação inicial dos tipos de diamantes (BREEDING; SHIGLEY, 2009). Estes dados estão resumidos na tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Tipos de diamantes naturais, cores mais comuns e fluorescência UV.

TIPO	IMPUREZA	CORES MAIS COMUNS	FLUORESCÊNCIA UV	
			LWUV (365nm)	SWUV (254nm)
Ia	Nitrogênio (agregado)	Incolor, marrom, amarelo, rosa, laranja, verde, violeta	Inerte, azul, amarelo, laranja	Inerte, azul, amarelo, laranja
Ib	Nitrogênio (isolado)	Amarelo, laranja, marrom	Inerte a laranja fraco	Inerte a laranja fraco
IIa	Nenhuma	Incolor, marrom, rosa, verde	Inerte, azul ou laranja	Inerte, azul ou laranja
IIb	Boro	Azul, cinza	Inerte a azul fraco	Inerte a azul ou amarelo fraco

Traduzido e modificado de BREEDING; SHIGLEY, 2009.

Os tipos de diamantes são determinados com base nas impurezas, que são elementos além do carbono que podem ser encontradas em sua composição. Deste modo, quando a impureza é o nitrogênio, os diamantes são caracterizados como sendo do tipo I e quando o diamante não possui impurezas ou essa impureza é o boro, o diamante é caracterizado como sendo do tipo II (BREEDING; SHIGLEY, 2009). Os diamantes do tipo I correspondem a cerca de 95 % dos diamantes

naturais que ocorrem no planeta. As ligações com nitrogênio ocorrem de modo principal dos tipos C-N (nitrogênio ligado direto ao carbono) e C-V e C-N (onde há a presença de vacâncias que geram deformações na rede cristalográfica que permitem a entrada de nitrogênio).

Inicialmente esta separação foi feita utilizando-se da cor de reação em luz UV, como exemplificado pela tabela 1 acima, porém com o avanço da tecnologia, a técnica que é capaz de identificar esses elementos que ocorre na faixa de partes por milhão (ppm) e as técnicas de difratometria de raios X ou de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) que não foram abordadas neste trabalho.

2.2.3 Condutividade Térmica

Devido a sua alta condutividade térmica, o diamante pode ser distinguido da grande maioria de outras gemas incolores, especialmente depois de lapidado, de modo simples, utilizando-se de um equipamento acessível conhecido popularmente como “caneta testadora de diamante”. Esse equipamento se baseia na condutividade térmica das gemas para diferenciá-las, emitindo um alarme sonoro quando a condutividade térmica é alta, compatível com o do diamante. Essa técnica, porém, não é quantitativa e não permite diferenciar diamantes naturais de sintéticos, apenas de imitações como zircônia cúbica e moissanita (MARFUNIN *et al.*, 1998).

Em uma temperatura de 300K (ou aproximadamente 25°C), é esperada uma condutividade térmica para o diamante natural de cerca de 24 a 25 $Wcm^{-1}K^{-1}$. Diamantes sintéticos enriquecidos em ^{12}C possuem condutividade ainda maior de cerca de 33 $Wcm^{-1}K^{-1}$ (GRAEBNER, 1995).

2.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é técnica utilizada para diferenciar espécies minerais, muito empregada também no meio forense para diferenciar diferentes espécies químicas. Por ser conhecido, o espectro do diamante natural ($1332,5cm^{-1}$) é facilmente reconhecido, além de outras fases minerais como grafite, que pode se apresentar nas bandas D e G^- , fases comuns em diamantes sintéticos. O uso da técnica pode ser essencial na distinção de diferentes tipos de inclusões minerais e consequentemente distinção entre espécies minerais naturais e sintéticas

(COUPRY; BRISSAUD, 1996). A espectroscopia Raman pode também ser utilizada para medir a tensão residual biaxial e o fator de qualidade de diamantes sintéticos (LAURINDO *et al.*, 2023).

Dentre outras aplicações da espectroscopia Raman para diamantes estão a identificação de ligações C-N e C-V focando a geração de espectros com luminescência, onde aparecem picos relativos à presença de nitrogênio. Através da análise destes espectros e aplicando fórmulas é possível, inclusive, estimar o teor de nitrogênio presente nas amostras (MINGYANG *et al.*, 2019).

2.2.4.1 Determinação de Tensão Residual e Fator de Qualidade

Após a sinterização de diamantes, é necessário realizar estudos para verificar sua qualidade. Um destes é a medida de tensão residual, estimada através da equação (1), onde σ_b é a tensão biaxial residual, γ_0 é a posição do espectro Raman sem tensão, ou seja, de um diamante natural ($1332,5\text{cm}^{-1}$), γ é a posição do espectro Raman medido, e $1.62\text{ (cm}^{-1}\text{Gpa}^{-1}\text{)}$ é o fator de tensão superficial (JIA *et al.*, 2011).

$$\sigma_b = \frac{(\gamma_0 - \gamma)}{1.62} \quad (1)$$

Resultados de tensão residual negativos indicam compressão (LAURINDO *et al.*, 2023). Quanto mais próximos de 0, mais próximos de um diamante perfeito é aquele produzido.

Este cálculo foi aplicado de maneira experimental em diamantes naturais neste TCC.

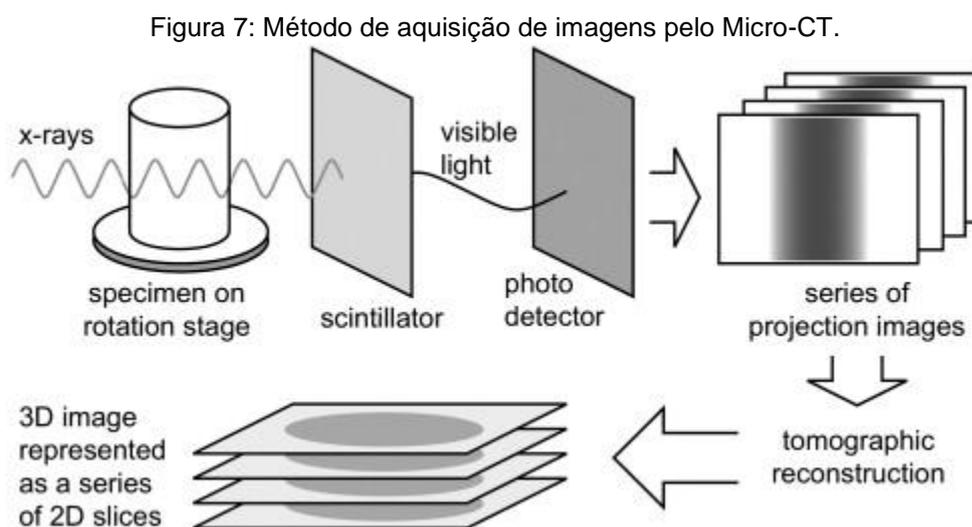
A espectroscopia Raman permite também avaliar o fator de qualidade (f_q) que indica a proporção de ligações sp^3 na amostra (ROSA, 2023), estimado pela relação diamante/grafite como demonstra a equação 2 (GAYDAYCHUK;LINNIK, 2019)

$$f_q = \frac{75 \times I_d}{75 \times (I_d + \Sigma I_{ac})} \times 100 \quad (2)$$

Onde, I_d é a intensidade integral do pico do diamante natural ($1332,5\text{ cm}^{-1}$) e ΣI_{ac} é a soma das integrais dos picos D e G do grafite (próximos a 1580 cm^{-1}).

2.2.5 Microtomografia Computadorizada de raios X (Micro-CT)

A microtomografia de raios X é uma técnica na qual, através da interação de raios X com a amostra, diversas imagens bidimensionais (2D) são captadas por uma câmera CCD (dispositivos de carga acoplada) que após a aquisição das imagens do objeto em rotação, um algoritmo de computador calcula as seções transversais do objeto, o que permite observá-lo de modo 3D (figura 7) (CNUdde *et al.*, 2006).



A diferença de densidade entre os minerais que estão em contato é o que permite identificar essas feições no imageamento (CNUdde; BOONE, 2013). Feições com mesmo número atômico, como, por exemplo, inclusões de grafite em diamantes, não são visíveis por essa técnica.

2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

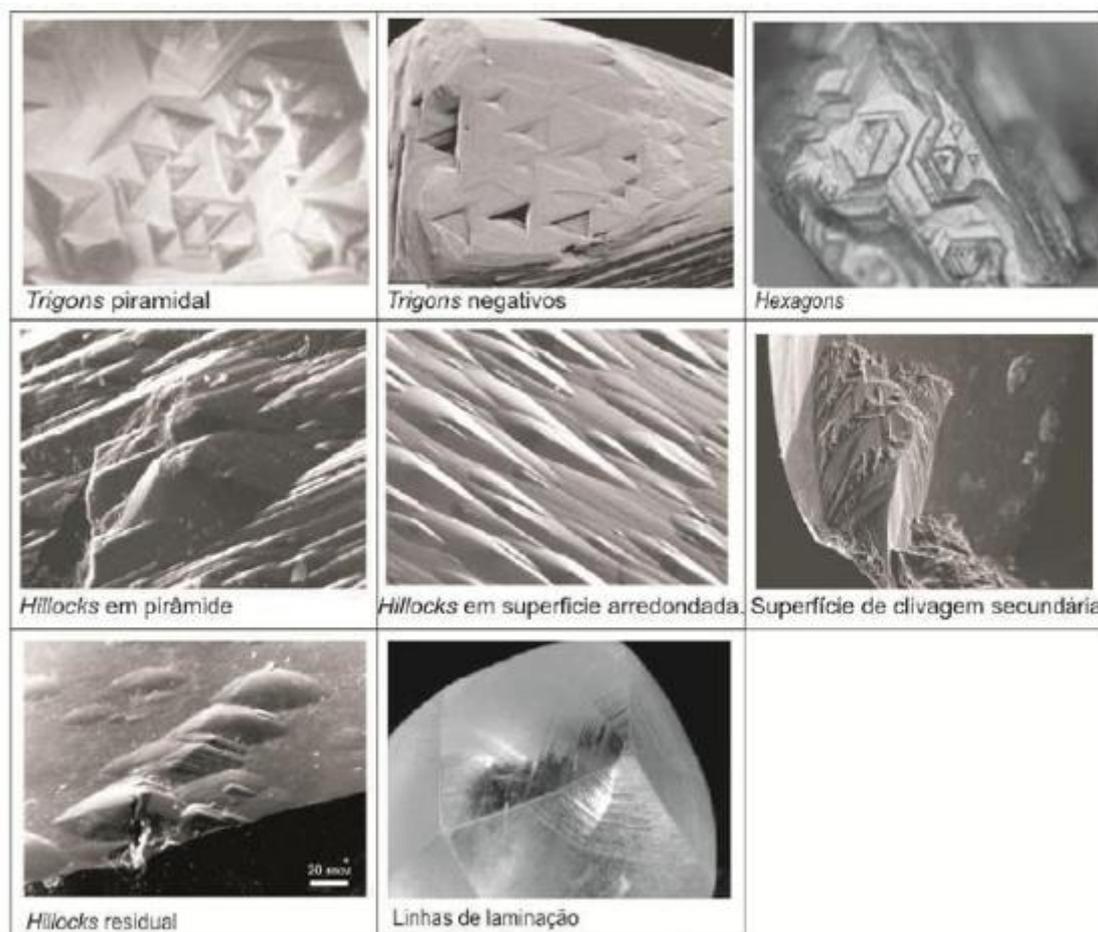
Diferentemente de um microscópio comum, a fonte de iluminação de um microscópio eletrônico de varredura trata-se de elétrons acelerados. Permite a visualização de feições de 1 a 100 μm (a depender do equipamento) e gera imagens de alta resolução, porém apenas superficiais. No caso dos diamantes, a observação de feições superficiais auxilia na determinação de origem natural ou sintética (SVISERO, 1969).

A presença de feições no plano de clivagem, conhecidas como feições de dissolução ou marcas de crescimento, são feições diagnósticas de diamantes

naturais e podem inclusive indicar as condições de formação do diamante (que não será o foco deste trabalho) (BORGES,2010).

Devido à alta resolução do equipamento, a observação destas feições superficiais torna-se mais evidente, como observado na figura 8 (BORGES, 2013).

Figura 8: Exemplo de texturas superficiais em diamantes, observáveis em microscopia eletrônica de varredura.



Retirado de Borges, 2013.

2.2.6.1 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Através do espalhamento não-elástico dos elétrons incidentes na amostra que geram raios X característicos de cada elemento, ao fazer com que os elétrons das camadas mais externas sejam excitados e transitem entre as camadas, o MEV quando equipado com EDS, pode realizar análises químicas semi-quantitativas durante a observação morfológica e gerar dados qualitativos dos componentes das amostras (CHEN *et al.*, 2015).

2.2.6.2 Catodoluminescência (CL)

A catodoluminescência é gerada pelo espalhamento não-elástico dos elétrons incidentes ao entrarem nas amostras. Quando algumas amostras sólidas são expostas a esse tipo de radiação, os elétrons de sua camada de valência são excitados a um nível de energia mais alto e o material excitado produz luz por relaxamento (CHEN *et al.*, 2015).

As condições variam em relação à causa da excitação eletrônica que geram a catodoluminescência. Estas dependem em geral das interações entre os elétrons nas camadas de valência ou em elementos de impureza, que ao serem excitados, geram luminescência. Para as geociências pode ser útil também na identificação de inclusões como zircão e apatita em diversos minerais (CHEN *et al.*, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As amostras analisadas neste TCC consistem em 5 diamantes naturais de fonte conhecida, cedidos para a pesquisa pela orientadora Prof. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger e 2 amostras de pós de diamantes sintéticos HPHT, doados pelo coorientador Prof. Dr. Marcello Filgueira (UENF).

As amostras foram nomeadas de acordo com a nomenclatura internacional de siglas para minerais, Dia (sigla para diamante) (WHITNEY, EVANS, 2010) seguidas pelo número e letra identificadora, se natural (n) ou sintético (s). Logo a amostra numerada Dia_3n corresponde a um diamante natural, a numeração seguiu a lógica de hábito (do mais euédrico para o mais anédrico). Para os diamantes sintéticos a nomenclatura manteve o sistema de letras original das amostras, logo, Dia_As corresponde a amostra A de diamante sintéticos e a amostra Dia_Bs a amostra B. Esta escolha foi feita de modo a preservar ao máximo a nomenclatura original (Tabela 2).

Tabela 2: Nomenclatura de amostras e suas respectivas siglas.

Amostra	Natureza	Sigla
Diamante 1	Natural	Dia_1n
Diamante 2	Natural	Dia_2n

Diamante 3	Natural	Dia_3n
Diamante 4	Natural	Dia_4n
Diamante 5	Natural	Dia_5n
Pó de Diamante A - 602 µm	Sintético (HPHT) – ElementSix	Dia_As
Pó de Diamante B – 427 µm	Sintético (HPHT) - ElementSix	Dia_Bs

Fonte: a autora, 2023.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Microfotografia em Lupa

Para as análises de feições como inclusões, hábito, cor e eventuais feições superficiais, as amostras foram inicialmente analisadas utilizando uma lupa de mão de 10 aumentos. Depois se utilizou os equipamentos Estereomicroscópio ótico Zeiss StereoDiscovery.V12 disponível no iLamir (instituto Lamir- Laboratório de Análises de Minerais e Rochas), e o equipamento RegulaVSC (Video Spectral Comparator) 4307 utilizado para análises documentoscópicas e disponível na SR/PF/PR (Superintendência Regional de Polícia Federal no Paraná). Pelo equipamento Regula foram realizadas também as análises sob luz UV SWUV (254nm) e LWUV (365nm).

Para as fotografias foram utilizados os softwares disponíveis para cada um dos equipamentos, sendo eles o *AxioVision* (Zeiss) e *Regula Forensic Studio*.

3.2.2 Microtomografia Computadorizada de raios X (Micro-CT)

Realizada no iLamir, utilizando o equipamento Microtomógrafo de raios X da marca Skyscan, modelo 1172, utilizando voltagem de até 80 kV e corrente de até 124 µA. Os dados foram tratados para remover a base de apoio e posteriormente reconstruídas para análise utilizando o software CTvox.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para esta pesquisa, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da Marca JEOL, modelo 6010LA, com os acessórios para análise química por EDS da marca Jeol modelo EX-94410T1L11 e

para análises monocromáticas de catodoluminescência modelo Centaurus Detector disponíveis no iLamir.

As amostras foram previamente higienizadas com etanol 70% e posteriormente com acetona antes de passarem pelo processo de metalização com ouro (Au) e paládio (Pd), por 60 segundos, de modo a gerar uma fina camada metálica condutora de eletricidade, o que tornou possível a observação superficial das amostras, tendo em vista a característica identificadora dos diamantes.

Para realizar a limpeza da metalização de modo efetivo, foi necessário utilizar uma solução de ácido nítrico e ácido clorídrico, desta vez na proporção 1:3, formando assim água régia e posteriormente dissolvida na proporção 1:1 em água destilada.

Quanto à energia do equipamento, a regulagem foi feita de acordo com as análises a serem feitas, quando de superfície com a função SEI (*Secondary Electron Imaging – imageamento por elétron secundário*), buscou-se utilizar uma energia mais baixa (1-10kV) para gerar imagens melhores, enquanto para análises químicas como o EDS fez-se uso de uma energia mais alta (20kV).

Devido à necessidade de metalização das amostras, a análise foi realizada por último dentre as técnicas previstas neste trabalho.

3.2.4 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas tanto com o equipamento de Raman portátil Rigaku CQL Max ID disponível na SR/PF/PR quanto com o equipamento Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R disponível no CME da UFPR. Estes equipamentos operam com comprimentos de onda distintos.

No caso do equipamento da Polícia Federal, o comprimento de onda é na faixa do infravermelho, 1064nm e os espectros foram obtidos com as configurações padrão do equipamento, logo com 102 mW e 500ms de exposição. Estas configurações visam diminuir o ruído de fundo e aumentar o sinal da amostra. As análises foram realizadas em faces não orientadas.

Já no Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R do CME da UFPR, pode operar com diferentes comprimentos de onda, sendo o selecionado para esta

pesquisa o de 532 nm, equivalente a um laser verde e os espectros foram obtidos de modo a reduzir efeitos de luminescência que foram observados na amostra. A potência média das análises foi de 50mW e o tempo de 60s de exposição. Além disso, buscou-se realizar esta análise nas faces octaédricas dos diamantes quando possível.

Os espectros obtidos foram então analisados na faixa de 300 – 2400 cm^{-1} .

3.2.5 Terminologia e Classificação de Diamantes

Com base na ABNT NBR 12310:2015, que segue os padrões do GIA (*Gemological Institute of America*) e da CIBJO (Confederação Internacional de Joalheria), reconhecidos internacionalmente, deve-se seguir alguns padrões na descrição de modo a uniformizar os resultados para uma mesma amostra.

Deste modo, algumas características, foram descritas utilizando estes padrões, como: massa, cor, fluorescência, pureza, lapidação e sua graduação. Com exceção à lapidação, todas estas características também são observadas nos diamantes brutos.

Para cor, segue-se o padrão da GIA, em que cores em uma escala de amarelo são classificadas de D (transparente) a Z (amarelo), para as cores cinza e marrom o diamante pode receber também um nome que diz respeito ao seu tom, se esta for superior a R e inferior a Z (figura 9). Para demais cores, menos comuns, segue-se outra nomenclatura.

Figura 9: Escala de cor de acordo com a GIA

Escala D-Z		D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O to P	Q to R	S to T	U to V	W to X	Y to Z
Matiz/Tone	Amarelo/ Yellow	Apenas Escala de Letra																
	Marron/ Brown	Apenas Escala de Letra				Escala de Letra+ Marron suave (faint brown)				Escala de Letra+ Marron muito claro (very light brown)				Escala de Letra+ Marron claro (light brown)				
	Cinza/Gray	Apenas Escala de Letra				Cinza suave (faint gray)				Cinza muito claro (very light gray)				Cinza claro (light gray)				

Fonte: GIA (*Gemological Institute of America*), modificado e traduzido pela autora, 2023

No que tange a escala de pureza, esta é avaliada de acordo com o impacto visual das características observadas em uma lupa de aumento 10x (ABNT, 2015), sendo classificado de Flawless (perfeitos), IF (internamente perfeitos), VVS1/VVS2 (inclusões muito muito tênues), VS1/VS2 (inclusões muito tênues), SI1/SI2 (inclusões tênues) e I1/I2/I3 (inclusões).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DA MICROFOTOGRAFIA EM LUPA

A primeira etapa a ser realizada durante a análise dos diamantes, em especial brutos, é a análise em lupa, seja esta de mão ou de mesa. Neste procedimento foram analisadas características gerais como formato (hábito), cor, brilho, características superficiais e se observáveis características internas como inclusões.

Para as descrições de cor, inclusões e massa, foi utilizado o padrão definido pela ABNT NBR 12310:2015, auxiliado por manuais de descrições da GIA (*Gemological Institute of America*) para as descrições de cores, para o hábito foram utilizadas as nomenclaturas adotadas por Tappert e Tappert em 2011 para diamantes brutos.

No caso dos cinco diamantes naturais observados, foram descritas suas características principais e sumarizadas em uma pequena tabela (tabela 3), juntamente com outras características analisadas posteriormente, com o uso do equipamento RegulaVSC, além de outros equipamentos disponíveis na SR/PF/PR

para medir parâmetros como massa, densidade, reação positiva ao testador de condutividade térmica, e reação à luz UV.

Algumas das análises que foram realizadas nos diamantes naturais foram a condutividade térmica, a medição do índice de refração (IR) e o cálculo de densidade. Para os diamantes sintéticos o limitante do tamanho impediu que as amostras fossem analisadas.

Tabela 3: Características principais analisadas por lupa e técnicas disponíveis na SR/PF/PR.

Análise	Dia_1n	Dia_2n	Dia_3n	Dia_4n	Dia_5n
Hábito	octaédrico	sub-octaédrico	dodecaedroide	Macla tetrahexahedroide	anédrico
Cor	incolor (F)	incolor (J)	verde (R-Light gray-green)	amarelo (Z-light brown-yellow)	cinza (T-light gray)
Inclusões	(IF)	(SI2)	(SI2)	(I1)	(I2)
Massa (g)	0,0475	0,0884	0,0321	0,0487	0,367
Massa (ct)	0,2375	0,442	0,1605	0,2435	1,835
Densidade	3,4926	3,5219	3,5666	3,5035	3,4985
Caneta térmica	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
IR (Digital)	2,413	2,385	2,15	2,293	-
LWUV	azul muito fraco	azul muito forte	inerte	amarelo muito forte	inerte
SWUV	Inerte	azul/amarelo fraco	inerte	laranja fraco	inerte

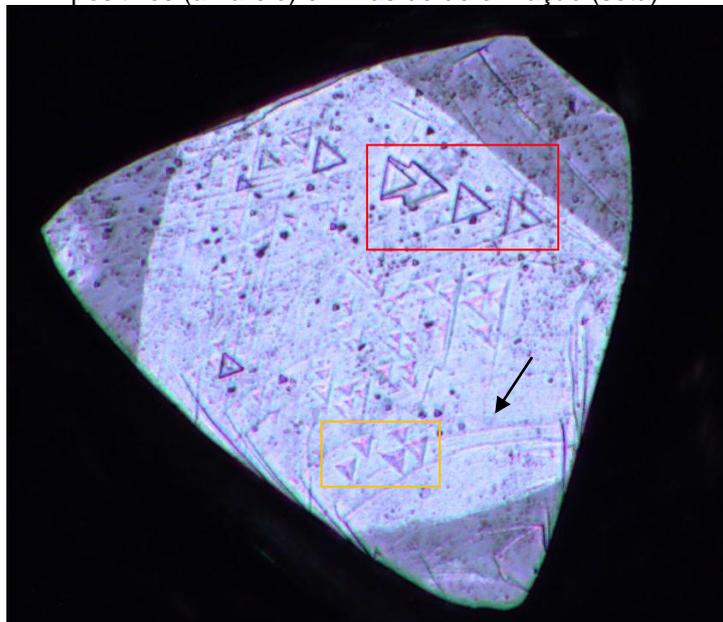
Análise	Dia_As	Dia_Bs
Hábito	octaédrico, cubo-piramidado	octaédrico, cubo-piramidado
Cor	Amarelo	Amarelo
Inclusões	(SI1)	(SI1)
Massa (g)	-	-
Massa (ct)	-	-
Densidade	-	-
Caneta térmica	-	-
IR (Digital)	-	-
LWUV	inerte	Inerte
SWUV	amarelo claro forte	amarelo claro forte

Fonte: A autora, 2023.

As imagens geradas no Regula VSC permitiram a análise sobre diferentes comprimentos de onda, ângulos de iluminação e ajustes referentes à câmera. Algumas das ferramentas do equipamento, como a luz coaxial, permitiram gerar

imagens de boa resolução das feições superficiais (figura 10) sem preparo de amostra, metalização ou polimento.

Figura 10: Amostra Dia_1n sobre luz coaxial, apresentando trigons negativos (vermelho), positivos (amarelo) e linhas de deformação (seta).



