



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
LICENCIATURA EM FÍSICA

Wanderson Fernandes da Silva

O Uso da Espectroscopia Raman como Ferramenta para Caracterização de Minerais Preciosos

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Ouro Preto
2026

Wanderson Fernandes da Silva

O Uso da Espectroscopia Raman como Ferramenta para Caracterização de Minerais Preciosos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao curso de Física, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Licenciatura em Física.

Área de concentração: Física da Matéria
Condensada

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Jaqueline dos Santos
Soares

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S586u Silva, Wanderson Fernandes da.

O uso da Espectroscopia Raman como ferramenta para caracterização de minerais preciosos. [manuscrito] / Wanderson Fernandes da Silva. - 2026.

37 f.: il.: color., gráf..

Orientadora: Profa. Dra. Jaqueline dos Santos Soares.

Monografia (Licenciatura). Universidade Federal de Ouro Preto.
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Graduação em Física .

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Pedras preciosas. 3. Gemologia. 4. Testes não-destrutivos. 5. Quartzo. 6. Esmeralda. I. Soares, Jaqueline dos Santos. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 543.424.2

Bibliotecário(a) Responsável: Renata Mara de Almeida - CRB-6: 2507



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
COLEGIADO DO CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Wanderson Fernandes da Silva

"O uso da espectroscopia Raman como ferramenta para caracterização de minerais preciosos"

Monografia apresentada ao Curso de **LICENCIATURA EM FÍSICA** da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de **LICENCIADO em FÍSICA**.

Aprovada em 29 de julho de 2026

Membros da banca

Doutora - Jaqueline dos Santos Soares - Orientadora - Universidade Federal de Ouro Preto
Doutora - Juliana Caldeira Brant - Universidade Federal de Ouro Preto
Doutora - Cassandra Terra Barbosa - Universidade Federal de Ouro Preto

Jaqueline dos Santos Soares, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 06/08/2026



Documento assinado eletronicamente por **Jaqueline dos Santos Soares, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/08/2026, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1139233** e o código CRC **4F48D6B4**.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à minha orientadora, Jaqueline dos Santos Soares, pela orientação, pela paciência, pela confiança e pelos valiosos ensinamentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Sua condução foi fundamental para a realização desta pesquisa e para o meu amadurecimento acadêmico.

Agradeço de maneira especial à minha mãe, que me ofereceu todo o suporte, incentivo e acolhimento ao longo dos anos de graduação. Seu apoio constante foi essencial para que eu pudesse seguir em frente mesmo nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Agradeço também ao Lucas Kenni dos Santos Souza, pela valiosa colaboração ao disponibilizar algumas amostras analisadas neste trabalho, as quais foram essenciais para o desenvolvimento experimental e coleta de dados.

Aos amigos que adquiri no curso de Física da UFOP e aos amigos que Ouro Preto me proporcionou, registro minha sincera gratidão pela convivência, pelo companheirismo e pelos momentos compartilhados ao longo dessa trajetória. Em especial, agradeço a Aureliano Cunha, André Henrique, Bruna Marques e Letícia Nasser, cuja amizade e presença tornaram essa caminhada mais leve e significativa.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Ouro Preto, pela formação acadêmica, pelas oportunidades proporcionadas e por todo o ambiente de aprendizado que contribuiu para a minha trajetória pessoal e profissional.

Resumo

A espectroscopia Raman se estabeleceu como uma técnica que não causa danos e é sensível à configuração molecular de materiais cristalinos, tendo um uso significativo na análise de minerais preciosos. O propósito deste estudo foi empregar a espectroscopia Raman para reconhecer e distinguir amostras naturais, sintéticas e réplicas comerciais de variados minerais gemológicos, incluindo quartzo (ametista e citrino), amazonita, turmalina, esmeralda e rubi. As análises foram realizadas com um sistema Raman que utiliza um laser de excitação de 514 nm, acoplado a um microscópio óptico. Os espectros obtidos foram confrontados com informações disponíveis na literatura e entre as amostras analisadas. Os achados indicam que a técnica é capaz de identificar as fases cristalinas com alta precisão, fazendo uma distinção eficaz entre materiais cristalinos e réplicas amorfas, como vidros. Contudo, a diferenciação entre minerais naturais e sintéticos de uma mesma fase revelou-se restrita, necessitando de métodos complementares. Assim, conclui-se que a espectroscopia Raman é uma ferramenta valiosa para a autenticidade mineralógica, especialmente na identificação de fraudes e cópias, sendo altamente relevante para a gemologia e mineralogia.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman. Minerais preciosos. Gemologia. Caracterização não destrutiva. Quartzo. Esmeralda.