As fotografias em lupa auxiliaram na identificação de feições superficiais e morfologia dos diamantes, em especial dos diamantes naturais. Além de auxiliarem na separação e identificação das amostras (figuras 11 e 12).

Quanto à cor das amostras, é possível notar que as amostras Dia_3n e Dia_4n possuem manchas e cores condizentes àquelas descritas para geradas por radiação. A presença de diamantes castanho e verde no mesmo grupo de amostras é mais um indicativo para tipo I. A cor do diamante nesses casos possui relação com radioatividade e temperatura, se expostos a radiação se tornam verdes, porém se aquecidos posteriormente (em profundidades mais rasas) tendem a modificar as cores para amarelo/castanho se pertencerem ao tipo I, com conteúdo de nitrogênio em sua composição (HARRIS *et al.*, 2022). Os diamantes sintéticos apresentam coloração amarela típica de diamantes dopados com nitrogênio.

A amostra Dia_1n apresenta-se incolor, levemente acinzentado. Quando comparado aos demais é o que possui melhor índice de cor e claridade (não apresenta inclusões visíveis em lupa com aumento de 10x).

Algumas das feições superficiais são facilmente observadas com lupa em aumento entre cinco a dez vezes, como é o caso dos terraços octaédricos, trigons, linhas de laminação e *hillocks* em algumas amostras.

Durante a observação sob luz UV foi possível observar que as amostras Dia_1n, Dia_2n e Dia_4n apresentam reação a luz UV, sendo a reação ao LWUV mais forte e expressiva nas amostras, enquanto nas amostras de diamantes sintéticos (Dia_As e Dia_Bs) esta reação se mostra moderada em e ao SWUV. Além disso, as amostras de diamantes naturais não apresentam a fluorescência de maneira homogênea, podendo ser interpretado como duas fases distintas de crescimento nas amostras.

As variações observadas nos resultados podem ser explicadas por diversos fatores, dentre eles complicações relacionadas a limites de detecção dos aparelhos utilizados. De toda a forma, as técnicas utilizadas nesta seção foram úteis na identificação e comprovação de que as amostras analisadas se tratavam de diamantes.

Figura 11: Dia_1n: A- luz branca, B- luz branca oblíqua, C- luz UV 365nm, D- luz coaxial ; Dia_2n: E- luz branca oblíqua, F- luz UV 365nm, G e H luz branca, Dia_3n: I- luz branca e J- luz branca ; Dia_4n: K e L luz branca

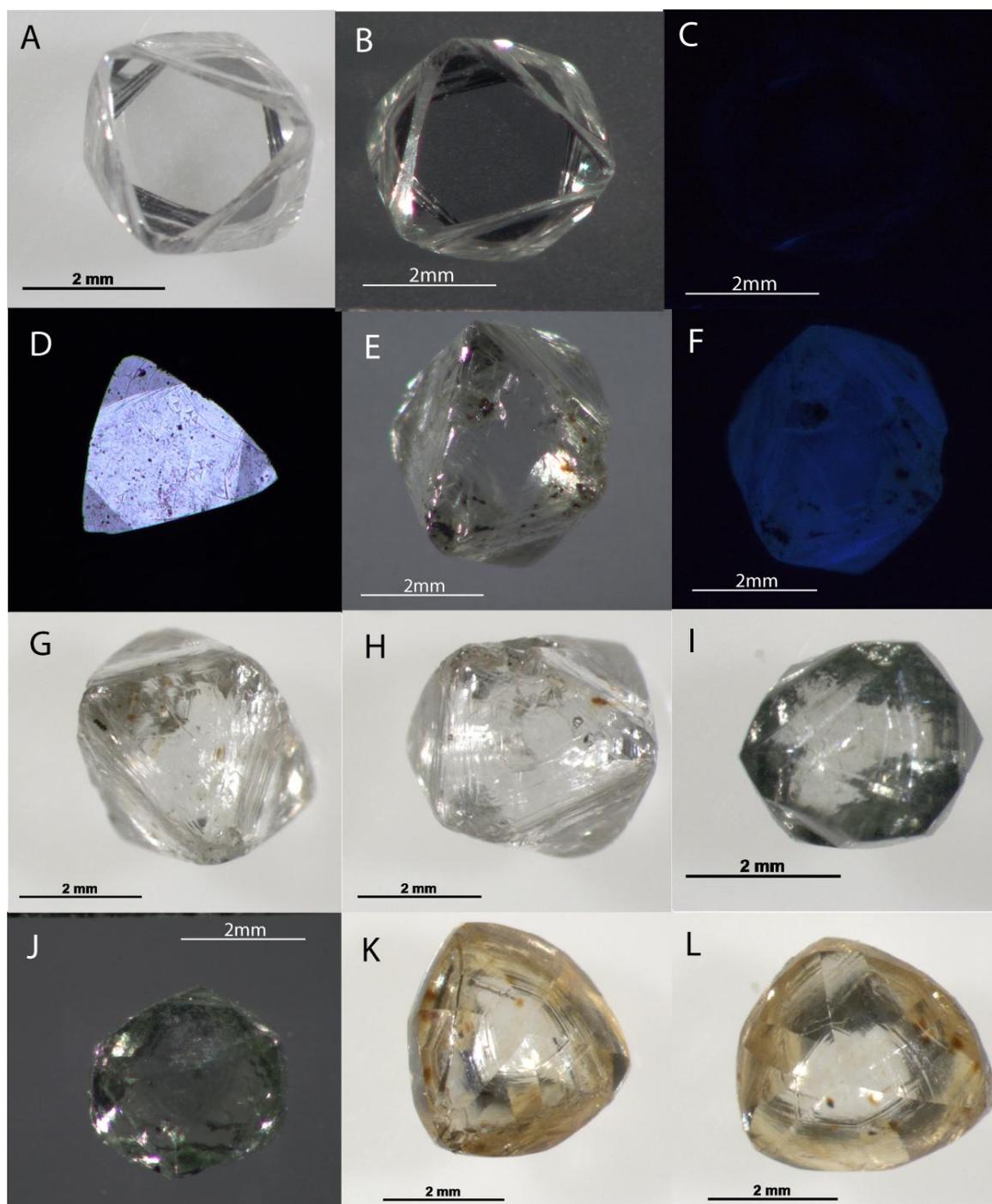
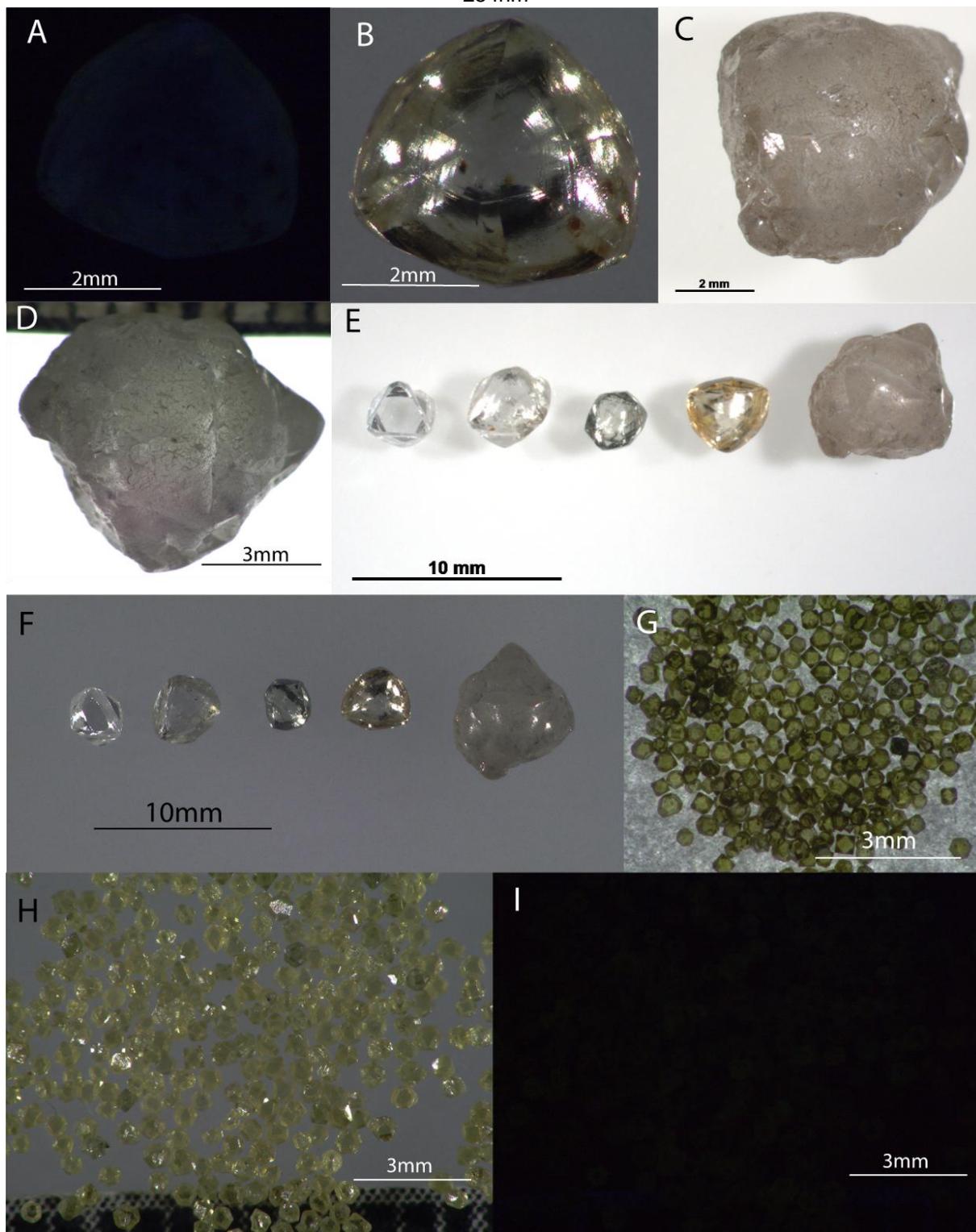


Figura 12: Dia_3n: A- luz UV 365nm, B- luz branca oblíqua; Dia_5n: C- luz branca D- luz branca inferior; Todas amostras naturais: E- luz branca (Zeiss) e F-luz branca oblíqua (Regula); Dia_As: G- luz branca inferior, sobre papel sulfite; Dia_Bs: H- luz branca oblíqua, sobre vidro relógio I- luz UV 254nm



4.2 RESULTADO DA MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (MICRO-CT)

Dentre os resultados gerados pelo Micro-ct estão a possibilidade de visualizar o objeto virtualmente em três dimensões. Com isso, é possível distinguir e posicionar também as inclusões de composições distintas à matriz (não-C), que possuem densidade diferente ao carbono e, portanto, reagem de modo distinto ao feixe de raios X.

A amostra Dia_1n não apresenta inclusões a olho nu ou em lupa e também se mostrou limpa no Micro-CT (figura 13). Algumas inclusões observadas nas análises em lupa não foram observadas no exame de Micro-CT, em especial na amostra Dia_4n (figura 16). Das amostras analisadas, Dia_2n, Dia_3n e Dia_5n apresentam inclusões de material não carbono (figuras 14, 15 e 17).

Nas imagens é possível verificar, a posição exata das inclusões, o que demonstra a efetividade do equipamento para esta atividade, em especial para diamantes naturais e de tamanho considerável. O menor dos diamantes naturais possui uma média de diâmetro de 3mm. Com isso, é possível gerar imagens de alta resolução.

Nas imagens em que se observam inclusões de minerais (não-C), é possível notar a densidade maior deste material, evidenciado por brilho mais forte ao se aumentar o teor de branco na observação das imagens geradas e utilizando a função MIP do software CTVOX (figuras 13-17).

No que diz respeito ao uso para os diamantes sintéticos, o limite de detecção do equipamento, sendo 1px equivalente a 0,2 micras aproximadamente, torna seu uso para o diamante sintético em pó não viável. O resultado seria insatisfatório e não equivale ao gerado para os diamantes naturais, além é claro do tempo necessário para gerar a imagem.

No quesito comparativo, a análise se mostrou ineficaz, afinal apenas diamantes naturais foram analisados.

Figura 13: Amostra Dia_1n, mostrando ausência de inclusões de outros materiais.

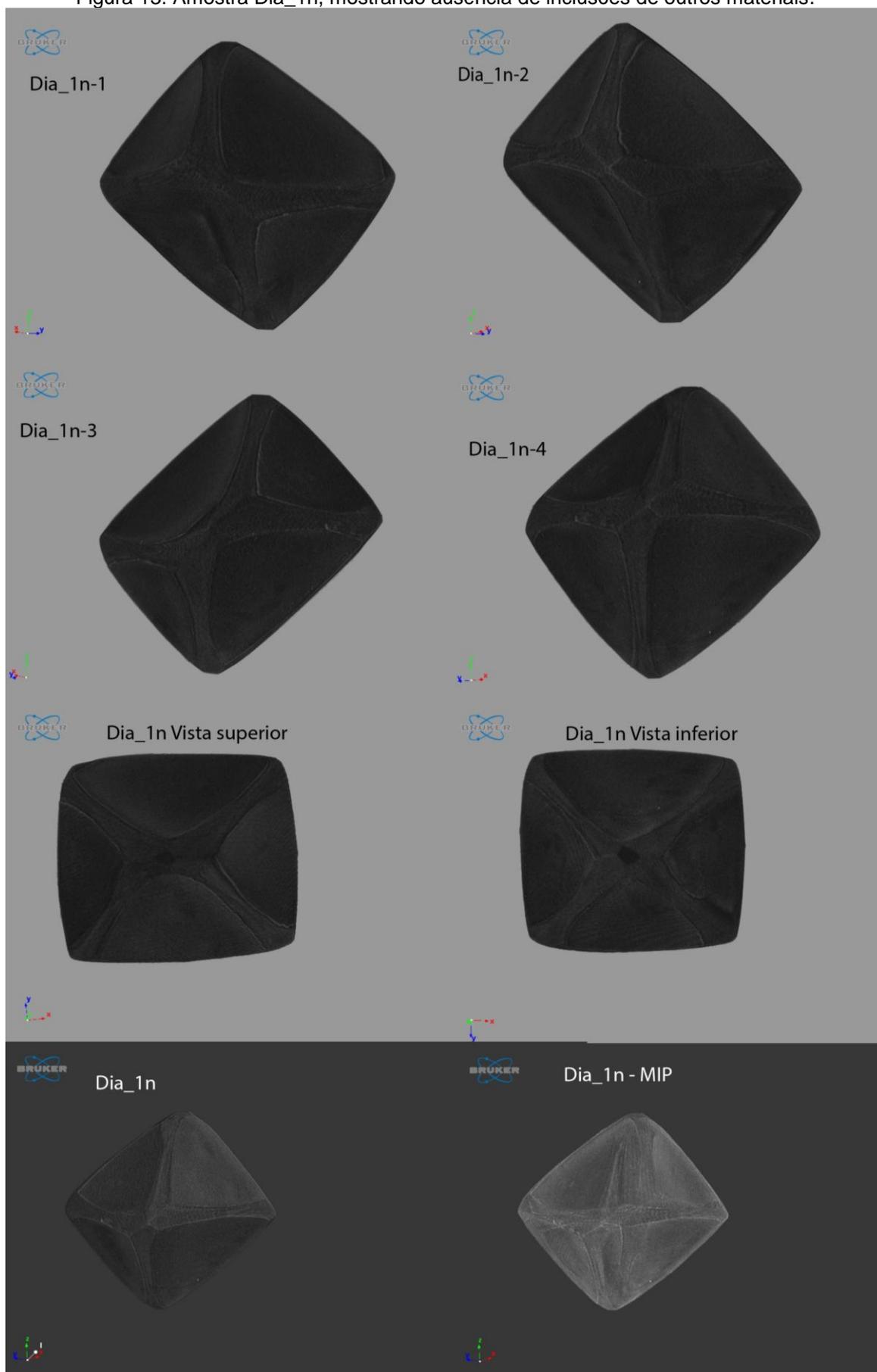


Figura 14: Amostra Dia_2n, mostrando presença de inclusões de outros minerais (não-C).

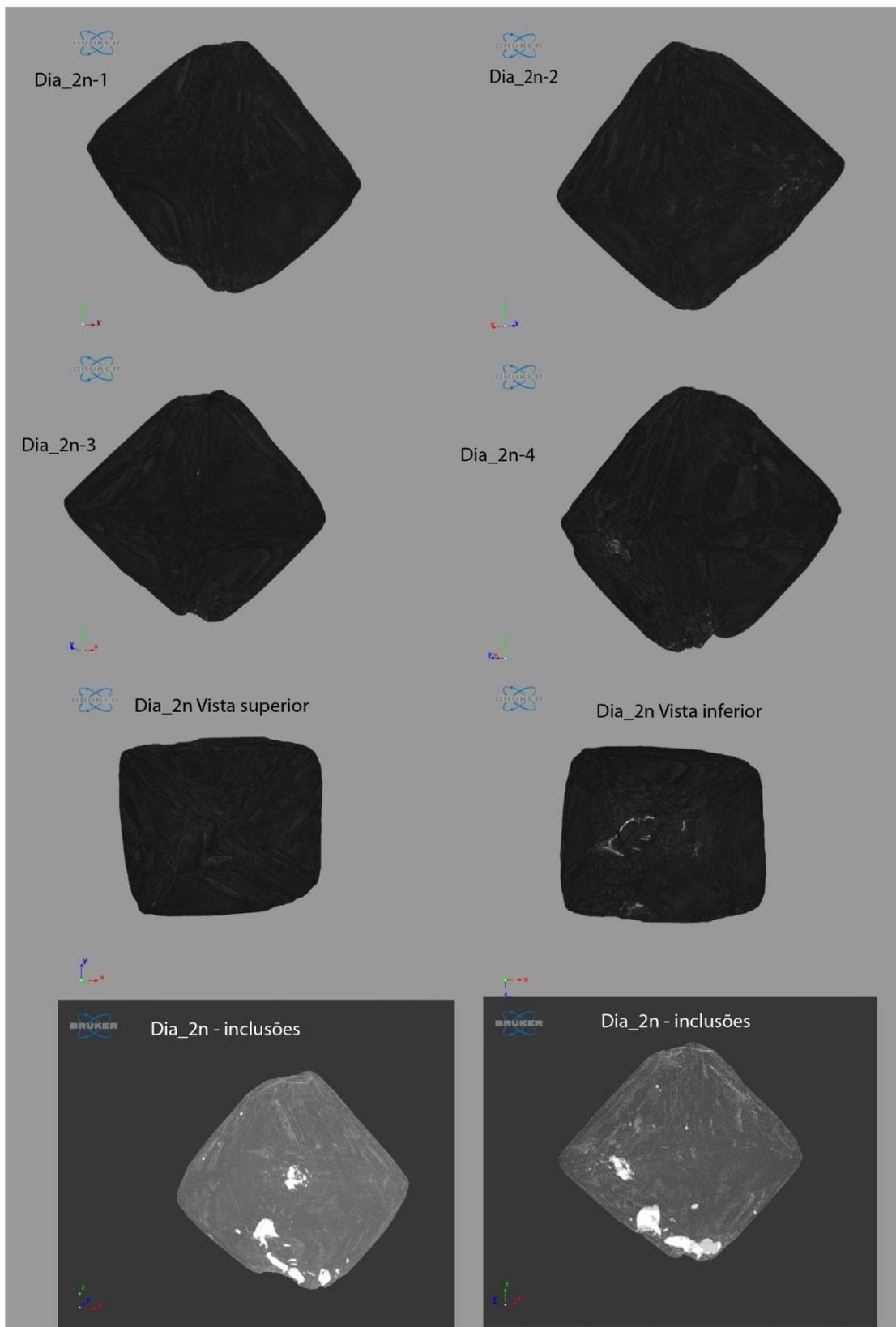


Figura 15: Dia_3n, apresentando presença de algumas inclusões pequenas de outros minerais (não-C).

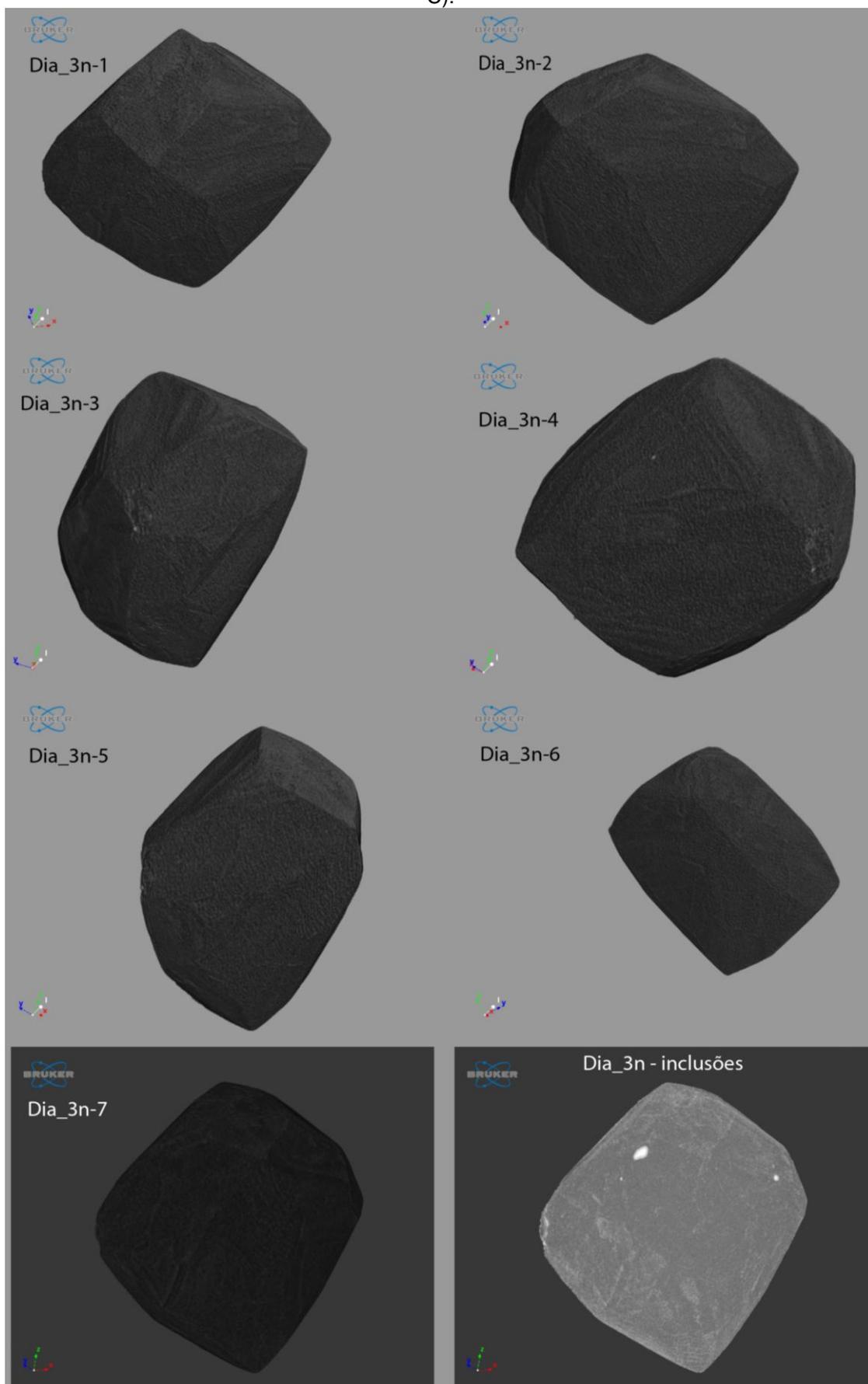


Figura 16: Amostra Dia_4n, mostrando ausência de inclusões de outros materiais.

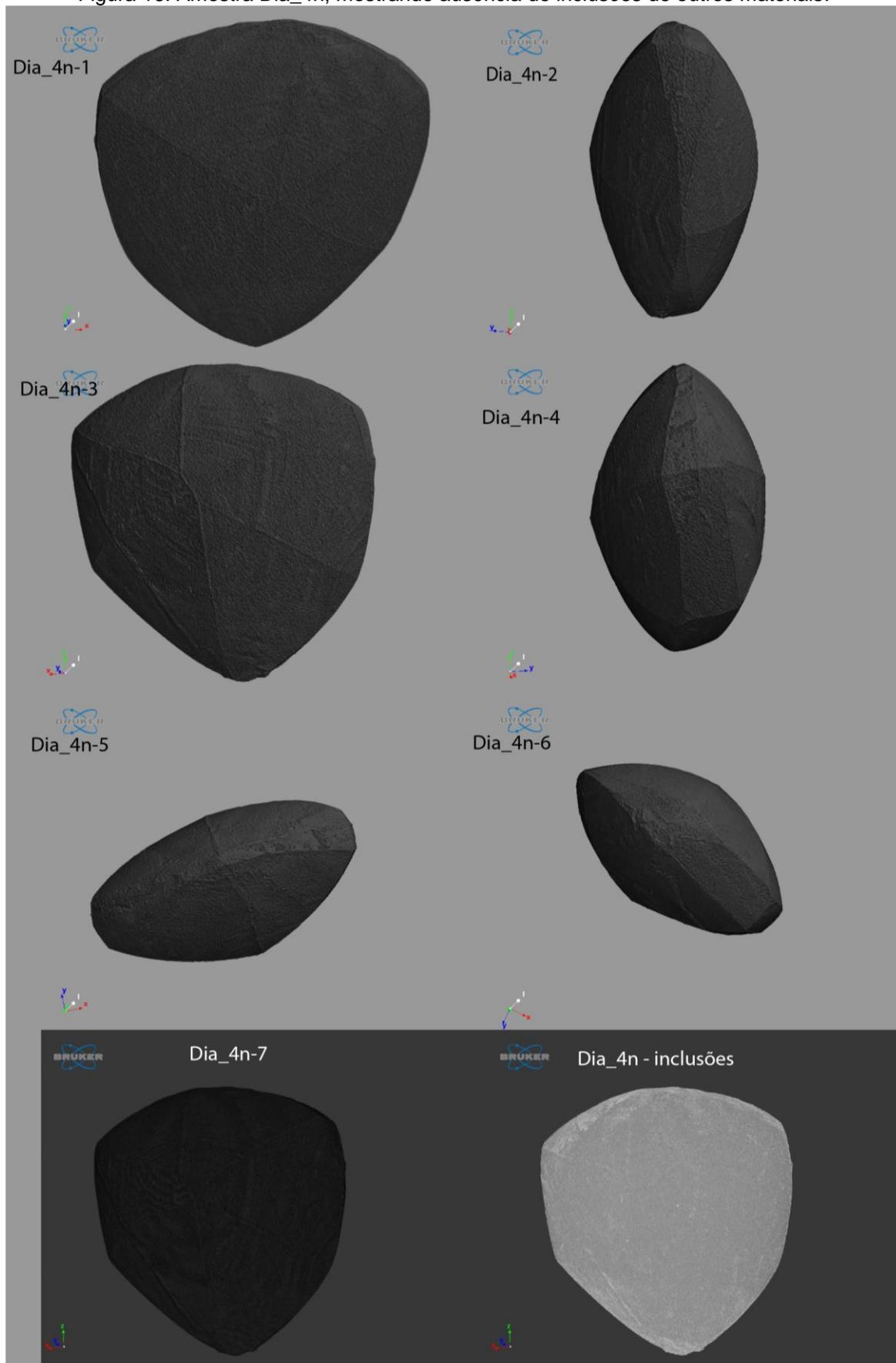
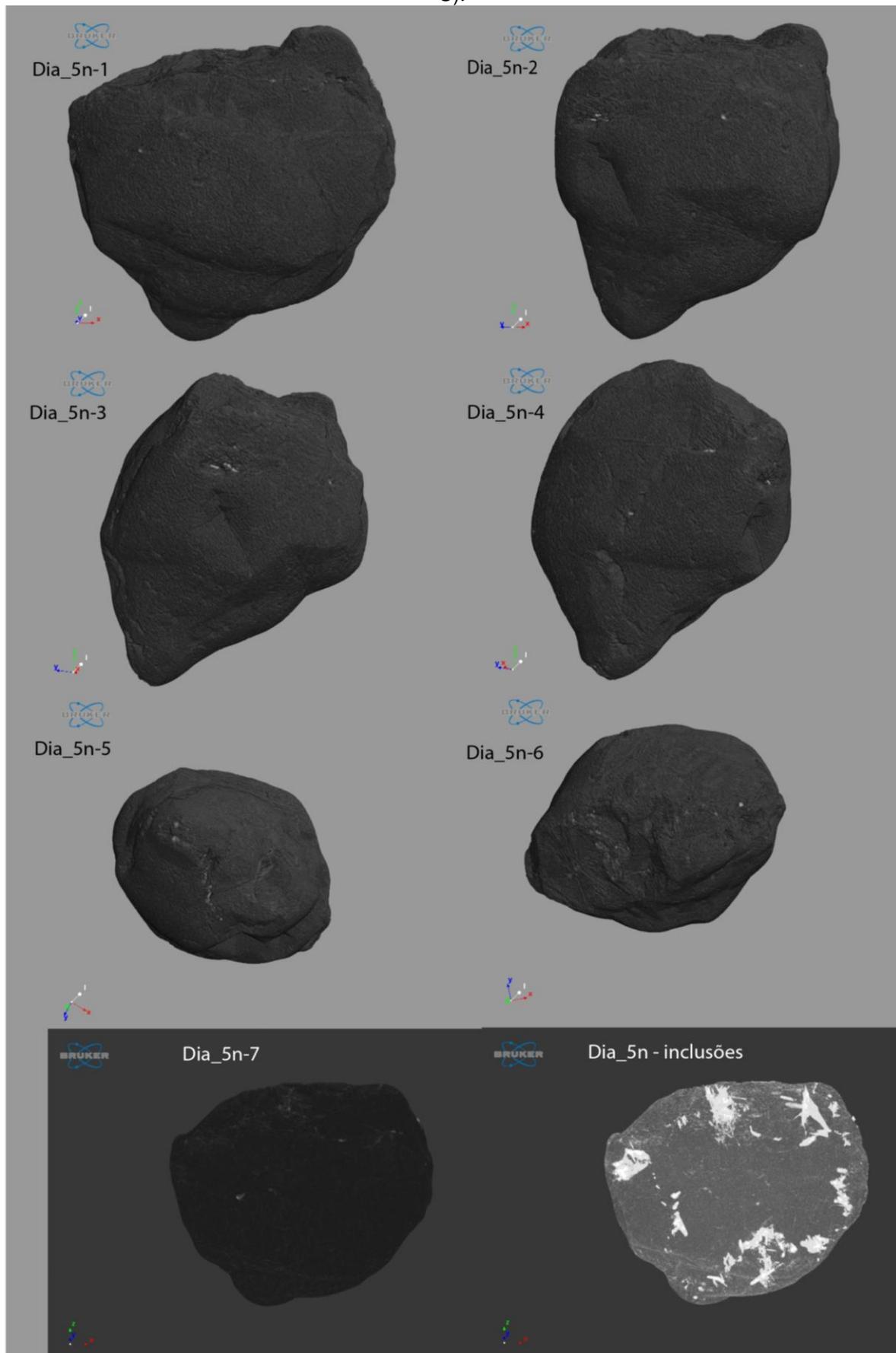


Figura 17: Amostra Dia_5n, com presença intensa de inclusões de mineral de outra composição (não-C).



4.3 RESULTADO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Durante as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram observadas as mesmas feições descritas anteriormente em lupa, utilizando a função de imageamento por elétron secundário (SEI), além de realizadas análises químicas semiquantitativas pontuais (EDS) e imageamento por catodoluminescência (CL).

4.3.1 Análises de Superfície com Elétron Secundário (SEI)

A observação de feições de superfície se deu através da função do imageamento do elétron secundário (SEI). A utilização de menos elétrons ou menos energia na fonte, como energia 5kV, gerou imagens de superfície com maior resolução.

Algumas das feições observadas foram resumidas na tabela 4, a seguir.

Tabela 4: Resumo das feições observadas no MEV.

Amostra	Feições observadas	Figuras
Dia_1n	<i>Trigons, microhillocks, hillocks</i>	18, 19
Dia_2n	<i>Trigons, quadrados de corrosão (tetragons), laminação octaédrica, planos de estratificação, linhas de laminação</i>	20,21,22
Dia_3n	<i>Trigons, texturas em nervuras, linhas de laminação, microhillocks, microestruturas em degraus, hillocks</i>	23,24
Dia_4n	<i>Trigons, linhas de laminação, microdiscos, microestruturas em degraus, hillocks</i>	25,26
Dia_5n	<i>Hillocks em pirâmide, padrão de rede, frosting, terraços</i>	27,28
Dia_As	Linhas e lamelas triangulares de dissolução, fraturas circulares	29,30
Dia_Bs	Linhas e lamelas triangulares de dissolução, fraturas circulares	31,32

Fonte: a autora, 2023.

Além disso, por essa função foram selecionados os pontos de interesse para as análises por EDS e CL, levando em consideração fatores como mudanças na textura e morfologia mineral.

Figura 18: *Trigons* (setas alaranjadas) nas superfícies octaédricas e superfície dodecaédrica com presença de *hillocks* (seta amarela).

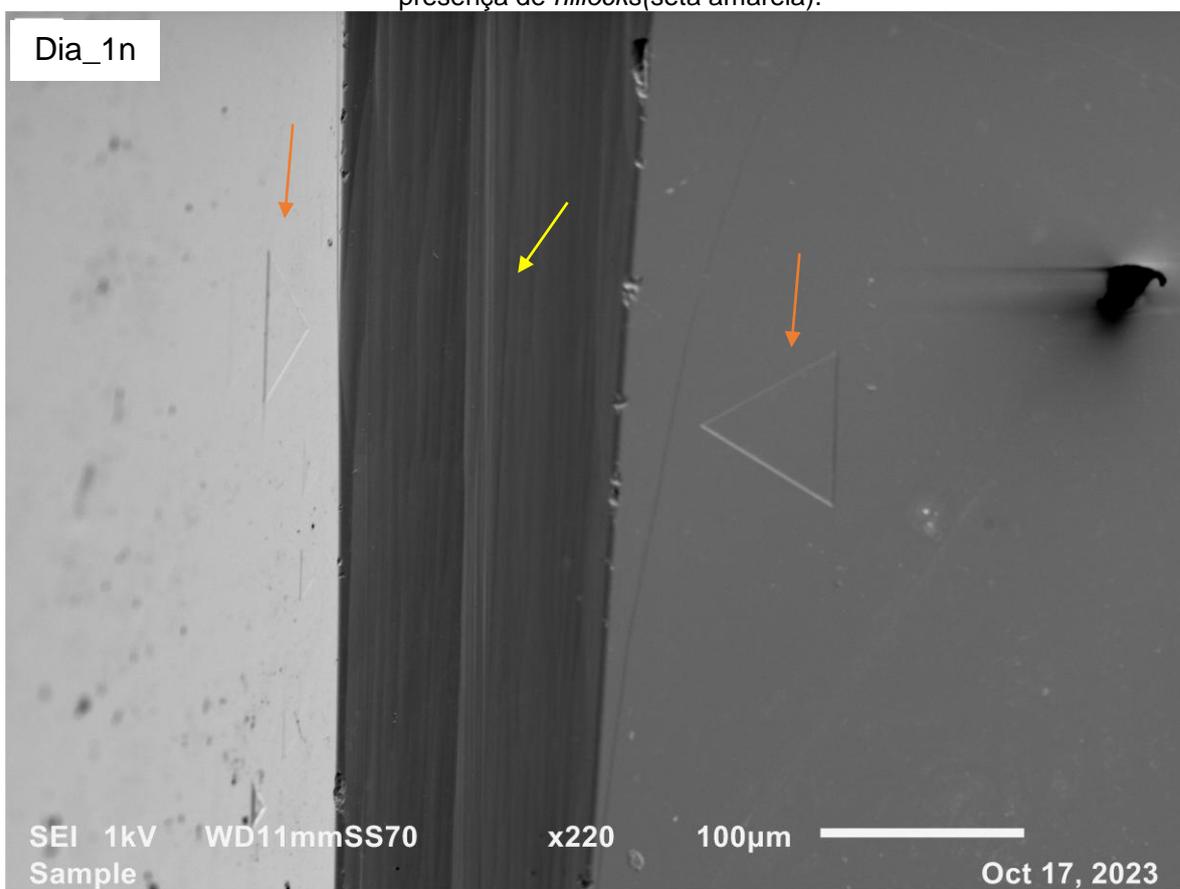


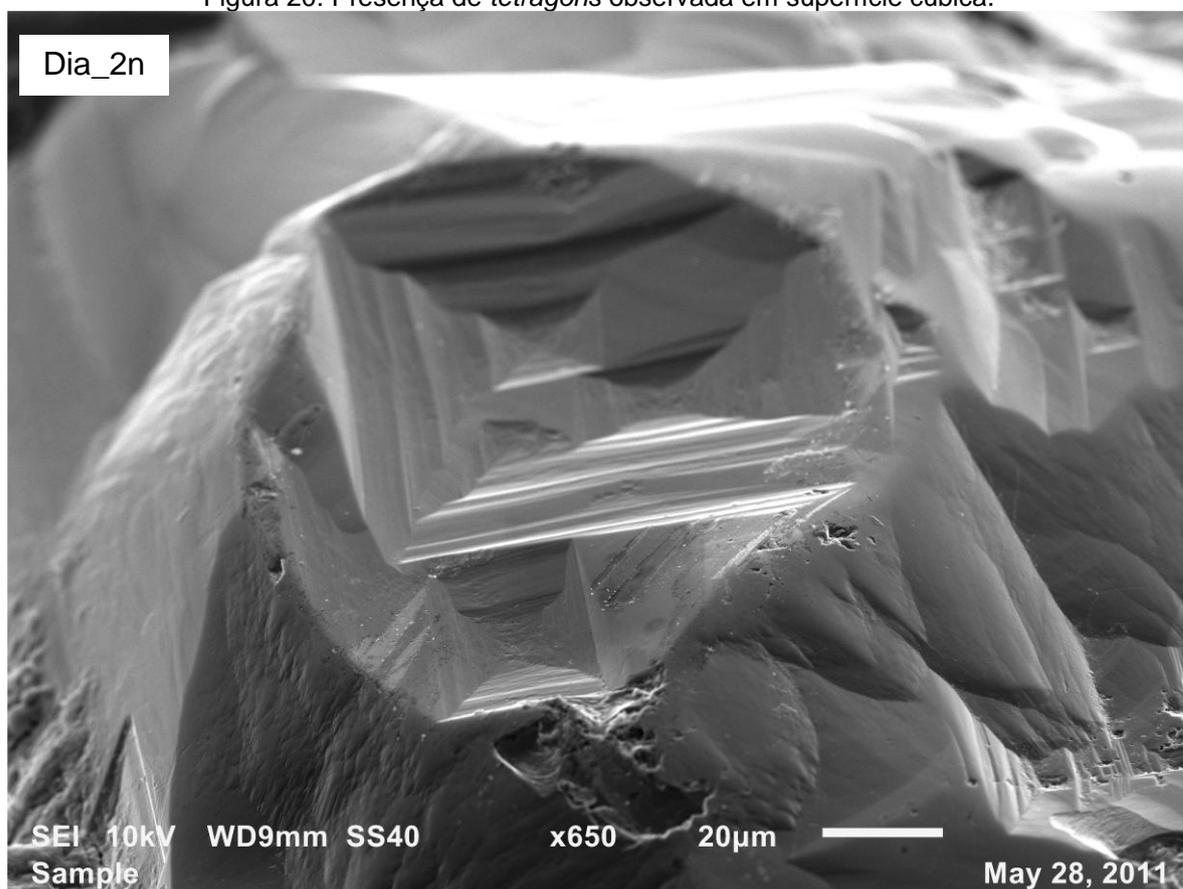
Figura 19: *Trigons* em detalhe em superfície inclinada.Figura 20: Presença de *tetragons* observada em superfície cúbica.

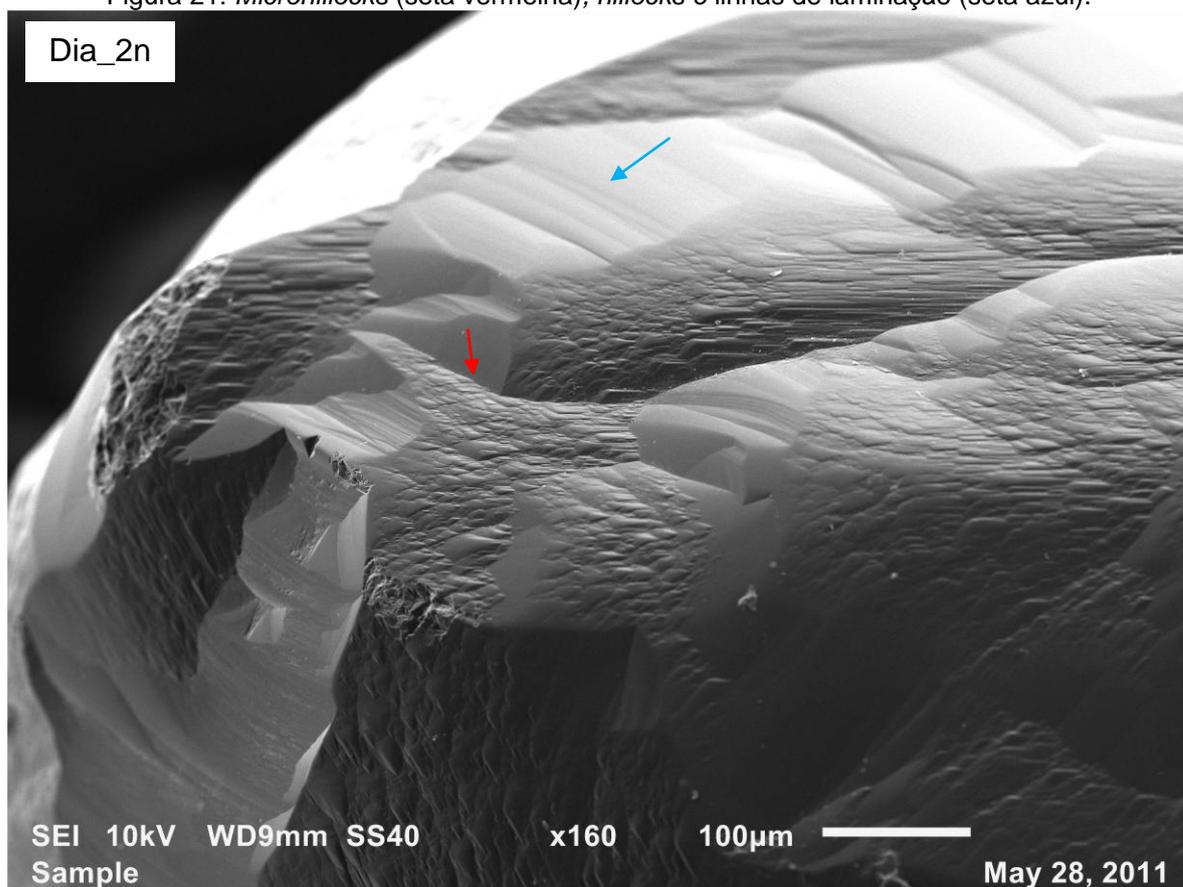
Figura 21: *Microhillocks* (seta vermelha), *hillocks* e linhas de laminação (seta azul).

Figura 22: Laminação octaédrica e planos de estratificação.

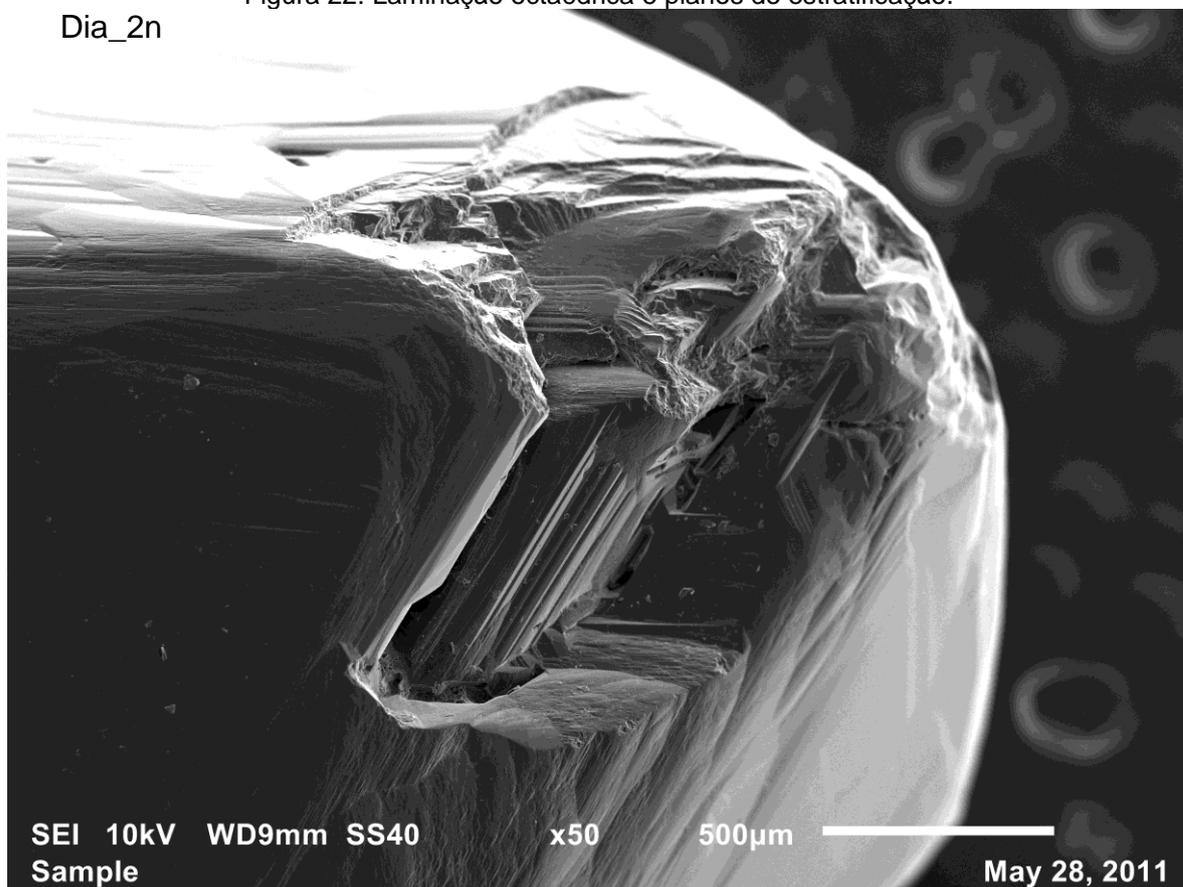


Figura 23: Texturas em nervuras.

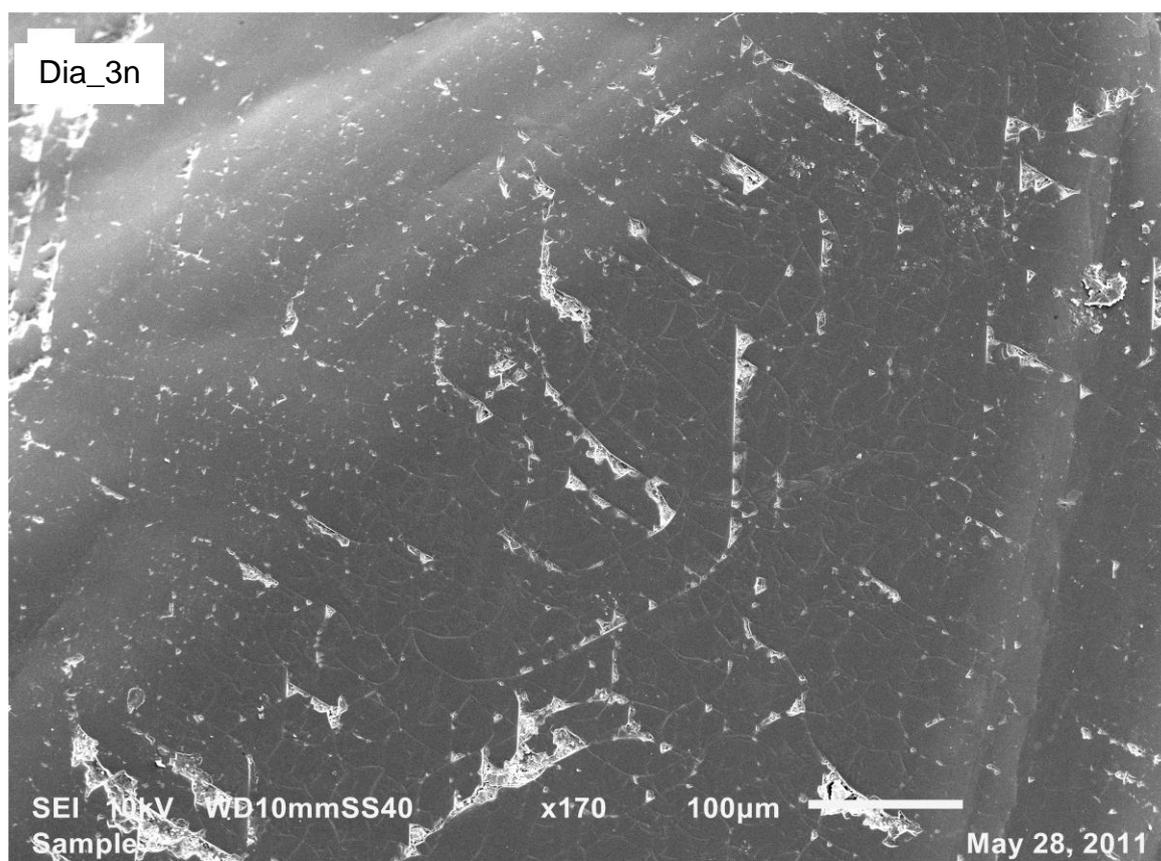


Figura 24: Microestruturas em degraus.