Abstract

Raman spectroscopy has established itself as a non-damaging technique sensitive to the molecular configuration of crystalline materials, having significant use in gemstone analysis. The purpose of this study was to employ Raman spectroscopy to recognize and distinguish natural, synthetic, and commercial replica samples of various gemological minerals, including quartz (amethyst and citrine), amazonite, tourmaline, emerald, and ruby. Analyses were performed using a Raman system employing a 514 nm excitation laser coupled to an optical microscope. The obtained spectra were compared with information available in the literature and among the analyzed samples. The findings indicate that the technique is capable of identifying crystalline phases with high precision, effectively distinguishing between crystalline materials and amorphous replicas, such as glasses. However, the differentiation between natural and synthetic minerals of the same phase proved limited, requiring complementary methods. Thus, it can be concluded that Raman spectroscopy is a valuable tool for mineralogical authentication, especially in identifying frauds and copies, and is highly relevant to gemology and mineralogy.

Keywords: Raman Spectroscopy. Precious minerals. Gemology. Non-destructive characterization. Quartz. Emerald.

Lista de ilustrações

FIGURA 1- DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA ILUSTRANDO OS PROCESSOS RAYLEIGH, STOKES E ANTI-STOKES.	11
FIGURA 2 – EXEMPLO ESPECTRO RAMAN.	12
FIGURA 3 - ESPECTROS RAMAN COMPARATIVOS DOS POLIMORFOS DE CARBONATO DE CÁLCIO (CALCITA E ARAGONITA).	16
FIGURA 4 - AMOSTRAS ANALISADAS NESTE TRABALHO	20
FIGURA 5 - MONTAGEM EXPERIMENTAL	21
FIGURA 6 - ESPECTROS COMPARATIVO ENTRE AS AMOSTRAS DE RUBI.	23
FIGURA 7 - ESPECTRO COMPARATIVO DO CITRINO. AMOSTRA C (RÉPLICA) E AMOSTRA B (NATURAL)	24
FIGURA 8 - ESPECTROS COMPARATIVOS ENTRE AS AMOSTRAS DA AMETISTA. AMOSTRAS A E B (NATURAL), AMOSTRA C E D (RÉPLICA)	26
FIGURA 9 - ESPECTRO COMPARATIVO DAS AMOSTRAS DA AMAZONITA.	27
FIGURA 10 - ESPECTRO COMPARATIVO DAS AMOSTRAS DA ESMERALDA ...	29
FIGURA 11 - ESPECTRO DA TURMALINA	30

Sumário

1 INTRODUÇÃO	8
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
2.1 Propriedade Físicas e Químicas dos Minerais Gemológicos	9
2.2 Espectroscopia Raman	10
2.2.1 Princípios Básicos da Espectroscopia Raman.....	10
2.2.2 Histórico e Evolução da Espectroscopia Raman	13
2.2.3 Aplicações Gerais da Espectroscopia Raman	14
3 APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS	15
3.1 Análises de Inclusões e Impurezas em Minerais	16
3.2 Espectroscopia Raman na Gemologia.....	17
3.3 Vantagens e Limitações da Espectroscopia Raman em Minerais Preciosos.....	17
3.3.1 Limitações da Espectroscopia Raman.....	18
3.3.2 Melhorias na Precisão e Sensibilidade na Análise Raman	19
4 METODOLOGIA	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1 Sensibilidade Estrutural da Espectroscopia Raman	22
5.2 Influência do Ordenamento Cristalino e Defeitos Estruturais.....	26
5.3 Natural x Sintético: Capacidade e Limitações da Técnica.....	31
6 CONCLUSÕES	32
7 REFERÊNCIAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia Raman consolidou-se como uma ferramenta indispensável na ciência dos materiais, na geologia e, particularmente, na mineralogia, devido à sua capacidade de revelar, de forma precisa e não destrutiva, informações estruturais e moleculares de substâncias cristalinas [1], [2]. Fundamentada no espalhamento inelástico da luz, fenômeno observado por C. V. Raman em 1928, cuja descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 [3]. A técnica permanece atual e relevante, mesmo após quase um século de desenvolvimento. O constante aprimoramento de lasers, detectores e sistemas ópticos contribuiu na evolução da técnica, permitindo sua aplicação a uma ampla variedade de materiais e contextos experimentais [4].