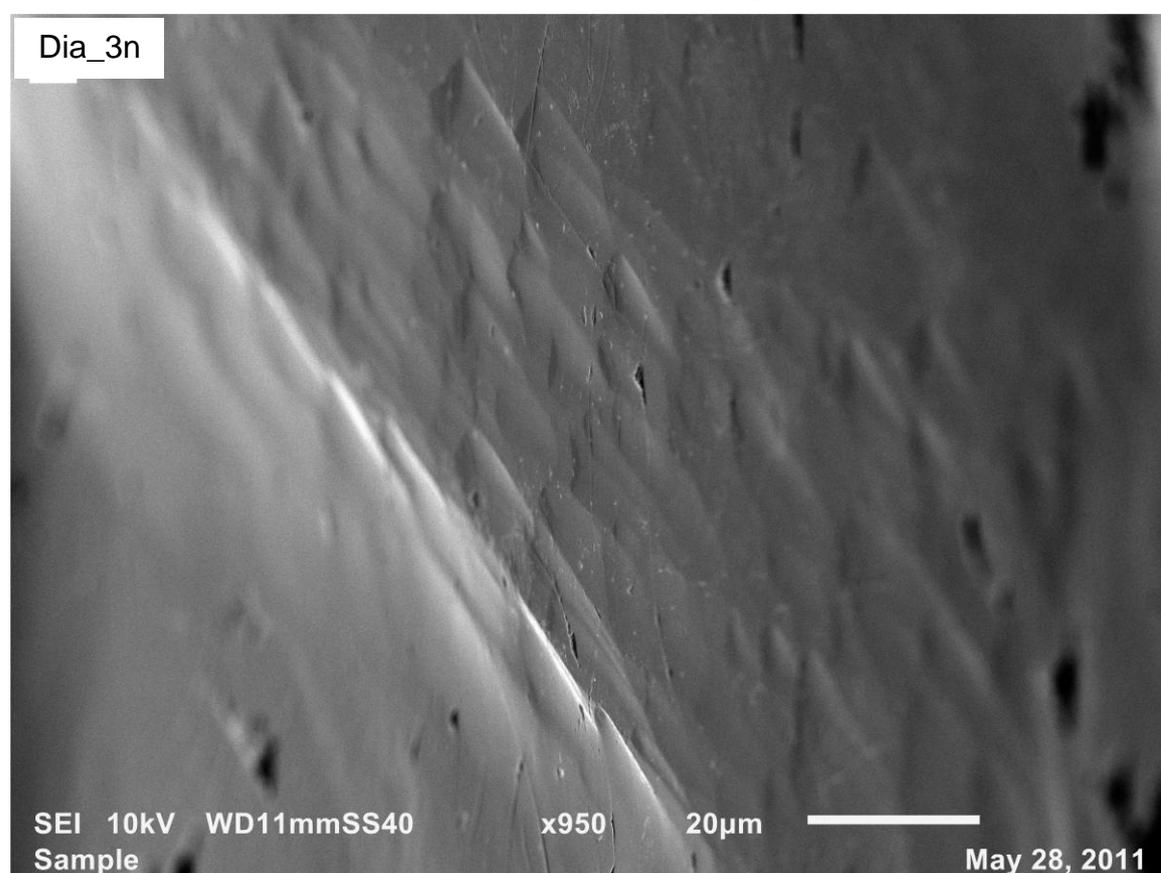


Figura 25: Linhas de laminação e microdiscos (setas roxas).

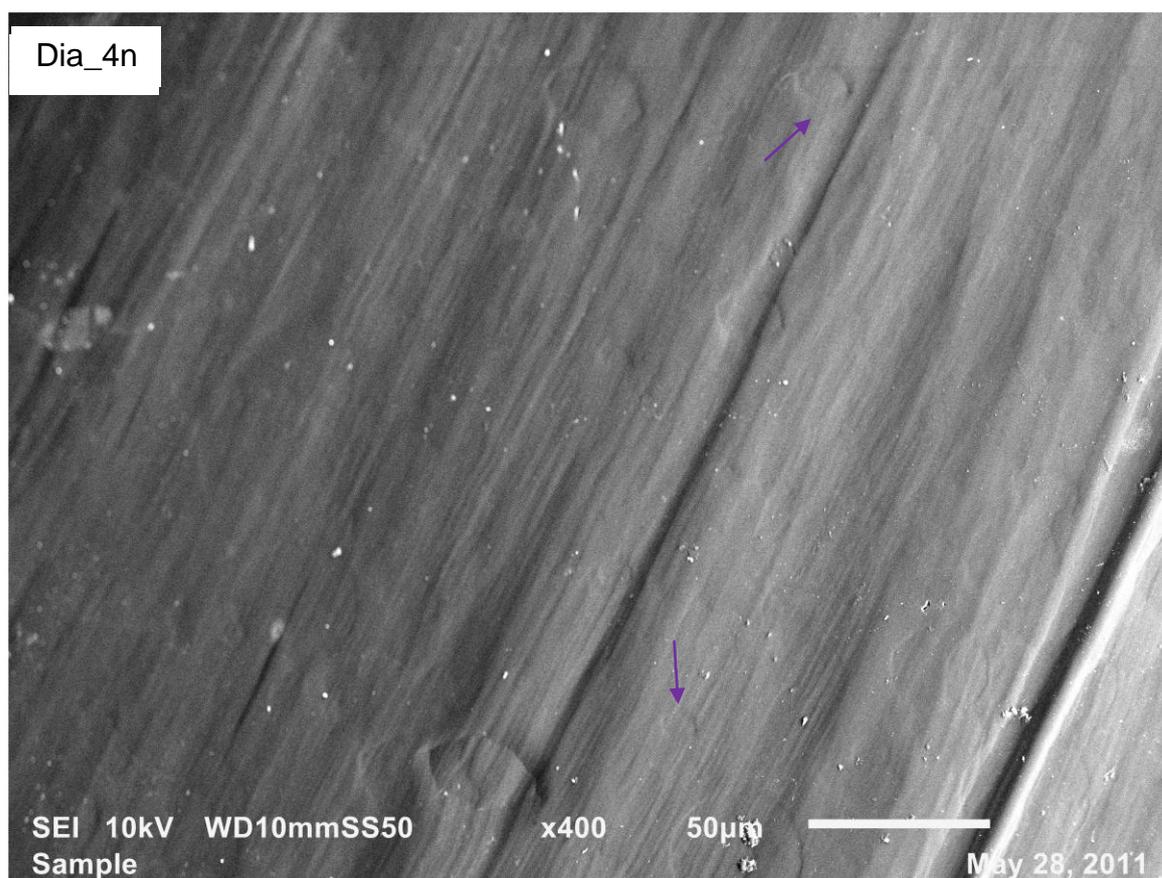
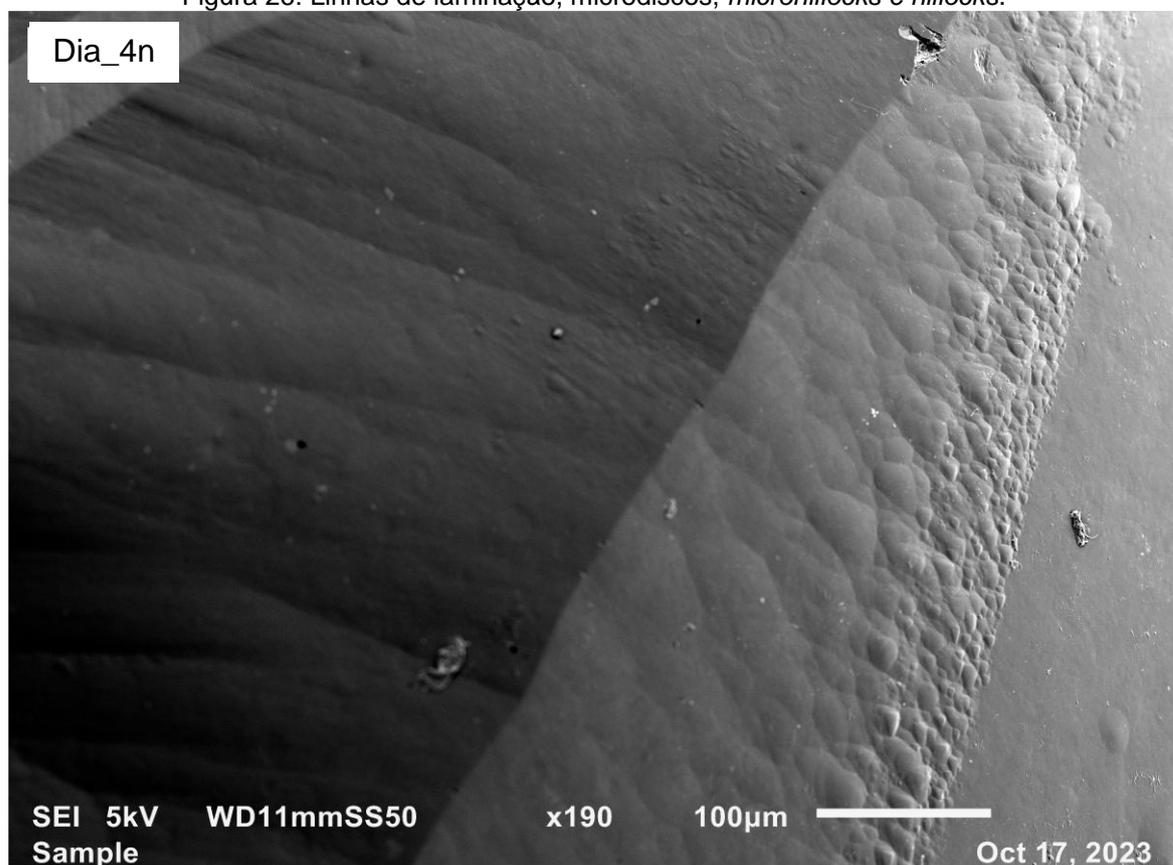
Figura 26: Linhas de laminação, microdiscos, *microhillocks* e *hillocks*.

Figura 27: Detalhe dos planos de estratificação

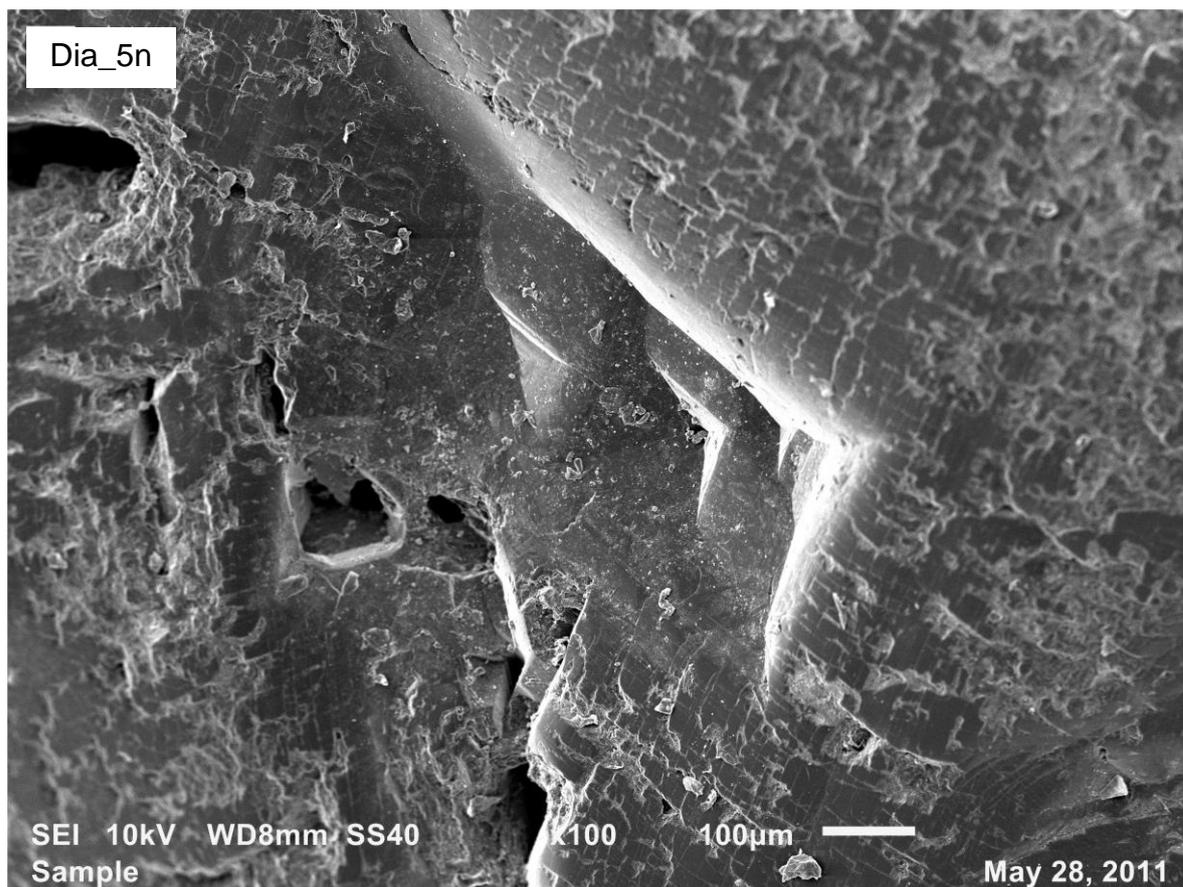


Figura 28: Padrão em rede.

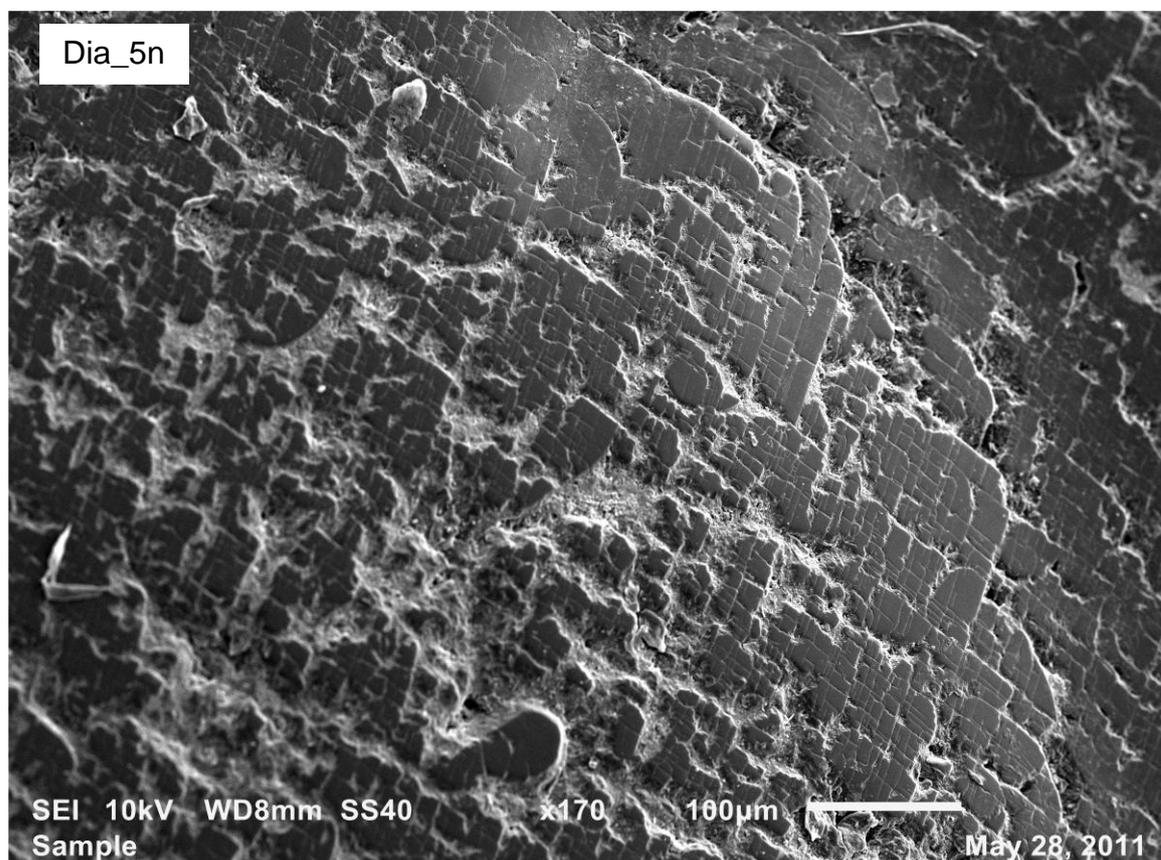


Figura 29: Lamelas triangulares de dissolução.

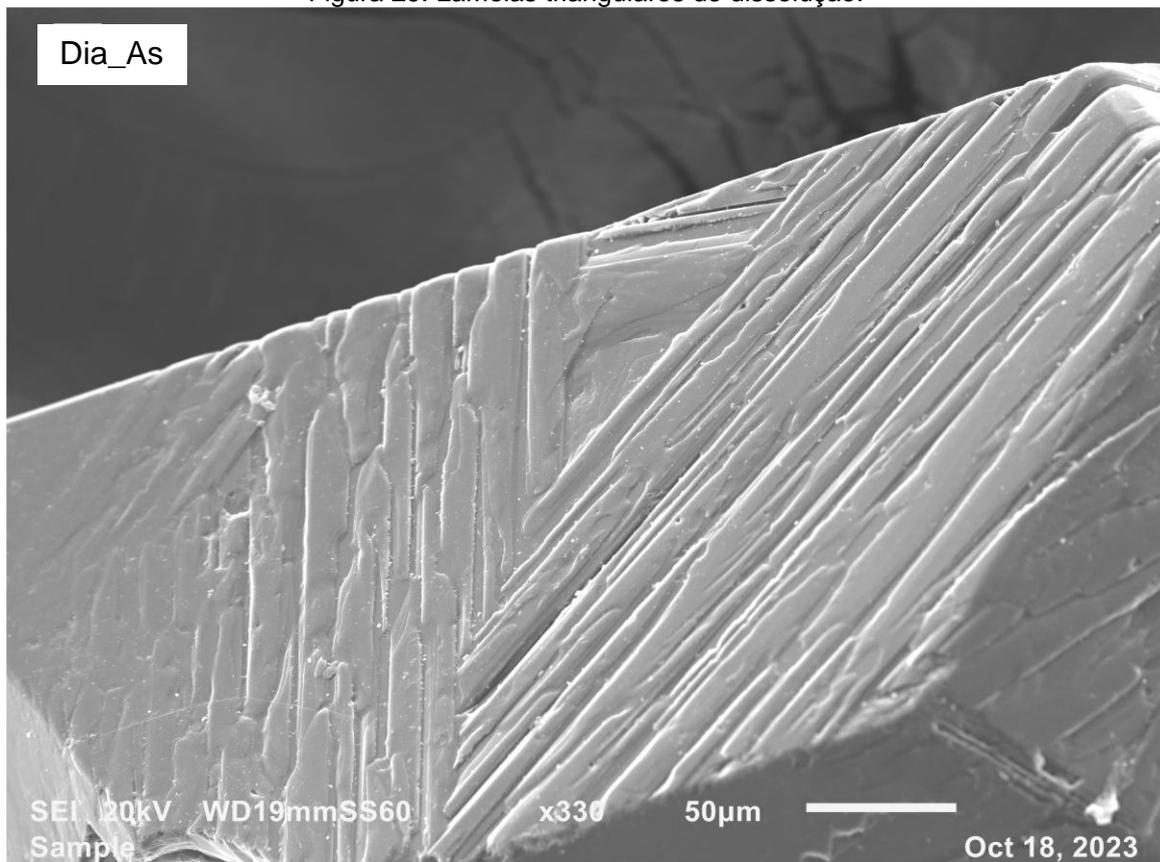


Figura 30: Linhas de dissolução.

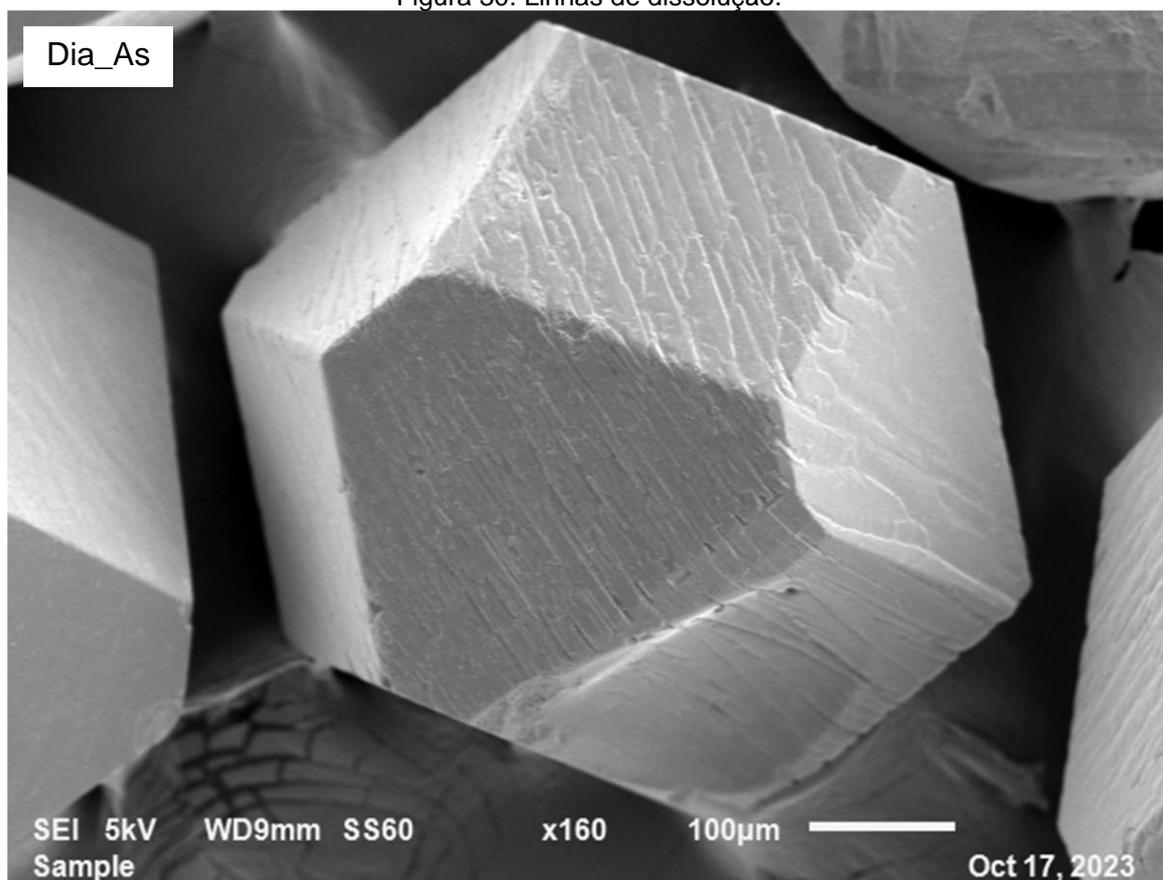


Figura 31: Cristal geminado (drusa) com presença de feições como lamelas triangulares (seta vermelha).

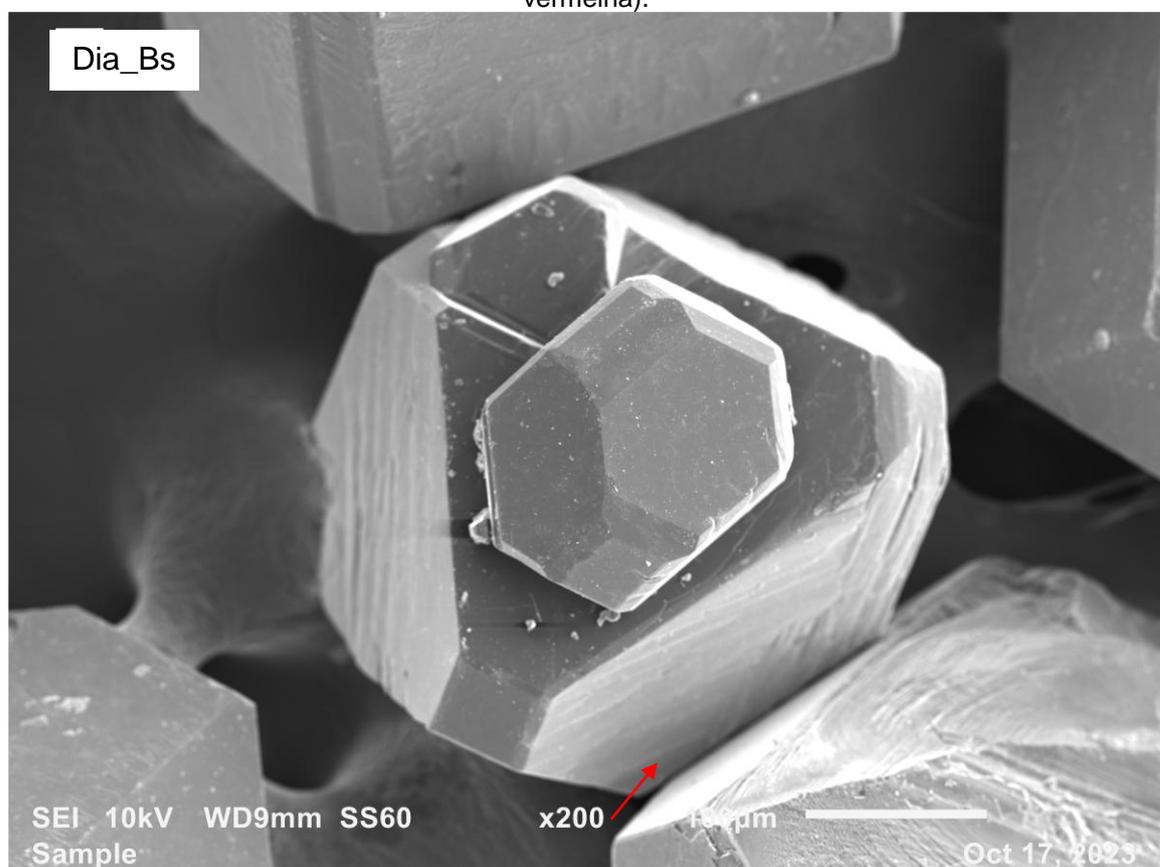
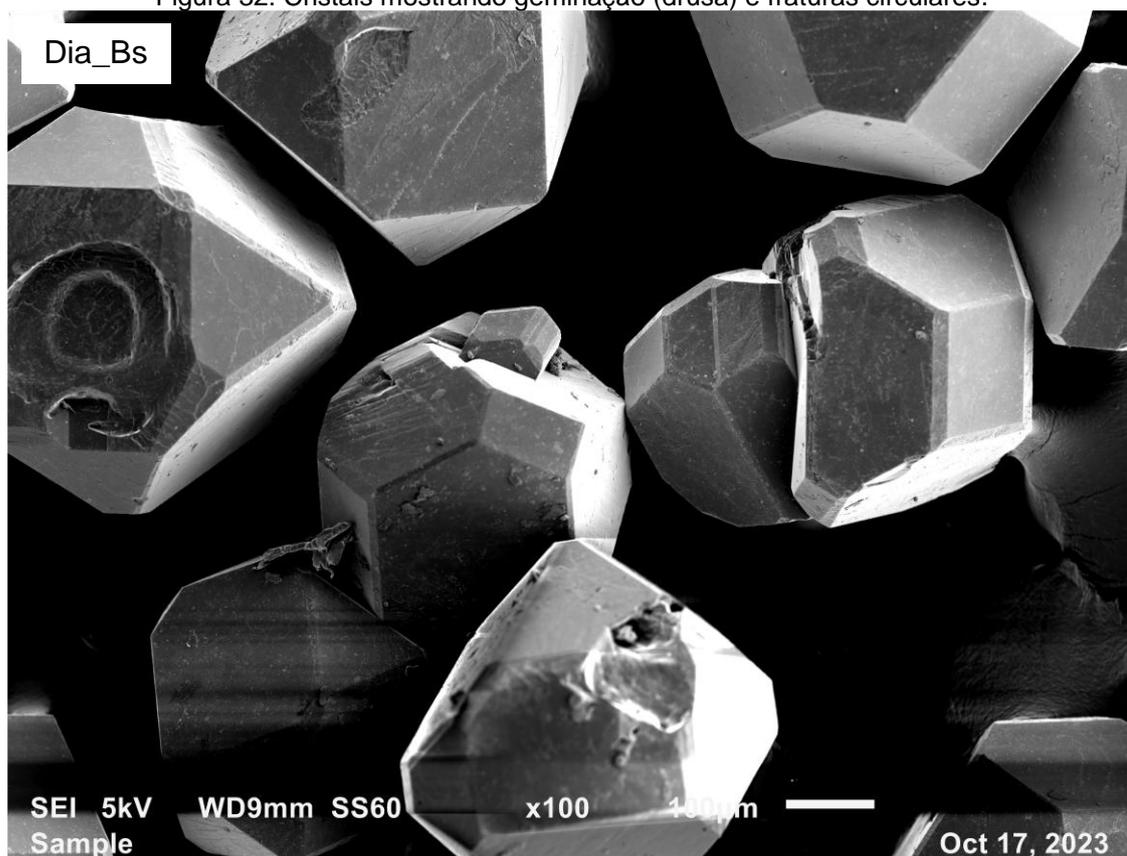


Figura 32: Cristais mostrando geminação (drusa) e fraturas circulares.



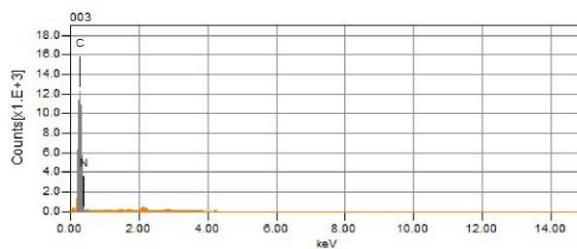
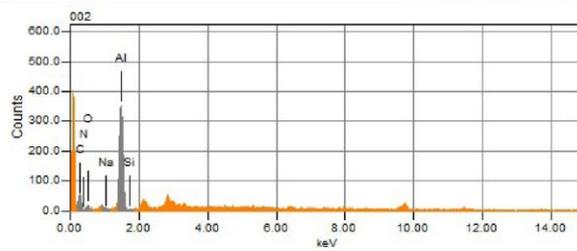
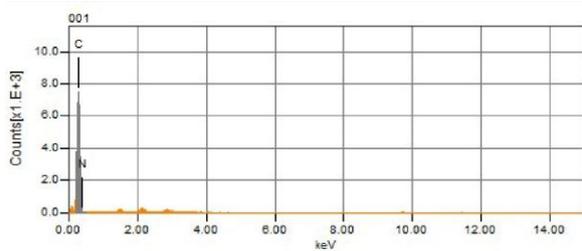
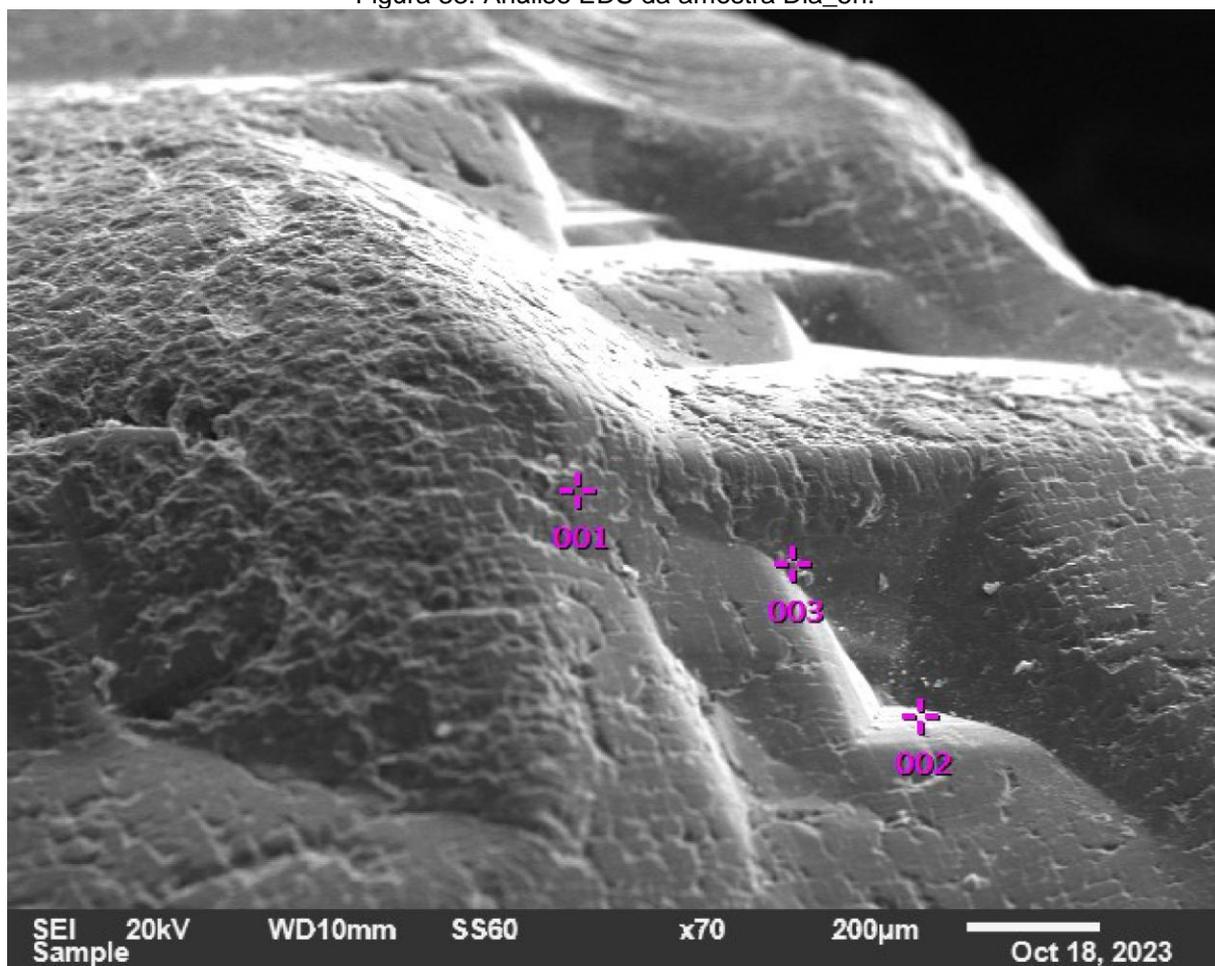
4.3.2 Análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Com o EDS, foram analisados pontos específicos em que dúvidas quanto a composição surgia, devido especialmente a mudanças nas texturas e hábito. Muitas destas análises apresentaram valores de 100% de carbono. Outras análises apresentaram resultados com altos valores relativos de Al, teores recalculados para cerca de 70%. Tais porcentagens foram interpretadas como sendo condizentes com argilominerais, em especial pela presença de elementos químicos subordinados como silício (Si) e oxigênio (O), além de quantias menores de potássio (K), ferro (Fe), magnésio (Mg) e cálcio (Ca). Esta composição foi observada em especial no Dia_5n ao longo de linhas do padrão em rede (figura 33) e, também em fraturas nas demais amostras como é o caso da amostra Dia_1n (figura 34).

Isto não se observou nos diamantes sintéticos em que apenas foi identificado material muito semelhante ao descrito como solvente/catalisador, em ambas as amostras (Dia_As e Dia_Bs), como exemplificado pela análise realizada na amostra Dia_Bs (figura 35), onde no ponto 2 os teores de Fe chegaram a 43%.

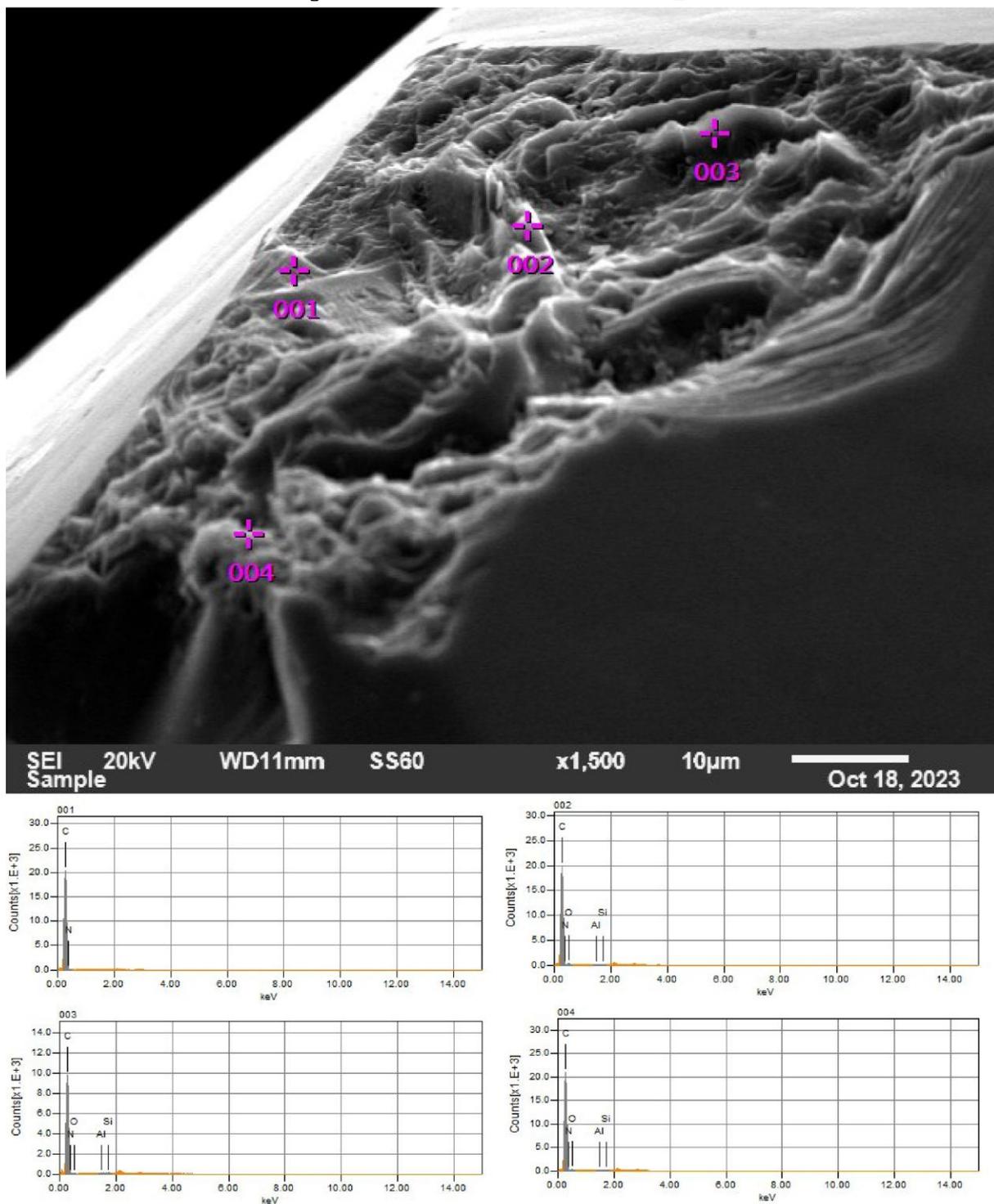
Importante citar que os diamantes naturais foram higienizados com acetona antes da metalização de modo a reduzir possíveis contaminantes, porém, lavagens mais intensas como com água régia diluída foram feitas apenas com a finalidade de remoção da metalização após as análises. Os diamantes sintéticos, após sinterizados passam por um processo intenso de limpeza com fins de reduzir a presença de grafite e restos de solventes/catalisadores em sua superfície.

Figura 33: Análise EDS da amostra Dia_5n.



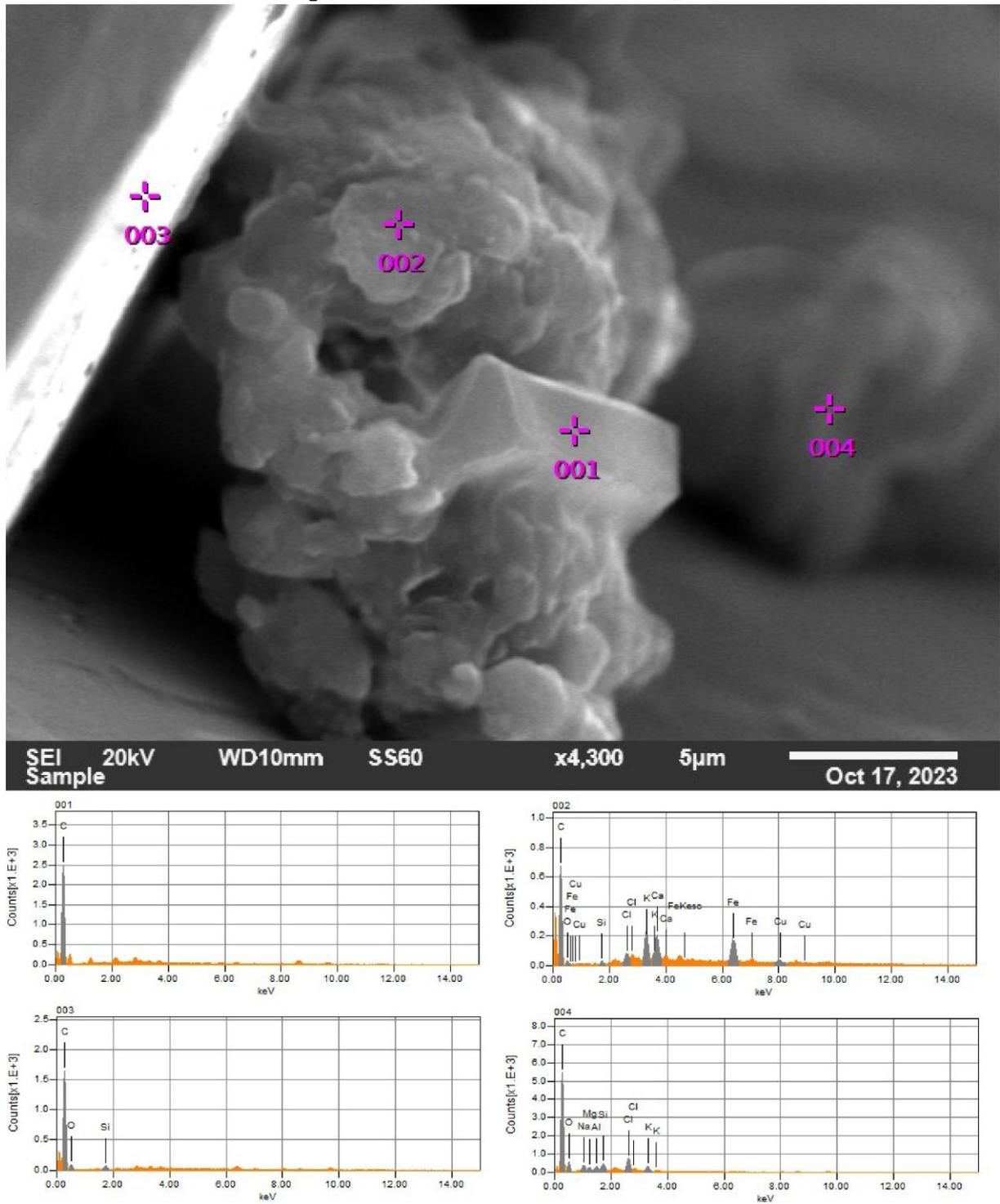
Elaborado pela autora, 2023.

Figura 34: Análise EDS da amostra Dia_1n.



Elaborado pela autora, 2023.

Figura 35: Análise EDS da amostra Dia_Bs.



Elaborado pela autora, 2023.

4.3.3 Análise de Catodoluminescência

Nas análises de catodoluminescência, observaram-se feições distintivas como bandas características de crescimento e também de presença de feições condizentes com a presença de inclusões ou contato com minerais radiogênicos (geração de manchas escuras arredondadas) (TAPPERT; TAPPERT; 2011).

Feições relacionadas à presença de inclusões ou contato com minerais radiogênicos foram observadas em todas as amostras de diamantes naturais na forma de manchas circulares escuras (figura 36 A,C e E; e 37 A,C e E indicadas pelas setas vermelhas), mesmo nos diamantes onde não foram identificadas inclusões previamente como é o caso da amostra Dia_1n. Isso é explicado pela interação com a rocha ao seu redor, que gera defeitos subcristalinos através de mudanças no nível de energia dos átomos (HARRIS *et al.*,2022).

A presença de bandas observáveis na CL nos diamantes Dia_3n (figura 37 C e D) e Dia_4n (figura 37 A e B), indicadas pelas setas amarelas, foram também interpretadas como sendo uma variação composicional, onde possivelmente há a presença de nitrogênio na composição do diamante, caracterizando-o como tipo I (TAPPERT; TAPPERT, 2011), sendo as partes mais claras interpretadas como mais ricas em nitrogênio e as mais escuras com um teor menor. Porém mais análises são necessárias para realizar essa distinção com precisão, tendo em vista que as análises de EDS realizadas nas mesmas bandas não foram capazes de detectar quantidades significativas de nitrogênio.

A presença de variações composicionais também foi observada nos diamantes sintéticos, em especial naquelas superfícies identificadas como geradas pela deposição de solvente/catalisador (figura 37 G).

Outra possibilidade para as linhas observadas em CL, em especial para as amostras Dia_3n e Dia_4n, é a de pulsos de crescimento, onde há a marcação no cristal através de pequenas deformações cristalográficas captadas pelo equipamento.

Figura 36: Dia_1n (A-D) e Dia_2n (E-F).As imagens A, C e E foram adquiridas usando CL, as imagens B,D,F foram adquiridas pelo SEI, as setas vermelhas indicam exemplos de manchas geradas por radiação.

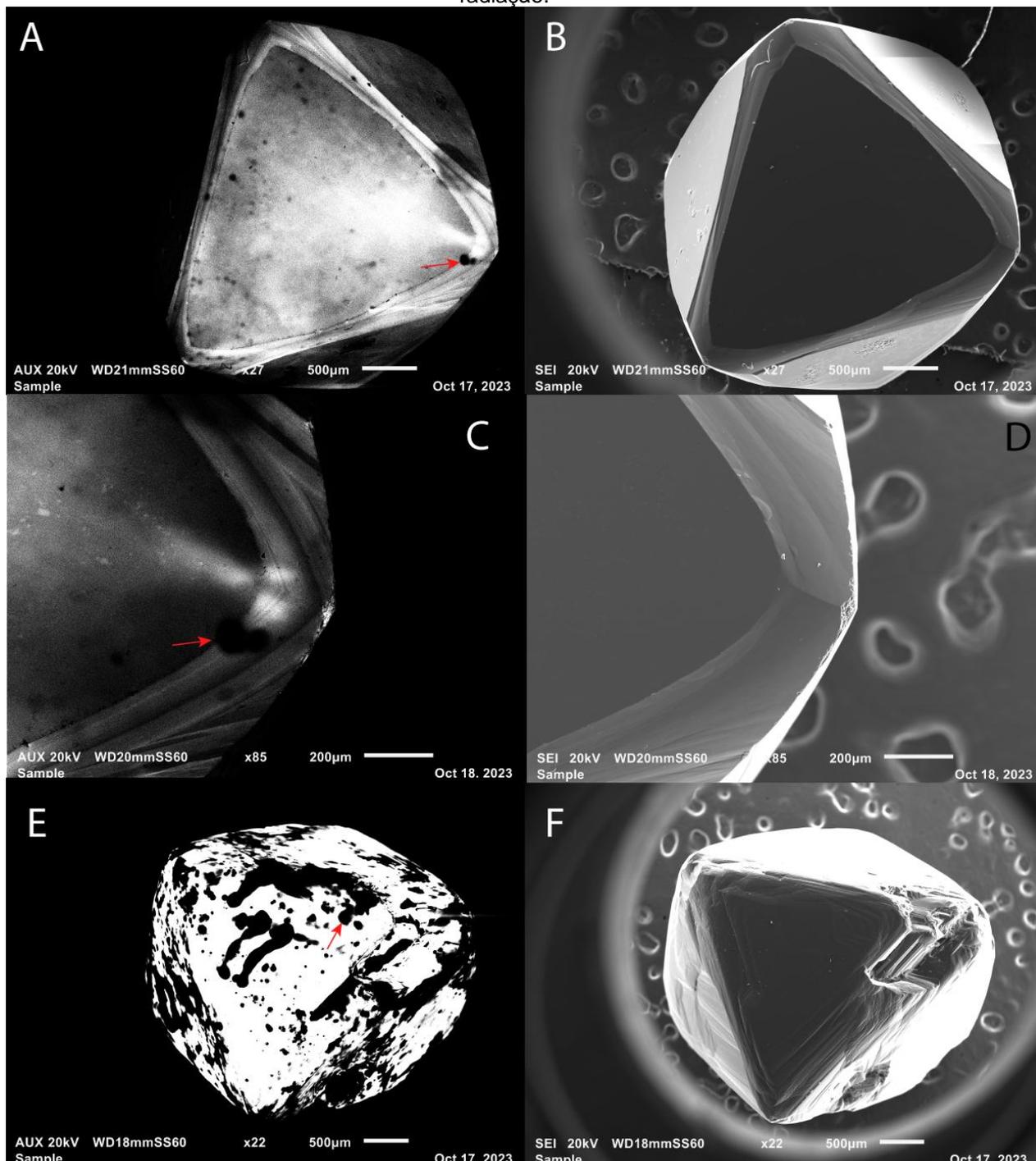
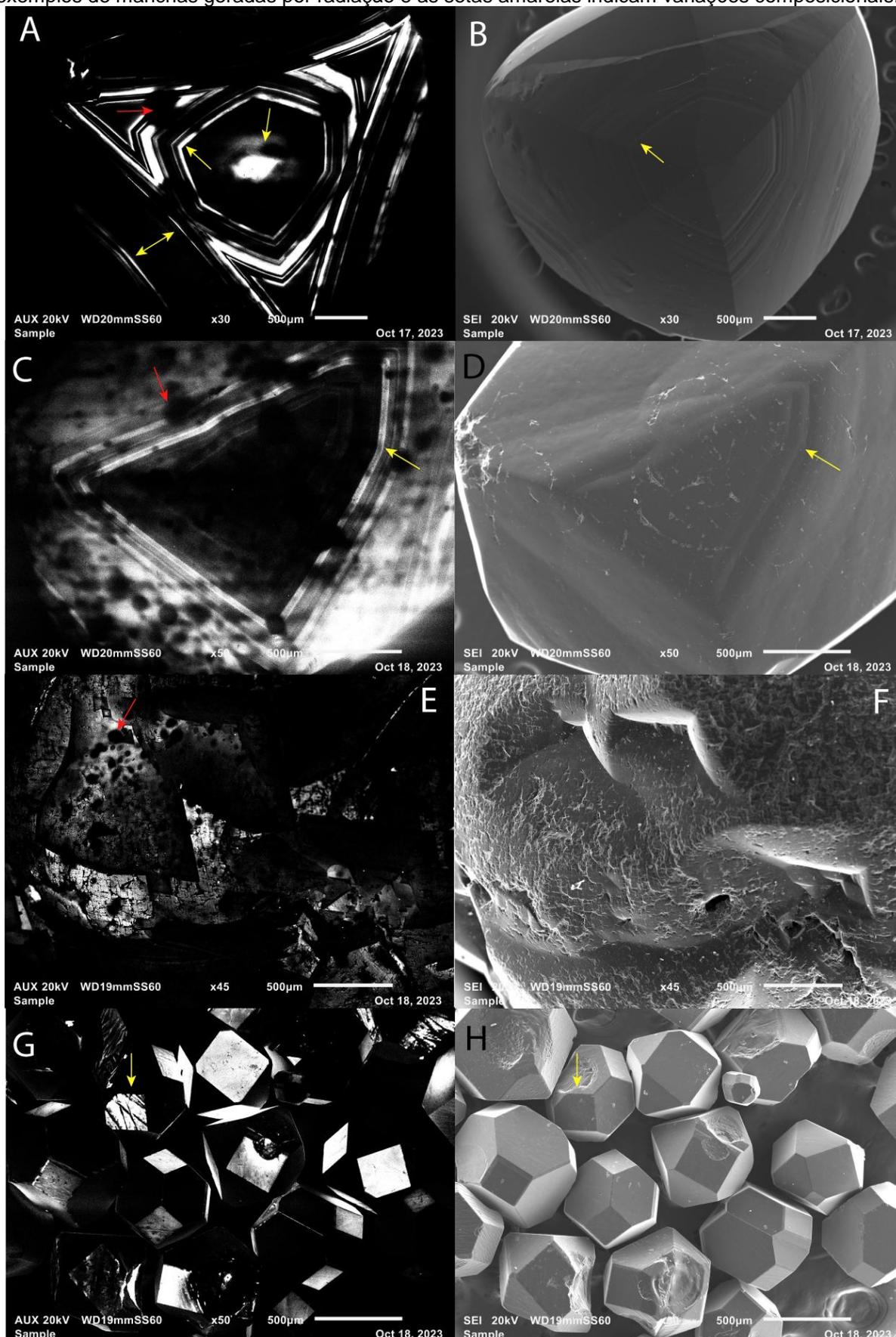


Figura 37: Dia_4n (A-B), Dia_3n (C-D), Dia_5n (E-F) e Dia_Bs (G-H). As imagens A, C E, G foram adquiridas usando C,L as imagens B,D,F,H foram adquiridas pelo SEI, as setas vermelhas indicam exemplos de manchas geradas por radiação e as setas amarelas indicam variações composicionais.