Na caracterização de minerais gemológicos, a espectroscopia Raman se destaca pela sensibilidade a modos vibracionais específicos, que funcionam como assinaturas espectrais únicas, permitindo a identificação estrutural de minerais [5], cujas propriedades são catalogadas na literatura gemológica [6], mesmo em amostras pequenas, heterogêneas ou inseridas em matrizes complexas. Essa abordagem é especialmente valiosa no estudo de gemas e minerais de alto valor econômico, nos quais a preservação da integridade da amostra é fundamental [7], tornando métodos destrutivos inviáveis para materiais de alto valor agregado [7].

Assim, este trabalho apresenta uma análise dos princípios fundamentais da espectroscopia Raman, de seu desenvolvimento tecnológico e das suas principais aplicações no estudo e autenticação de minerais preciosos. São discutidos aspectos históricos, propriedades físicas e químicas dos minerais, vantagens e limitações da técnica, bem como sua aplicação experimental na diferenciação entre minerais naturais e réplicas comerciais. O objetivo, portanto, é estabelecer uma base teórica sólida que comprove a relevância da técnica não apenas na caracterização mineralógica padrão, mas como um instrumento de alta sensibilidade investigativa. Sendo importante destacar que este trabalho não tem como foco principal a análise quantitativa dos parâmetros espectrais. Em vez disso, buscamos comparar os espectros obtidos experimentalmente com aqueles que já estão disponíveis na literatura. Mostrando o quanto a espectroscopia Raman pode ser útil na identificação de minerais de forma simples e eficaz.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os minerais têm sido valorizados ao longo da história da humanidade tanto por suas propriedades físico-químicas quanto por seu significado econômico, cultural e simbólico [6]. De modo geral, esses materiais podem ser classificados em duas categorias: os metais preciosos, como ouro, prata e platina, caracterizados por alta estabilidade química, resistência a corrosões e boas propriedades de condução elétrica e térmica [6]. A segunda categoria abrange os minerais gemológicos que possuem algum interesse comercial, que após passar por processo de lapidação, são classificados como gemas e essas gemas possuem entre as quais se destacam diamantes, rubis, safiras e esmeraldas [8].

Os minerais gemológicos apresentam propriedades ópticas e estruturais que determinam sua cor, resistência ao desgaste e valor comercial [9]. Como exemplo, temos o diamante, composto por carbono puro em estrutura cristalina extremamente rígida, sendo o mineral natural mais duro conhecido [6], atingindo o valor máximo (10) estabelecido pela escala de Mohs [8]. Rubis e safiras são variedades do coríndon (Al_2O_3), diferenciando-se principalmente pela presença de impurezas cromóforas, como por exemplo, cromo, ferro e titânio, responsáveis pelas colorações vermelha e azul, respectivamente, conforme as classificações gemológicas [6] e espectroscópicas [2]. As esmeraldas, pertencentes ao grupo do berilo, devem sua coloração verde à presença de cromo ou vanádio [6]. Defeitos estruturais e impurezas que controlam cor e transparência podem ser investigados por espectroscopia Raman, uma vez que alteram modos vibracionais do retículo cristalino [7].

2.1 Propriedade Físicas e Químicas dos Minerais Gemológicos

As propriedades físicas e ópticas dos minerais estão diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina, composição química e presença de defeitos ou impurezas. A identidade de uma gema ultrapassa a sua aparência macroscópica, sendo definidas pelas propriedades ópticas e mecânicas de um mineral precioso e pela complexidade e a ordem do seu retículo cristalino. Na física de minerais, compreende-se que as substituições iônicas por elementos traços, as variações polimórficas e a própria densidade de defeitos na rede são os reais responsáveis por transformar matrizes geológicas em pedras preciosas [9] com modos vibracionais estritamente singulares [7].

Em materiais gemológicos, pequenas variações composicionais podem resultar em diferenças significativas nas propriedades ópticas. Elementos cromóforos introduzidos na rede cristalina alteram os níveis eletrônicos dos íons presentes, resultando em absorções seletivas da luz visível e, conseqüentemente, na coloração característica do mineral [2]. Esses mesmos defeitos estruturais e substituições iônicas também podem ser investigados por espectroscopia Raman, uma vez que modificam a simetria dos modos vibracionais do cristal [1], gerando sinais Raman detectáveis experimentalmente [2].