4.4 RESULTADO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Foram realizadas duas análises de Raman, a primeira com o equipamento de Raman portátil -Rigaku CQL Max ID, com comprimento de onda de 1064nm que não possui microscópio acoplado, portanto não sendo possível imaginar em quais das faces cristalográficas do diamante o espectro foi obtido.

Já para as análises realizadas no CME (Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR), foram feitos esforços para que os espectros fossem obtidos nas faces octaédricas, além de utilizar o laser de comprimento de onda de 532nm. Tal esforço se mostrou positivo apenas no caso das amostras Dia_1n e Dia_2n onde se observaram inclusive feições de superfície como *trigons* nas faces onde o laser incidiu.

O deslocamento do espectro Raman esperado em $1332,5\text{cm}^{-1}$ para mais ou menos, foi evento observado em todas as amostras. É importante reforçar que os espectros foram adquiridos utilizando-se de dois equipamentos com comprimentos de onda diferentes. Além disso, foi possível observar que o espectrômetro Rigaku CQL Max ID, que opera na faixa de 1064nm, equivalente ao infravermelho, produziu espectros com correção de linha de base e, também, mais próximos ao valor esperado.

Os espectros coletados utilizando o espectrômetro Raman Confocal da WITEC, com a configuração de 532nm apresentaram influência de luminescência/fluorescência, causada pela excitação do laser nas amostras. Além do pico centrado em $1334,8\text{cm}^{-1}$ correspondente ao diamante, um pico centrado em 1450cm^{-1} foi observado nas amostras Dia_2n e Dia_5n. As análises foram repetidas e apresentaram variações nos resultados, porém com um desvio padrão inferior a 2cm^{-1} .

Na amostra Dia_4n, foi observado também uma banda próxima à 1818cm^{-1} , considerada como sendo referente a uma banda de luminescência de cor amarela. Tal fenômeno é conhecido como espalhamento Raman, onde há a geração de fótons pela interação do laser com o composto. É calculado através da equação 3:

$$\lambda [nm] = \frac{1}{\frac{1}{\lambda L [nm]} - \frac{Raman\ Shift [cm^{-1}]}{10^7}} \quad (3)$$

Onde λ é o pico em nm, λL é o comprimento de onda do laser (neste caso foi usado 532nm) e Raman Shift é o valor máximo obtido no pico Raman em cm^{-1} . E posteriormente comparado com o espectro visível, sendo o comprimento de onda da luz amarela (590 nm) correspondente ao resultado obtido.

Duas interpretações possíveis para o pico de $1450cm^{-1}$ incluem a presença de hibridizações do tipo sp^3 (FALCADE, 2015), presentes comumente no grafite ou então a comprovação da presença de centros N-V de nitrogênio, característicos de diamantes do tipo I (MINGYANG *et al.*, 2019). Por ter sido realizada em temperatura ambiente (aproximadamente $25^\circ C$ ou 300K), os picos não são tão característicos, e na verdade um pouco difíceis de observar.

As análises Raman foram utilizadas de modo a comprovar a espécie química do material através de comparação posterior dos espectros com banco de dados públicos como RRUFF™ Project e posteriormente os espectros foram utilizados para gerar os dados de tensões biaxiais residuais e fator de qualidade.

A luminescência das amostras não foi removida ou considerada como *background*. Todos os dados foram então organizados por amostras e seus espectros compilados gerados utilizando o *software* OriginPro 8.5 (Figuras de 38-44), e analisados utilizando o *software* Spectragryph V. 1.2.16.1, os espectros individuais encontram-se na seção de apêndices.

Figura 38: Espectros Raman compilados da amostra Dia_1n.

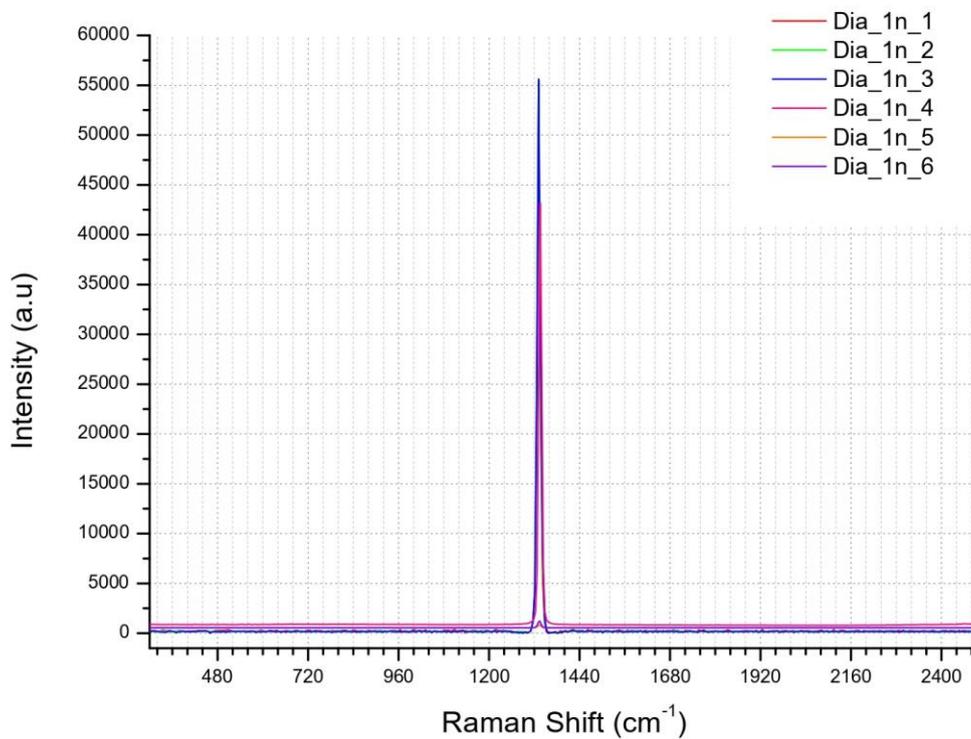


Figura 39: Espectros Raman compilados da amostra Dia_2n.

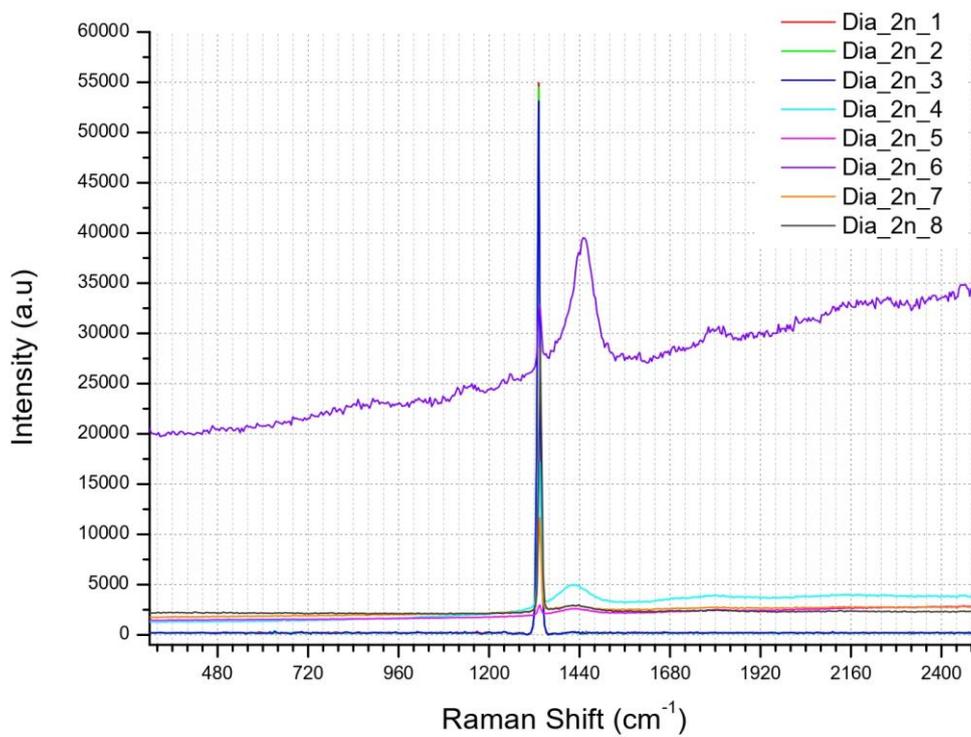


Figura 40: Espectros Raman compilados da amostra Dia_3n.

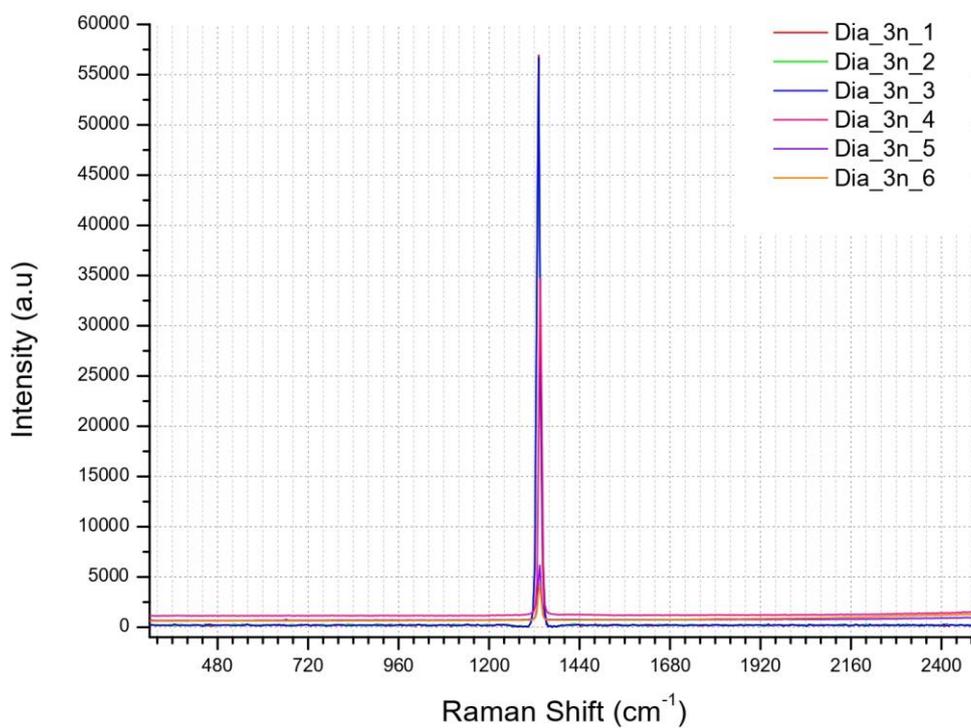


Figura 41: Espectros Raman compilados da amostra Dia_4n.

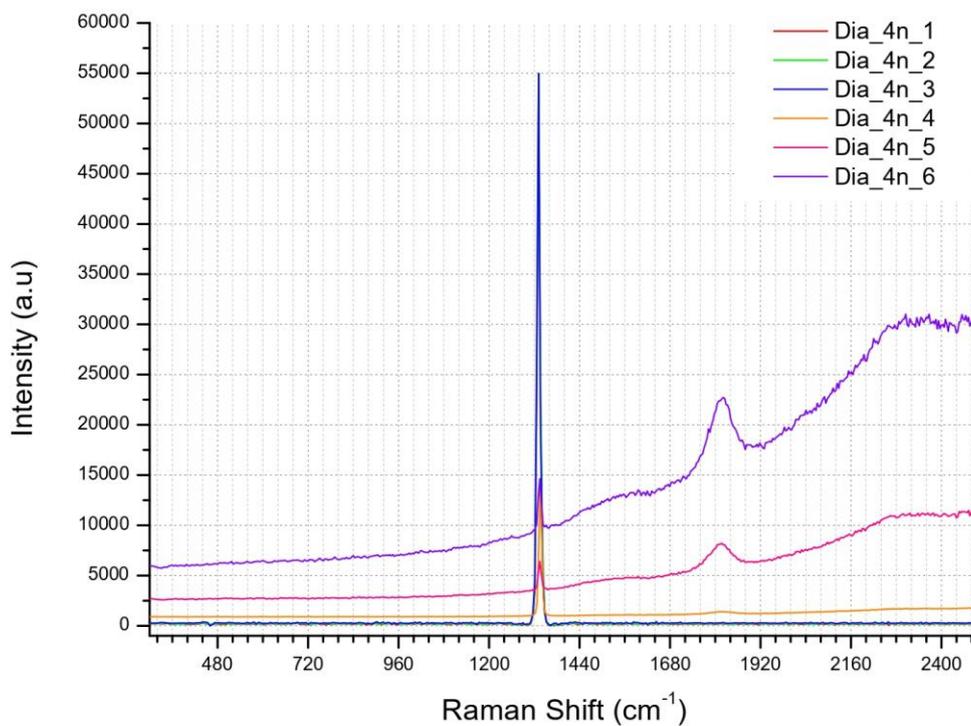


Figura 42: Espectros Raman compilados da amostra Dia_5n.

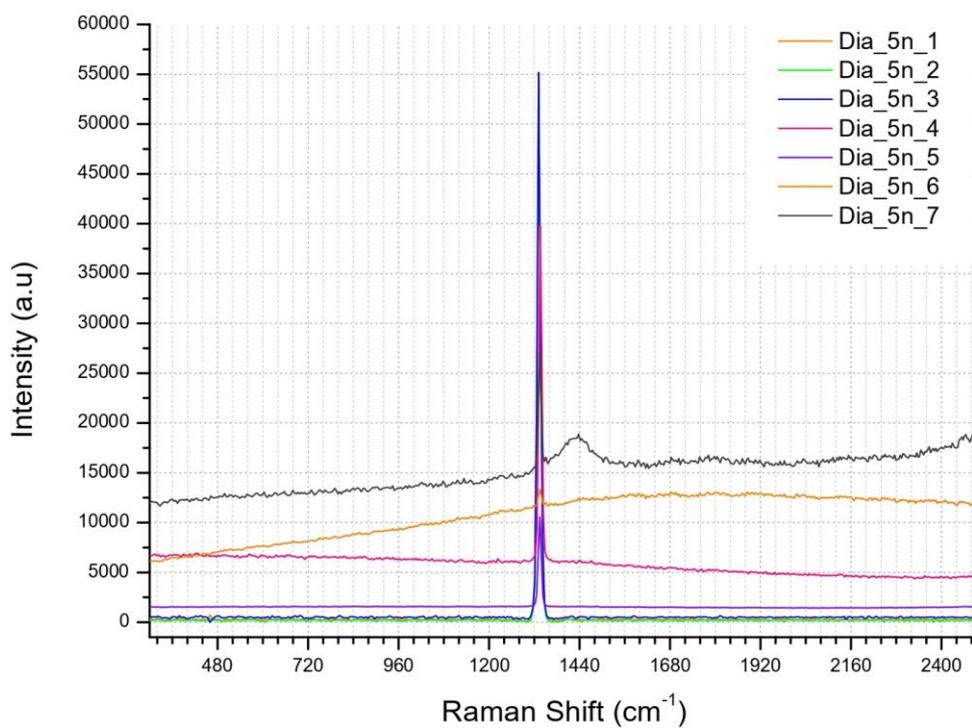


Figura 43: Espectros Raman compilados da amostra Dia_As.

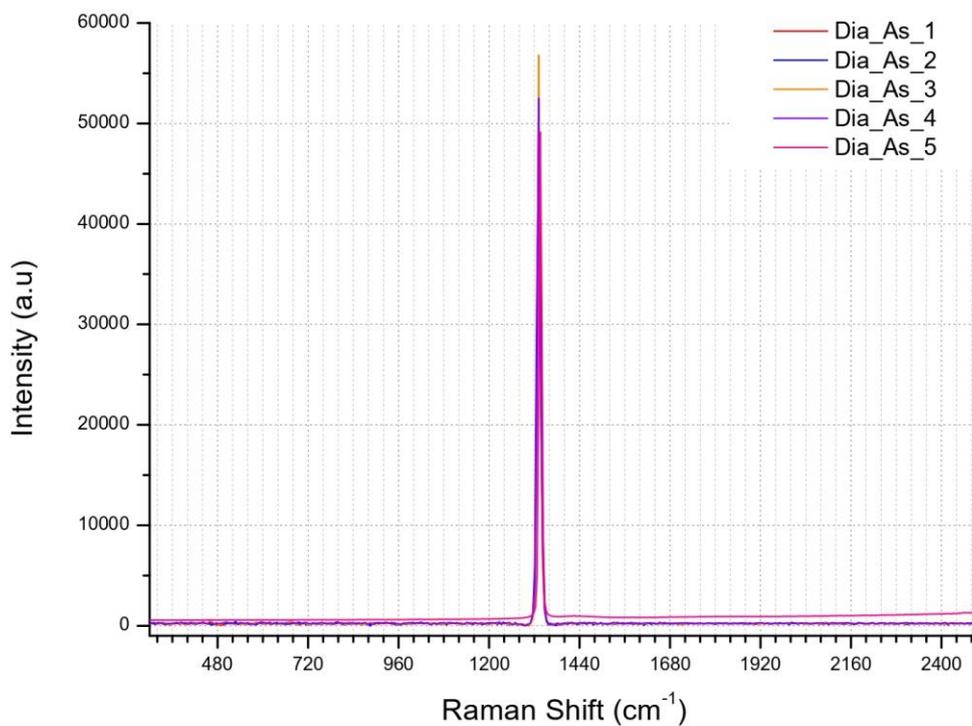
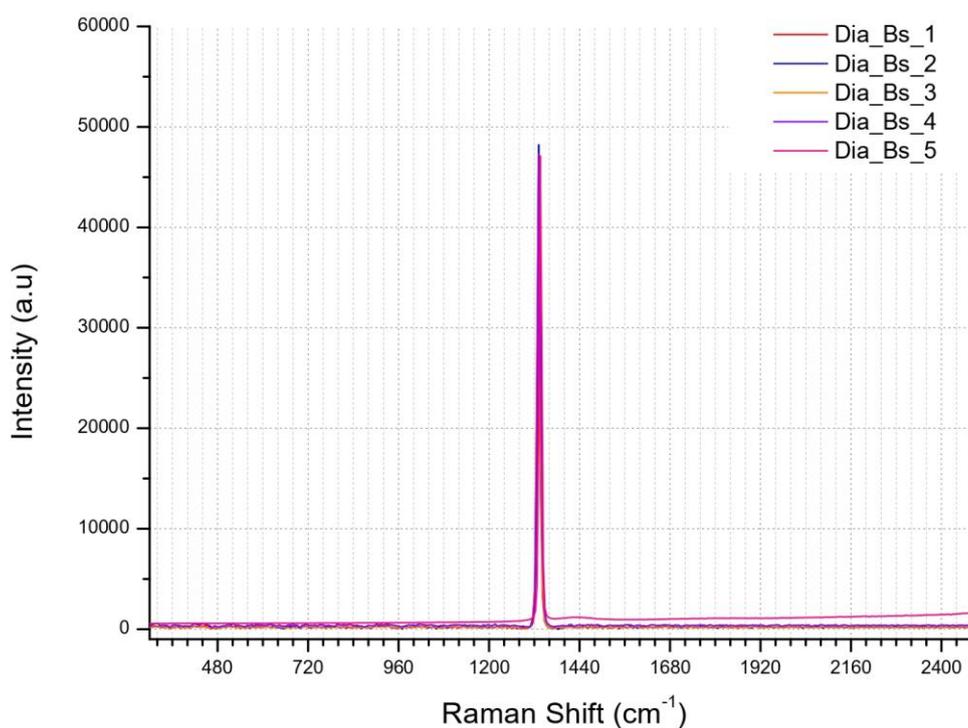


Figura 44: Espectros Raman compilados da amostra Dia_Bs.



Os dados referentes a posição média do pico de diamante e FWHM (*Full WidthatHalf Maximum*) foram tabelados (tabela 5) e analisados de acordo com os cálculos de tensão residual (JIA *et al.*, 2011) (resultados na tabela 6) e cálculos de fator de qualidade (GAYDAYCHUK; LINNIK, 2019) (resultados na tabela 7).

Tabela 5: Posição média e FWHM dos picos das amostras de diamantes analisadas.

Amostra	Posição Média do Pico de Diamante (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
Dia_1n	$1334,04 \pm 1,60$	$15,53 \pm 6,63$
Dia_2n	$1333,1 \pm 1,58$	$8,14 \pm 4,77$
Dia_3n	$1333,0 \pm 2,48$	$11,42 \pm 0,43$
Dia_4n	$1333,86 \pm 2,12$	$23,19 \pm 34,7$
Dia_5n	$1334,1 \pm 1,63$	$11,26 \pm 0,72$
Dia_As	$1333,66 \pm 2,25$	$10,97 \pm 1,25$
Dia_Bs	$1333,42 \pm 2,14$	$10,45 \pm 0,67$

Fonte: a autora, 2023.

Os resultados para a tensão biaxial residual (σ) (tabela 6) possuem relação com as condições de formação, tamanho do diamante e no caso de diamantes sintéticos

a quantia de ligantes empregada (ROSA,2023). Os resultados observados demonstram condições compressivas de deformação (JIA *et al.*, 2011).

Por ter sido aplicado também em diamantes naturais, e ter sido possível observar resultados negativos, pode se concluir que os diamantes finalizaram seu processo de cristalização em condições compressivas, fato este esperado visto que os diamantes finalizam sua cristalização ainda no manto. O menor valor encontrado foi para a amostra Dia_5n e o maior (mais positivo) foi o da amostra Dia_3n.

Tabela 6: Dados de γ (cm^{-1}) e σ (GPa) das amostras, já calculados.

Amostra	Posição Média do Pico de Diamante (cm^{-1})	Tensão residual (σ) média GPa
Dia_1n	1334,04 \pm 1,60	-1,25 (\pm 1,08)
Dia_2n	1333,1 \pm 1,58	-0,67 (\pm 1,01)
Dia_3n	1333,0 \pm 2,48	-0,61 (\pm 0,92)
Dia_4n	1333,86 \pm 2,12	-1,14 (\pm 0,93)
Dia_5n	1334,1 \pm 1,63	-1,29 (\pm 0,69)
Dia_As	1333,66 \pm 2,25	-1,02 (\pm 1,10)
Dia_Bs	1333,42 \pm 2,14	-0,87 (\pm 1,13)

Fonte: A autora, 2023.

Quanto ao fator de qualidade, foi possível identificar valores mais elevados para as amostras de diamantes naturais, porém como alguns dos espectros analisados apresentaram menor intensidade relativa para o pico referente ao diamante – em especial pela dificuldade em se obter o espectro com o laser incidindo de modo perpendicular a face do diamante – eles influenciaram os resultados de fator de qualidade médio das amostras, que apesar de não apresentarem picos referentes à grafitação, apresentam maior influência de luminescência e também problemas referentes a faces irregulares.

Tabela 7: Fator de qualidade máximo e médio das amostras analisadas.

Amostra	Posição Média do Pico de Diamante (cm^{-1})	Fq máximo (%)	Fq médio (%)
Dia_1n	1334,04 \pm 1,60	97,41	69,21 \pm 33,16
Dia_2n	1333,1 \pm 1,58	96,44	69,98 \pm 36,51
Dia_3n	1333,0 \pm 2,48	97,19	83,65 \pm 20,16
Dia_4n	1333,86 \pm 2,12	97,02	58,7 \pm 37,66
Dia_5n	1334,1 \pm 1,63	96,69	75,87 \pm 26,07

Dia_As	1333,66 ± 2,25	96,68	94,20 ± 4,74
Dia_Bs	1333,42 ± 2,14	96,71	92,73 ± 5,65

Fonte: A autora, 2023.

4.5 VALORAÇÃO DOS DIAMANTES NATURAIS

Visando a reprodutibilidade dos exames, foi realizada também a valoração das amostras de diamante natural, utilizando dois métodos diferentes.

O primeiro método é baseado no resultado esperado após a lapidação para as gemas. Para isso, foi elaborada a tabela 8 de possíveis lapidações estimadas para cada diamante natural, que visa um caminho para a avaliação de acordo com o resultado esperado para lapidações buscando o maior aproveitamento de cada gema. O alto aproveitamento sugerido se dá pela busca na redução de presença de inclusões, possibilitado apenas pela análise de Micro-CT.

A tabela 8 segue parâmetros internacionais de qualidade sugeridos pelo *Gemological Institute of America* (GIA) e também pela norma ABNT NBR 12310:2015.

Tabela 8: Estimativas de lapidações e quilates finais para amostras de diamantes naturais.

Amostra	Cor	Clareza	Lapidação	CT LAPIDADO	PONTOS	Aproveitamento
Dia_1n	Incolor (F)	IF	BRILHANTE	2x 0,07125 ct	2 X 7,125	60%
Dia_2n	Incolor (J)	SI2	BRILHANTE	2 x 0,1326 ct	2 X 13,26	60%
Dia_3n	Verde (R-Light gray-green)	SI2	CUSHION	1 x 0,0963 ct	9,63	60%
Dia_4n	Amarelo (Z-light brown-yellow)	I1	TRILLION	1x 0,17045 ct	17,045	70%
Dia_5n	Cinza (T - light gray)	I2	BRILHANTE	1ct	100	54%

Elaborado pela autora, 2023.

O segundo método de avaliação segue outras técnica de avaliação, gerada em conjunto pelo DNPM (atual ANM – Agência Nacional de Mineração) e IBGM (Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos) em 2009, baseada em parâmetros da CIBJO (Confederação Internacional de Joalheria) foi gerada a tabela 9 de características das gemas brutas. E posteriormente avaliados de acordo também com as tabelas (já defasadas) do Boletim, gerando uma tabela (10) de preços em

dólar americano e convertidos para real (cotação realizada em 16 nov. 2023 pelo site do Banco Central do Brasil ¹).

Tabela 9: Características dos diamantes naturais de acordo com BRASIL, 2009.

Amostra	ct	pt	Fração	Forma	Cor	Pureza
Dia_1n	0,2375	23,75	2P/1	SW1	Incolor – F	LC
Dia_2n	0,442	44,2	2P/1	SW1	Incolor– J	SI
Dia_3n	0,1605	16,05	2P/1	CHP	R – verde acinzentado	I1
Dia_4n	0,2435	24,35	2P/1	CHP	Z – amarelo acastanhado	I1
Dia_5n	1,835	183,5	6/4	MK1	T– cinza claro	NG

Tabela 10: Avaliação dos diamantes naturais de acordo com BRASIL, 2009.

Amostra	ct	Preço USD / quilate (2009)	Total USD	Final BRL (16/11/2023)
Dia_1n	0,2375	\$ 200,00	\$ 47,50	R\$ 230,70
Dia_2n	0,442	\$ 120,00	\$ 53,04	R\$ 257,61
Dia_3n	0,1605	\$ 15,00	\$ 2,41	R\$ 11,71
Dia_4n	0,2435	\$ 15,00	\$ 3,65	R\$ 17,73
Dia_5n	1,835	\$ 35,00	\$ 64,23	R\$ 311,96
				R\$ 829,70

Fonte de dados: BRASIL, 2009. Elaborado pela autora, 2023.

Estes valores, porém, não correspondem ao mercado atual e são meramente ilustrativos para este trabalho. O Boletim de Preços também não contempla diamantes sintéticos.

4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Algumas das análises se mostraram ineficazes na separação das amostras em natural e sintético, ainda assim, seus resultados mostraram importantes características referentes às amostras.

Utilizando a lupa de mão, o estereomicroscopio e o equipamento Regula VSC, foi possível observar diversas feições superficiais, inclusões e cor dos diamantes. A observação da distribuição da cor dos diamantes foi feita utilizando estes equipamentos. Como exemplo, na amostra Dia_3n, a cor, que se aproxima a um cinza esverdeado concentrado em sua borda, pode ter sido originado por

¹<https://www.bcb.gov.br/conversao>

exposição à radiação (BREEDING *et al.*, 2018). Através disto foi possível determinar as cores descritas na tabela 03.

Análises como densidade, condutividade térmica e índice de refração foram realizadas apenas nas amostras de diamantes naturais por um limitante de tamanho das amostras. Dentro dessas análises se observou também que equipamentos como o medidor eletrônico de índice de refração, necessitam de faces lisas para medir tal característica com acurácia.

A análise por luz UV – realizada no equipamento RegulaVSC – trouxe também importantes informações a respeito dos diamantes naturais. As amostras Dia_3n e Dia_5n são inertes ao UV longo e curto, a amostra Dia_2n apresentou reação muito forte ao UV longo na cor azul e fraca ao UV curto, na cor amarela e a amostra Dia_4n apresentou reação muito forte ao UV longo na cor amarela e fraca ao UV curto, na laranja. Todas estes indicativos de diamantes tipo-I, com conteúdo de N na composição (BREEDING *et al.*, 2018).

Por possuir um limite de detecção, a análise de Micro-CT foi feita apenas nas amostras de diamantes naturais. As amostras de diamantes sintéticos não puderam ser analisadas. Por este motivo se mostrou ineficaz na separação dos materiais, podendo ser usada como acessória para trabalhos envolvendo valoração ou lapidação de gemas, assim como observado na tabela 8.

As imagens de superfície geradas no MEV, utilizando o SEI, permitiram analisar feições superficiais tanto dos diamantes naturais quanto dos sintéticos e desta forma separá-los com tranquilidade. Além disso, a utilização das técnicas de EDS e CL permitiram identificar variações composicionais típicas de diamantes sintéticos e/ou naturais. No caso das feições superficiais dos diamantes sintéticos foi possível identificar feições relacionadas a ligantes de Fe (KANANDA *et al.*, 1980).

Utilizando a análise por EDS, foram identificadas também a aderência de materiais semelhantes à argilominerais nas superfícies dos diamantes naturais, com presença de Al, Si e quantidades subordinadas Na, K, Mg, enquanto nos diamantes sintéticos foram observados materiais descritos como catalisadores/ligantes, contendo quantias predominantes de Fe.

No caso das análises de CL, sabe-se que essa variação composicional ocorre em partes por milhão, sendo detectável por outras técnicas analíticas como a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) (BREEDING e SHIGLEY,

2009), porém não abordadas neste trabalho e que são sugestões para trabalhos futuros.

Com respeito à análise de espectroscopia Raman, devido à pequena diferença nos valores dos picos entre natural e sintético, tal diferenciação não foi possível de ser efetuada. Além disso, a detecção de ligações C-N ou N-V, não foi constante em todas as análises e, portanto, não se mostrou como a melhor técnica para tal distinção no presente trabalho.

De modo parcial, foi possível concluir, portanto, que os diamantes naturais muito possivelmente pertencem ao tipo I (contêm N na composição), sendo necessárias mais análises para determinar se pertencem ao tipo Ia ou Ib.

Talvez mudanças no método e modo de aplicação da técnica possam fazer com que esta diferenciação seja feita com mais facilidade, através da observação de picos referentes às ligações com nitrogênio (MINGYANG *et al.*,2019) ou de alargamento de base ou movimentação no pico principal (JIA *et al.*,2011).

Quanto aos cálculos de tensão residual biaxial e fator de qualidade para os diamantes naturais, por se tratar de análise não realizada previamente, cabe interpretar: 1- a possibilidade de se considerar diferentes posições de cristalização para os diamantes naturais através das diferenças nas tensões residuais biaxiais, o que pode ser corroborado por feições como dissoluções tardias observadas em MEV; 2- a presença de mais inclusões em algumas amostras como evidenciado por análises como MEV e Micro-CT podem ser causa para a diferença nos resultados dos cálculos.

Sobre o fator de qualidade que mede em especial as relações entre as ligações sp^3 e sp^2 (presença de carbono desordenado ou em forma de grafite), foi possível constatar através das análises de microfotografias, MEV e Micro-CT para concluir que as inclusões de grafite dos diamantes - em especial as mais superficiais – possuem grande influência nos resultados de fator de qualidade dos diamantes, além disso, é possível que a limpeza prévia das amostras com etanol tenha influenciado em alguns resultados.

Por ter sido feita a correlação das espectroscopias Raman com dados relativos a diamantes sintéticos, também se tornou limitada a interpretação referente ao significado destes fatores para os diamantes naturais.

Além disso, é sabido que os diamantes sintéticos passam por extenso processo de limpeza após sinterização, envolvendo ácidos como HF (ácido

fluorídrico) que devem reduzir ao máximo a presença de fases de grafitação na superfície dos diamantes. Pensando nisso, sugere-se que previamente à análise de Raman, seja feita uma limpeza mais intensa das amostras para melhor observação e posteriores resultados de fator de qualidade.

As amostras de diamantes foram limpas apenas após a última análise realizada (MEV) e com fins de remoção de metalização. Para isso se utilizou uma solução aquosa de água régia e não foram feitos novos espectros para verificar o aumento dos fatores de qualidade para os diamantes naturais. Sugere-se que antes das análises Raman seja feita uma limpeza mais vigorosa, preferencialmente utilizando uma solução diluída de HF.

Quanto ao uso de outras técnicas, a limitação de laboratórios e tempo não permitiu que fossem feitas mais análises, descritas em trabalhos anteriores com fins comparativos, como a difratometria de raios X, a espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a catodoluminescência colorida que poderiam trazer, também, resultados interessantes para esta pesquisa.

Durante a perícia criminal, o material questionado deve permanecer sob cadeia de custódia, como prevê a Lei 13.964/2019. Durante este período, as análises realizadas são feitas pelo perito criminal ou acompanhadas por ele se realizadas fora da instituição policial. Com isso em mente, buscou-se realizar análises tanto disponíveis na Polícia Federal quanto em instituição parceira (UFPR através do Centro de Ciências Forenses - CCF). Além disso, muitas perícias precisam ser realizadas em tempo limitado por inquéritos e processos criminais, não podendo seguir agendas de laboratórios externos ou aguardar respostas de análises químicas.

Atualmente já existem no mercado detectores de diamantes sintéticos que funcionam com base em efeitos como a fluorescência e fosforescência obtidas através da reação com a luz UV. A comparação é feita utilizando *softwares* que possuem um amplo banco de dados e, portanto, possuem também, a depender do equipamento, uma taxa de erro elevada, considerando fatores como diamantes naturais com feições anômalas ou ainda não descritas.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados observados através da aplicação das técnicas neste trabalho, conclui-se que:

- Técnicas clássicas como as análises por lupa e microscopia são capazes de distinguir grande parte dos diamantes brutos, se sintéticos ou naturais;

- Quando brutos, os diamantes preservam feições distintivas que podem ser observadas com detalhe na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

- Apesar de muito útil, a análise em MEV faz o uso de metalização necessária para observação das amostras, algo que pode ser impeditivo no caso de gemas lapidadas e já cravadas em joias;

- Se acoplado a outras técnicas, a resposta à luz UV, pode auxiliar na determinação de tipos de diamantes (quando não inertes);

- O uso de equipamentos como o medidor de condutividade térmica pode ser ineficiente, observado características descritas em literatura, de que os diamantes sintéticos podem apresentar a condutividade térmica superior aos diamantes naturais.

- Técnicas como a microtomografia computadorizada podem ser úteis para outras áreas (como *design* de gemas ou valoração) ao auxiliar no posicionamento de inclusões. No que diz respeito à separação de diamantes naturais e sintéticos mostrou-se ineficaz;

- A espectroscopia Raman necessita de mais estudos no que diz respeito a caracterização de picos como o de 1450cm^{-1} e o de 1818cm^{-1} que ocorreram em amostras de diamantes naturais;

- A utilização de técnicas avançadas torna-se necessárias nas ciências forenses e gemologia em especial para situações em que a observação de feições superficiais não é viável;

- A rota analítica indicada é iniciar sempre pelas técnicas simples e de menor custo como a análise por lupa e microscopia. Sobre as demais técnicas deste trabalho a rota sugerida é: Espectroscopia Raman > MEV > Micro-CT para diamantes brutos.

- A aplicação de técnicas, como o Micro-CT, é importante no quesito valoração em parâmetros internacionais, que consideram a forma lapidada em seu valor.

- É necessário desenvolver técnicas para a limpeza mais detalhada das amostras de modo a reduzir a presença de fases de grafite na superfície, além de possíveis contaminantes nas análises;

- Trabalhos anteriores indicam técnicas como a catodoluminescência como a ideal para realizar a separação de diamantes naturais e sintéticos, inclusive lapidados, porém, não foi testado neste trabalho;

- Separar diamantes naturais de sintéticos pode ser uma tarefa difícil. Se brutos, pode ser realizada de maneira confiante, porém se lapidados e com alta qualidade, separar diamantes naturais de sintéticos pode se tornar desafiador.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12310: Diamante lapidado — Terminologia e classificação**. Rio de Janeiro, p. 24, 2015. ISBN 978-85-07-05764-2.

BORGES, Luis Alberto de Deus. **Mineralogia e aspectos gemológicos do diamante da região do Rio Borrachudo (Tiros, MG)**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. Disponível em: repositorio.ufmg.br Acesso em: 23 mai. 2023

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral & Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. **Boletim referencial de preços de diamantes e gemas de cor**. 6 ed. rev. ampl. s.l., Convênio DNPM/IBGM, 2009. 201 p. Il.

BORGES, Marcos Paulo Alencar de Carvalho. **Mineralogia dos diamantes da terra indígena Roosevelt-RO**. 2010. 172 f. Dissertação (Mestrado em Geologia)-Universidade de Brasília, Brasília, 2010. Disponível em: repositório.unb.br . Acesso em: 02 set. 2023.

BREEDING, Christopher M.; SHIGLEY, James E. The “Type” Classification system of Diamonds and its importance in Gemology. 2009. **Gems&Gemology**. Summer 2009, Vol. 45, No.2. Disponível em: <https://www.gia.edu/gems-gemology/summer-2009-type-classification-system-diamonds-breeding>. Acesso em: 23 mai. 2023

BREEDING, Cristopher M.; EATON-MAGANA, Sally; SHIGLEY, James E.. Natural-Color Green Diamonds: A Beautiful Conundrum. 2018. **Gems & Gemology**. Spring, 2018, Vol. 54, No. 1 p.2-27. Disponível em: <https://www.gia.edu/doc/GG-SP18-Breeding.pdf>. Acesso em: 13 out. 2023

CHEN, Li;XU, Jun;CHEN, Jing. Applications of scanning electron microscopy in earth sciences. 2015. **Science China Earth Sciences**. Vol 58, 1768–1778 (2015). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11430-015-5172-9> . Acesso em: 09 out. 2023.

CNUUDE, Veerle; MASSCHAELE, Bert; DIERICK, Matthieu; VLASSEN BROECK, Jelle; HOOREBEKE, Luc Van; JACOBS, Patrick J.S. Recent Progress in X-ray CT as a geosciences tool. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 21, p. 826-832. mai. 2006. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.02.010> . Acesso em: 23 mai. 2023

CNUUDE, Veerle; BOONE, Matthieu N.. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: a review of the current technology and applications. **Earth-Science Reviews**, [S.L.], v. 123, p. 1-17, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.04.003>. Acesso em: 23 mai. 2023

COUPRY, Claude; BRISSAUD, Didier. Applications in Art, Jewelry and Forensic Science In: TURREL, George; CORSET, Jacques. (ed.). **Raman Microscopy. Academic Press**, 1996. Cap. 10. p. 421-453. ISBN 9780121896904, <https://doi.org/10.1016/B978-012189690-4/50030-2>. Acesso em: 5 mai. 2023

D'HAENENS-JOHANSSON, Ulrika F. S, BUTLER, James E., KATRUSHA Andrey N..Synthesis of Diamonds and Their Identification. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 2022 v. 88 (1): p. 689–753. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.13> . Acesso em: 10 out. 2023

EATON-MAGANA, Sally; BREEDING, Christopher M.. Features of Synthetic Diamonds. **Gems & Gemology**, [S.L.], v. 54, n. 2, p. 202-204, Summer 2018. Gemological Institute of America. <http://dx.doi.org/10.5741/gems.54.2.202>. Disponível em: <https://www.gia.edu/gems-gemology/summer-2018-features-of-synthetic-diamonds>. Acesso em: 27 mai. 2023

FALCADE, Tiago. **Eletrodeposição de filmes de carbono sobre a liga de titânio Ti6Al4V : influência da adição do líquido iônico prótico lactato de 2 hidroxietanolamina ao eletrólito de N,N-Dimetilformamida**. 2015. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2015. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/115547> . Acesso em: 06 out. 2023

FEDORTCHOUK, Yana. A new approach to understanding diamond surface features based on a review of experimental and natural diamond studies. **Earth-Science Reviews**, 2019, V. 193, p. 45-65. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.013> . Acesso em: 15 nov. 2023

GAYDAYCHUK, Alexander, LINNIK, Stepan. Tribological and mechanical properties of diamond films synthesized with high methane concentration. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 2019, 85: 105057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105057> Acesso em: 3 nov. 2023

GRAEBNER, John E.. Thermal Conductivity of Diamond. In: PAN, Lawrence S.; KANIA, Don R. (ed.). **Diamond: Electronic Properties and Applications**. Boston, Ma: Springer, 1995. Cap. 7, p. 285. (The Kluwer International Series in Engineering and Computer Science). Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2257-7_7. Acesso em: 27 mai. 2023

HARRIS, Jeff W.; SMIT, Karen V.; FEDORTCHOUK, Yana; MOORE, Moreton. Morphology of Monocrystalline Diamond and its Inclusions. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**.2022. 88 (1): 119–166. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.02> . Acesso em: 30 ago. 2023

JIA, Hongsheng; MA, Hongan; JIA, Xiaopeng. Research on polycrystalline diamond compact (PDC) with low residual stress prepared using nickel-based additive. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 64-67, jan. 2011. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.07.004> . Acesso em: 1 set. 2023

KANDA, Hisao; AKAISHI, Minoru; SETAKA, Nobuo; YAMAOKA, Sinobu; FUKUNAGA, Osamu. Surface structures of synthetic diamonds. **Journal of Materials Science** 15. 1980. p. 2743–2748. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00550541> . Acesso em: 30 out. 2023.

LANDIS, Eric N.; KEANE, Denis T. X-ray Microtomography. **Materials characterization**, [S.L.], v. 61. N.12, p. 1305-1316, dezembro 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.09.012> . Acesso em: 30 out. 2023.

LAURINDO, Quézia Manuela Gonçalves; ROSA, Joice Medeiros Borges; GUIMARÃES, Renan da Silva; LUGON, Rafael Delorence; XING, Yutao; LIMA, Ludiane Silva; FILGUEIRA, Marcello. Molybdenum as a new binder for polycrystalline diamond (PCD) prepared by HPHT sintering. **Ceramics International**, [S.L.], v. 49, n. 11, p. 17313-17322, jun. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.098>. Acesso em: 6 set. 2023.

MARFUNIN, A. S.; SHIGLEY, J. E.; GAFT, M.; PANCZER, G.; BALITSKY, V. S.. Gemology and Jewelry: Scientific and Technological Bases. Artistic Value of Minerals In: MARFUNIN, Arnold S. (ed.). **Advanced Mineralogy: volume 3**: mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management, and jewelry. Berlin: Springer, 1998. Cap. 6. p. 400-425. https://doi.org/10.1007/978-3-642-18154-2_6. Acesso em: 25 ago. 2023.

MCCALLUM, M.E.; HUNTLEY, P.M.; FALK, R.W.; OTTER, M.L. Morphological, Resorption and Etch Feature Trends of Diamonds from Kimberlites within the Colorado-Wyoming State Line District, USA. **International Kimberlite Conference: Extended Abstracts**, [S. l.], v. 5, p. 261–263, 1991. DOI: 10.29173/ikc2533. Disponível em: <https://ikcabstracts.com/index.php/ikc/article/view/2533>. Acesso em: 2 set. 2023.

MINGYANG, Yang; YUAN, Qilong; GAO, Jingyao; SHENGCHENG, Shu; CHEN, Feiyue; SUN, Huifang; NISHIMURA, Kazuhito; WANG Shaolong; YI, Jian; LIN, Cheng-Te; JIANG, Nan. 2019 A Diamond Temperature Sensor Based on the Energy Level Shift of Nitrogen-Vacancy Color Centers. **Nanomaterials** 2019. V. 9 (11) 1576. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano9111576>. Acesso em: 29 set. 2023

RAMOS, Danielle. DNA do Diamante. **Revista Perícia Federal**. Ano XVI. N. 35. p.8-11. Maio, 2015. Associação dos Peritos Criminais Federais (APCF). Disponível em: <https://apcf.org.br/revistas/edicao-no-35-identificacao-de-vitimas/> Acesso em: 13 nov. 2023

ROSA, Joice Medeiros Borges. **PRODUÇÃO DE PASTILHAS TERMOESTÁVEIS DIAMANTADAS POR HPHT USANDO MOLIBDÊNIO (8 – 14%p) COMO LIGANTE INOVADOR**. 2023. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes – RJ. 2023.

RRUFF™ Project, disponível em: <https://rruff.info/> . Acesso em 7 de outubro de 2023.

SHIGLEY, James E.; FRITSCH, Emmanuel; REINITZ, Ilene; MOSES, Thomas, M.. A Chart for the Separation of Natural and Synthetic Diamonds, **Gems & Gemology** [S.L.], v. 31, n. 4, p. 256-264, Winter 1995. Gemological Institute of America. Disponível em: <https://www.gia.edu/gems-gemology/winter-1995-synthetic-diamond-chart-shigley> Acesso em: 27 mai. 2023.

SHIREY, Steven B.; SHIGLEY, James E.. Recent Advances in Understanding the Geology of Diamonds, **Gems & Gemology** [S.L], v. 49, n.4, p. 188-222, Winter 2013. Gemological Institute of America. Disponível em: <https://www.gia.edu/doc/1495295408424/GG-WN13-Shigley-geology-diamonds.pdf> Acesso em: 20 out. 2023

SVISERO, Darcy P.; SHIGLEY, James E.; WELDON, Robert. Brazilian Diamonds: A historical and Recent Perspective. **Gems & Gemology** [s.l.], v. 53, n. 1, p. 2-33, Spring 2017. Gemological Institute of America. Disponível em: <https://www.gia.edu/doc/GG-SP17-Svisero-Brazilian-Diamonds.pdf> Acesso em: 12 out. 2023.

SVISERO, Darcy P. Inclusões minerais e genese do diamante do Rio Tibagi, Paraná. 1979, **Anais 2º Simpósio Regional de Geologia**. Rio Claro-SP: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1979. p. 26. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/45b72097-6be2-4276-9d26-34accdec1e89/3042403.pdf>. Acesso em: 02 jul. 2023.

SVISERO, Darcy P. **Microscopia eletrônica de estruturas de superfície em cristais de diamantes do Brasil**. 1969. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1969. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44135/tde-22062016-105159/pt-br.php>. Acesso em: 23 mai. 2023.

SUN, Chengyang, LU, Taijin, HE, Minngyue, SONG, Zhonghua, DENG, Yi. New surface features on high-pressure high-temperature diamond octahedrons observed by confocal laser scanning microscope. **Diamond & Related Materials**. 2023, V. 135, 109842. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109842> . Acesso em: 15 nov. 2023.