Do ponto de vista químico, metais preciosos como ouro e platina apresentam elevada resistência à oxidação e à corrosão, o que explica sua preservação em ambientes geológicos por longos períodos e sua durabilidade em aplicações tecnológicas [6]. Essas características tornam a análise espectroscópica particularmente relevante, pois permitem estudar materiais em seu estado natural, sem alterações induzidas por processos de degradação química.

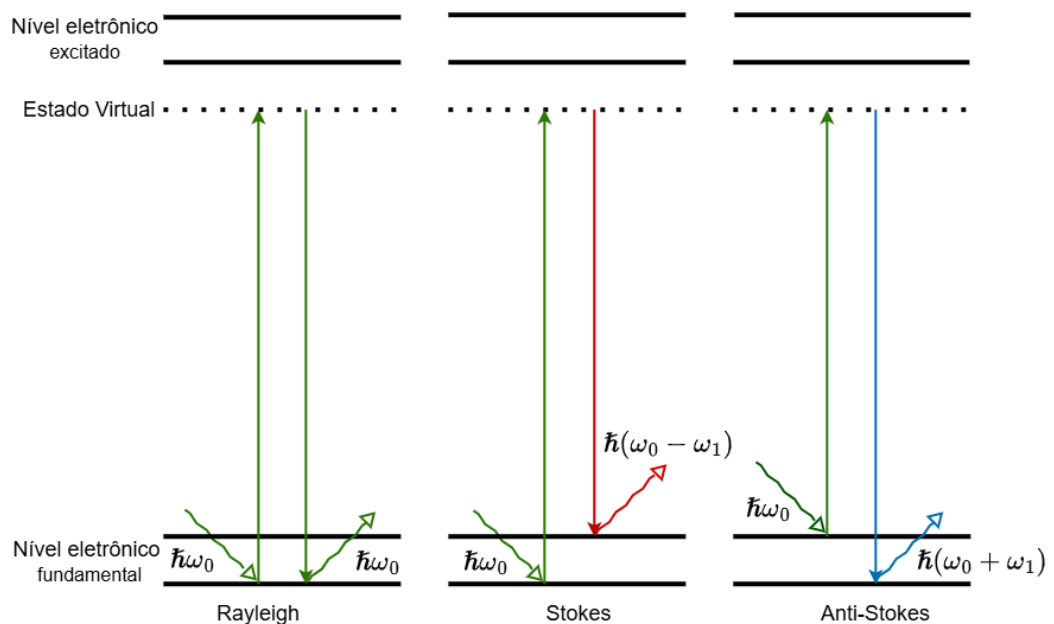
2.2 Espectroscopia Raman

2.2.1 Princípios Básicos da Espectroscopia Raman

Do ponto de vista da física óptica, o fenômeno Raman ocorre quando os fótons incidentes interagem com a nuvem eletrônica das ligações no cristal, resultando em um espalhamento inelástico [1]. Esse fenômeno difere do espalhamento elástico (Rayleigh), no qual a luz espalhada mantém a mesma energia da fonte que excitou o material. No caso do sinal inelástico, ocorrem as transições Stokes e anti-Stokes, o espalhamento Stokes é produzido quando o fóton espalhado possui menos energia do que o fóton incidente e no anti-Stokes, o fóton espalhado possui uma energia superior à da radiação incidente [1]. Conseqüentemente, o sinal Stokes apresenta maior comprimento de onda, enquanto o anti-Stokes apresenta menor comprimento de onda. Desse modo, durante o espalhamento inelástico, o fóton incidente interage com os modos vibracionais da rede cristalina, os quais chamamos de fônons. A variação de energia ocorre por meio da emissão ou absorção desses fônons, de modo que o fóton espalhado resultante carrega a assinatura vibracional intrínseca aos modos fonônicos [1].

A figura 1 ilustra essas transições através de um diagrama de níveis de energia, contrastando a conservação energética do processo elástico (Rayleigh) com as trocas características dos eventos inelásticos (Stokes e anti-Stokes).

Figura 1- Diagrama de níveis de energia ilustrando os processos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.



Fonte: Elaborado pelo autor via app.diagrams.net (2025)

O deslocamento Raman, denotado por $\Delta\tilde{\nu}$ e expresso em número de onda (cm^{-1}), é formalmente definido pela diferença entre o inverso do comprimento de onda da radiação incidente (λ_0), e o inverso do comprimento de onda da radiação Raman espalhada (λ_1):

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1}$$

A relação entre o deslocamento Raman e a variação da frequência angular associada ($\Delta\omega$) é dada por:

$$\Delta\omega = 2\pi c \cdot \Delta\tilde{\nu}$$

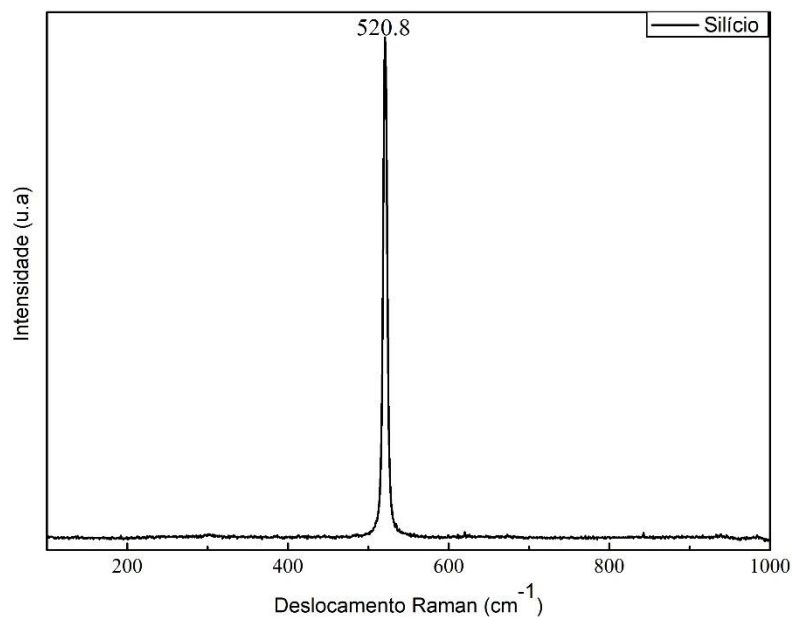
onde c representa a velocidade da luz no vácuo e a frequência angular da radiação é descrita pela relação fundamental $\omega = 2\pi f = 2\pi c/\lambda$. A energia do fônon

(ΔE) criado ou aniquilado durante a transição vibracional correlaciona-se diretamente com essa variação de frequência angular, sendo expressa por:

$$\Delta E = \hbar \Delta \omega$$

na qual $\hbar$ é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$). Essa formulação matemática permite a construção do espectro Raman, o qual apresenta a intensidade do espalhamento inelástico (em unidade arbitrária, u.a.) em função do deslocamento Raman (cm^{-1}) [1]. Para exemplificar o perfil típico de um dado espectroscópico dessa natureza, a figura 2 apresenta um espectro Raman característico obtido a partir de uma amostra padrão de silício (Si) cristalino, evidenciando uma banda fonônica estreita, de alta intensidade e bem definida, ideal para a calibração do eixo de frequências vibracionais do equipamento [10].

Figura 2 – Exemplo espectro Raman.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Como cada material possui modos vibracionais associados às ligações químicas e à estrutura cristalinas específicas, o espectro resultante funciona como uma "impressão digital" vibracional fundamentada na teoria analítica [11], permitindo a identificação precisa do material [9].

Essa versatilidade dispensa preparação complexa da amostra, tornando a técnica adequada à caracterização de minerais brutos e lapidados [12].

A eficiência da detecção Raman depende de diversos fatores experimentais, entre eles a potência e o comprimento de onda do laser, a configuração óptica do microscópio e o desempenho do detector Charge Coupled Device (CCD) [13], que coleta os fótons espalhados e converte o sinal recebido em dados digitais para posterior análise mineralógica [2]. A adoção de lasers com comprimento de onda no visível e no infravermelho próximo, aliada a detectores de alta sensibilidade, ampliou o alcance da técnica, permitindo análises pontuais através de microscopia confocal [14] em amostras opacas, inclusões microscópicas e superfícies heterogêneas [2]. Além de possibilitar a medição física em estado sólido, líquido ou gasoso [1], essa versatilidade é amplamente explorada na análise de gemas contemporâneas [9] o que torna possível estudar desde estruturas cristalinas bem definidas até materiais com heterogeneidades químicas microscópicas, fornecendo informações complementares às obtidas por outras técnicas espectroscópicas e difrativas [15].

Em síntese, os princípios da espectroscopia