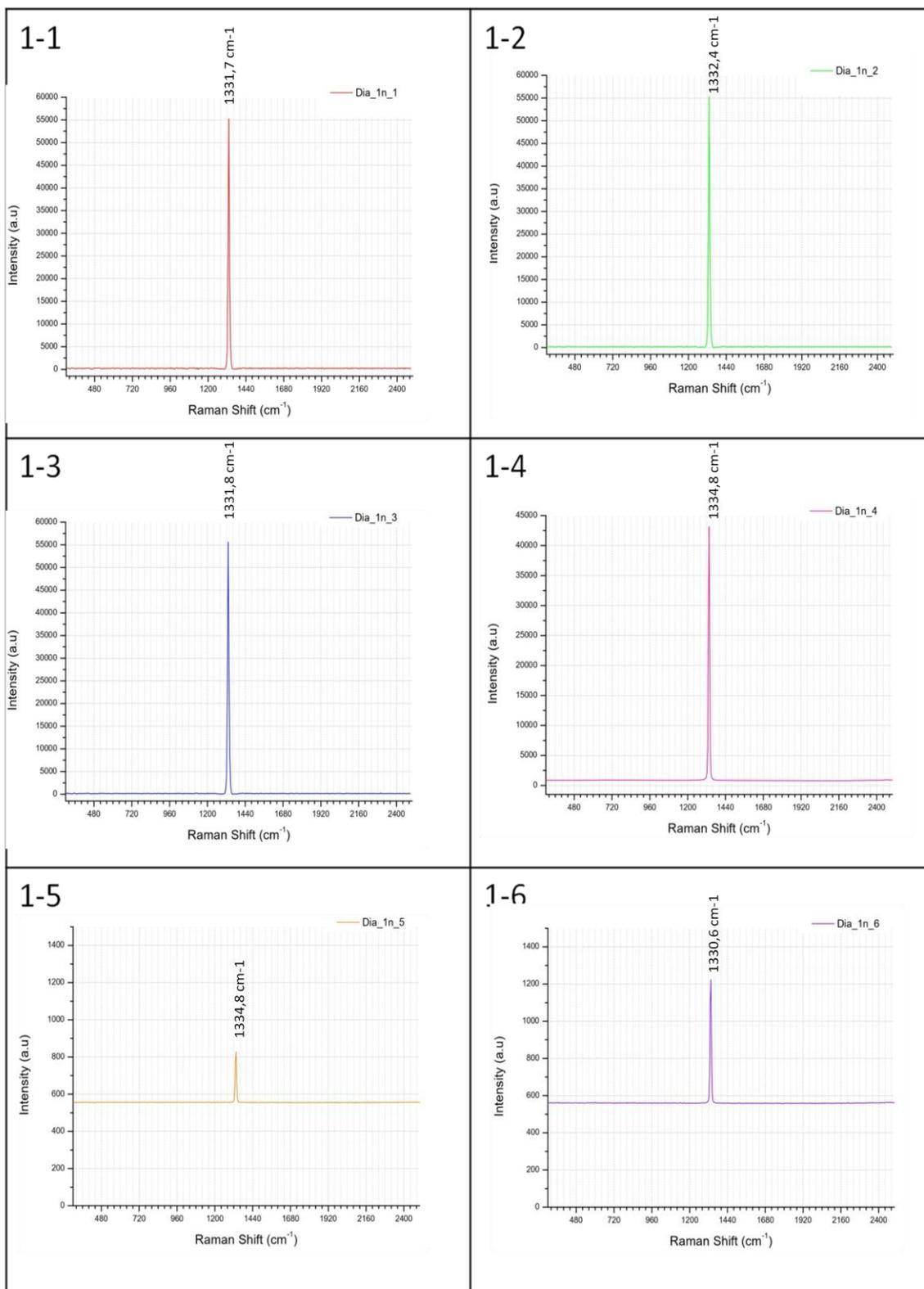
TAPPERT, Ralf; TAPPERT, Michelle C.. **Diamonds in Nature: A Guide to Rough Diamonds**. 2011. ed. Springer Berlin Heidelberg, 2011.

USGS- U.S.Geological Survey- **Mineral Commodity Summaries 2022** – doi: 10.3133/mcs2022 Acesso em: 3 out. 2023

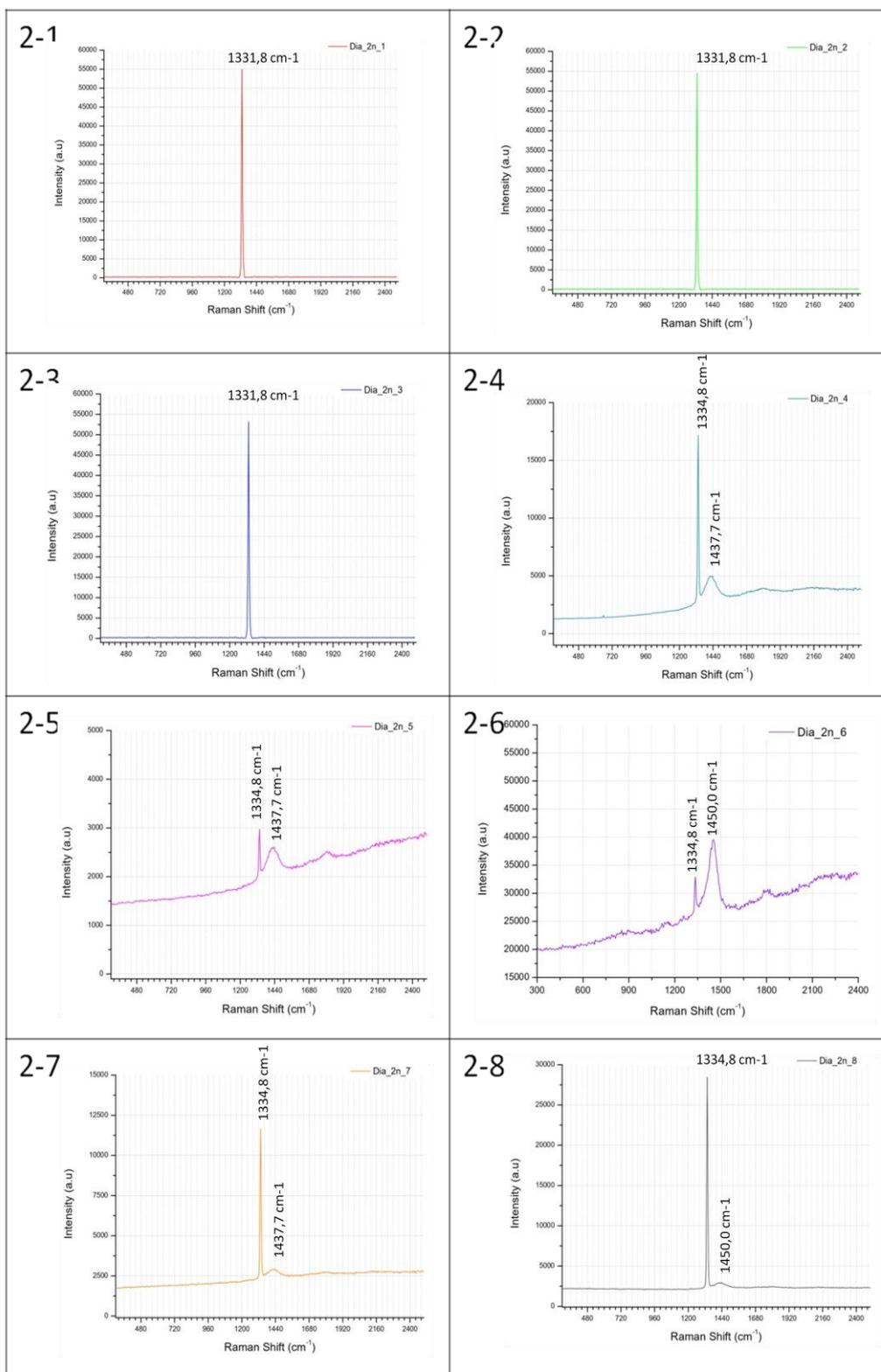
WHITNEY, Donna L.; EVANS, BernanrdW.. Abbreviations for names of rock-forming minerals. **American Mineralogist**. v. 95, p. 185–187 . 2010. Disponível em: http://www.minsocam.org/msa/ammin/toc/abstracts/2010_abstracts/jan10_abstracts/whitney_p185_10.pdf .Acesso em: 12 out. 2023

4Cs GIA. **Is Diamond Fluorescence Good or Bad?** More on Diamonds. Julho, 2023. Disponível em: <https://4cs.gia.edu/en-us/blog/diamond-fluorescence-good-bad/> Acesso em: 27 out. 2023

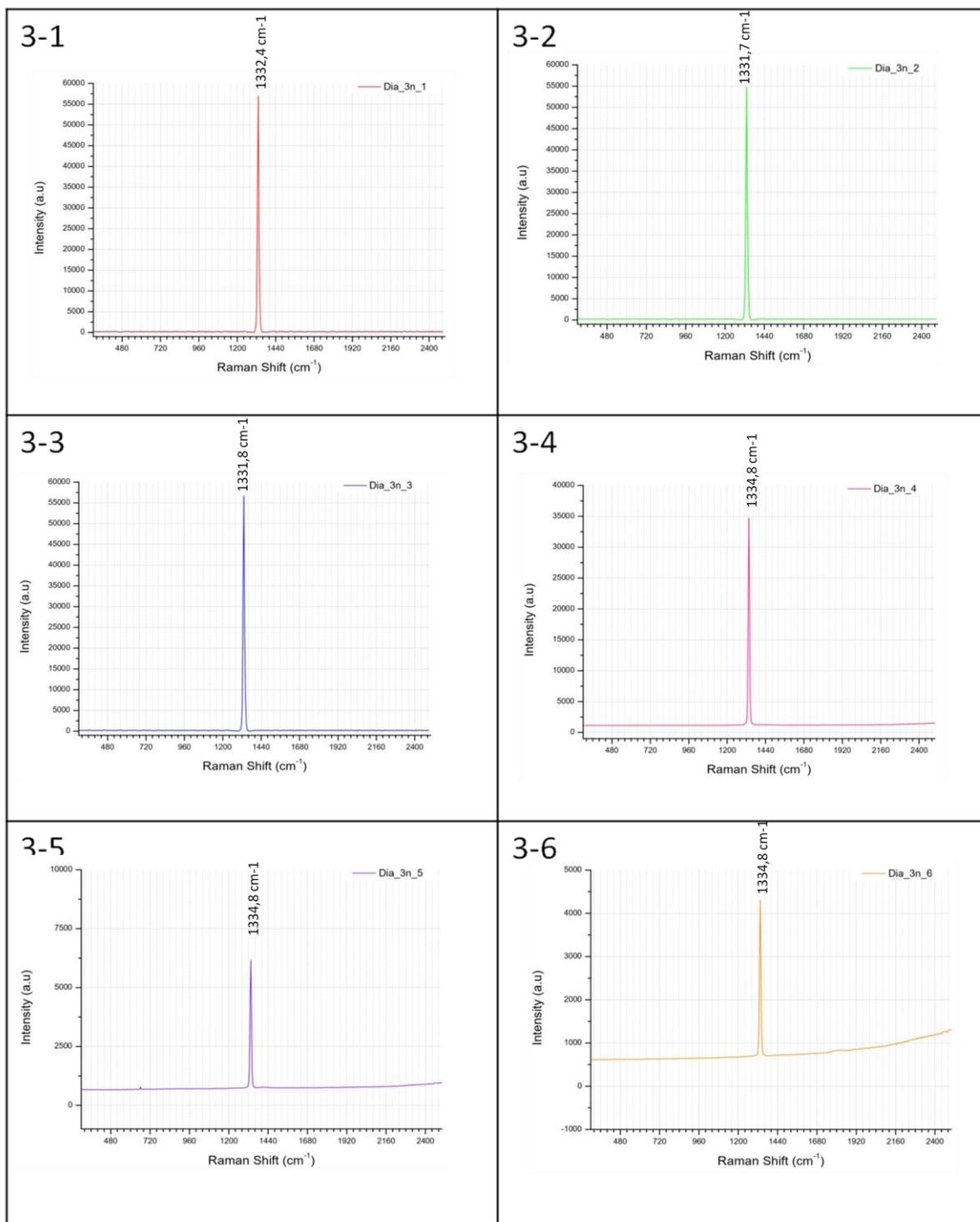
APÊNDICE A : ESPECTROS INDIVIDUAIS DA AMOSTRA DIA_1N,
MOSTRANDO TAMBÉM O VALOR DO CENTRO DO PICO DE MAIOR
RELEVÂNCIA



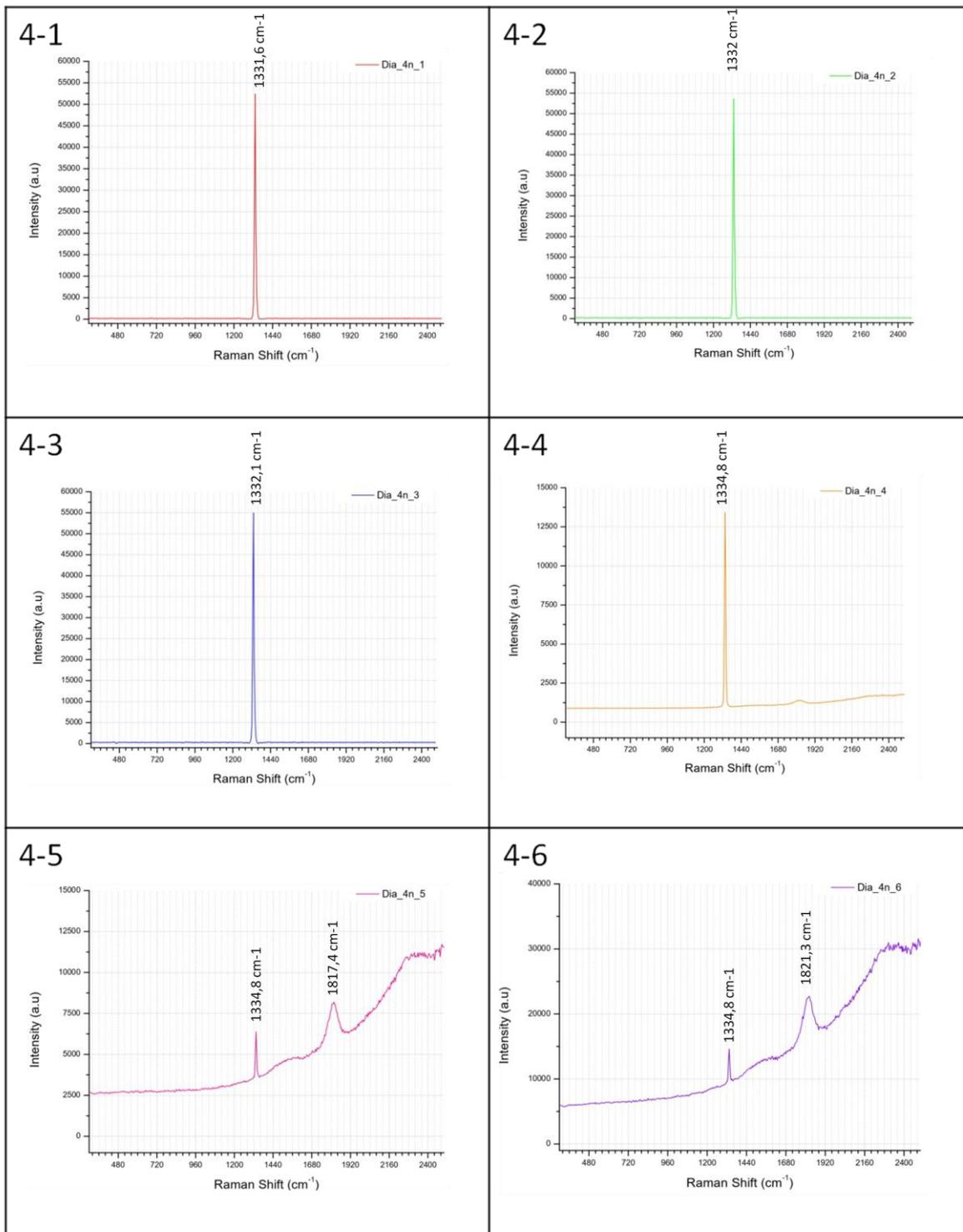
APÊNDICE B : ESPECTROS INDIVIDUAIS DA AMOSTRA DIA_2N,
MOSTRANDO TAMBÉM O VALOR DO CENTRO DO PICO DE MAIOR
RELEVÂNCIA



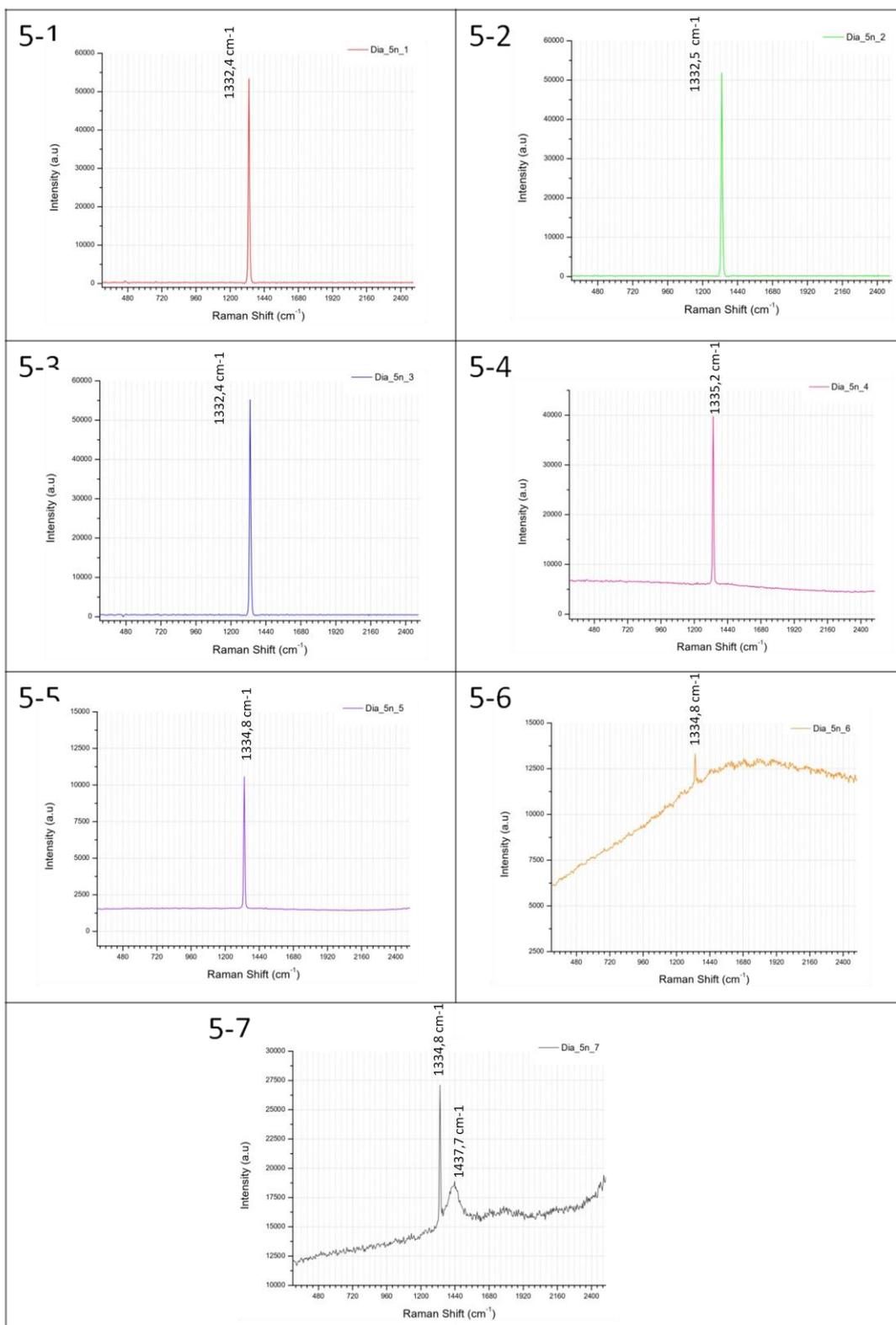
APÊNDICE C : ESPECTROS INDIVIDUAIS DA AMOSTRA DIA_3N,
MOSTRANDO TAMBÉM O VALOR DO CENTRO DO PICO DE MAIOR
RELEVÂNCIA



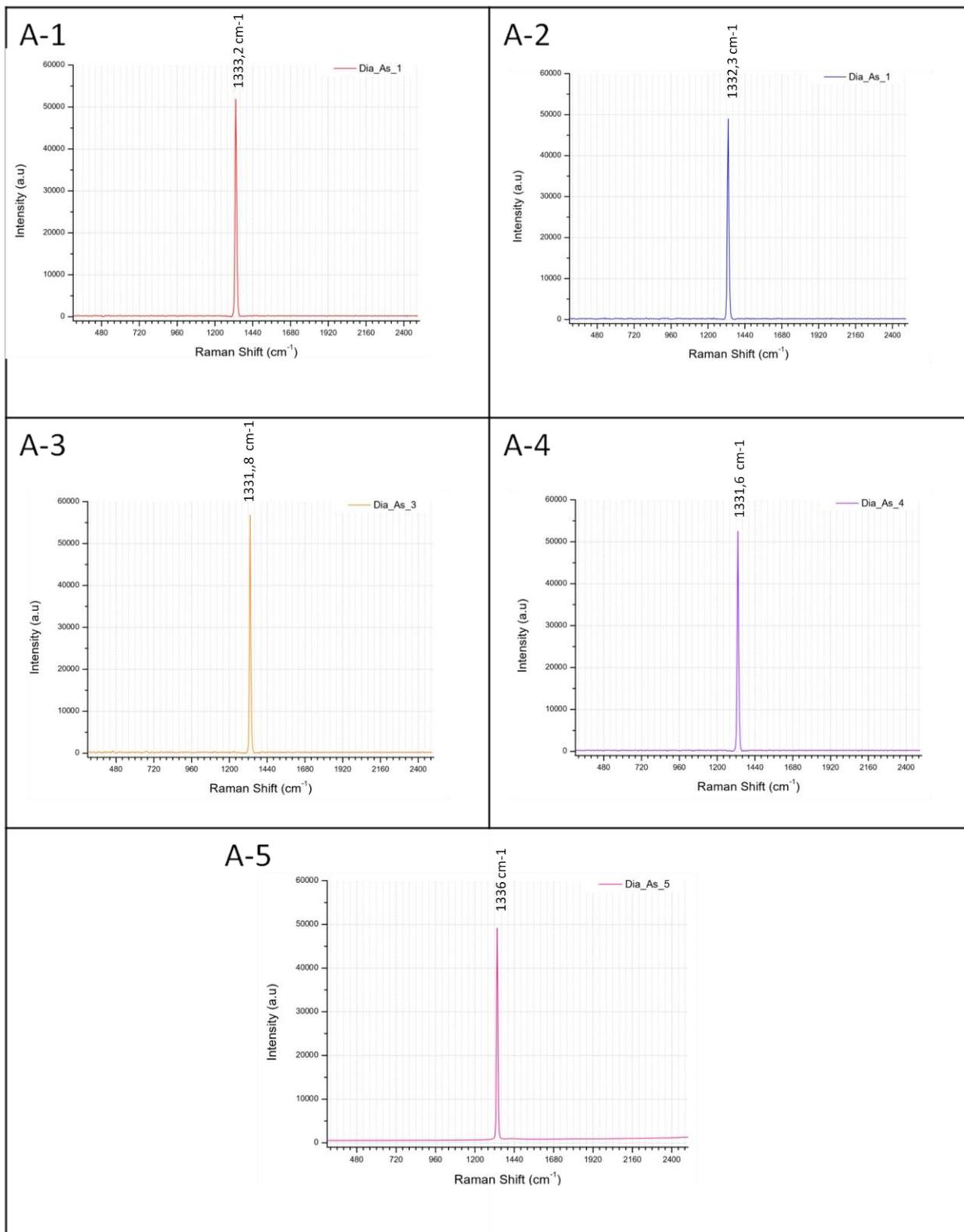
APÊNDICE D : ESPECTROS INDIVIDUAIS DA AMOSTRA DIA_4N, MOSTRANDO TAMBÉM O VALOR DO CENTRO DO PICO DE MAIOR RELEVÂNCIA



APÊNDICE E ESPECTROS INDIVIDUAIS DA AMOSTRA DIA_5N,
MOSTRANDO TAMBÉM O VALOR DO CENTRO DO PICO DE MAIOR
RELEVÂNCIA



APÊNDICE F ESPECTROS INDIVIDUAIS DA AMOSTRA DIA_AS,
MOSTRANDO TAMBÉM O VALOR DO CENTRO DO PICO DE MAIOR
RELEVÂNCIA



APÊNDICE G ESPECTROS INDIVIDUAIS DA AMOSTRA DIA_BS,
MOSTRANDO TAMBÉM O VALOR DO CENTRO DO PICO DE MAIOR
RELEVÂNCIA

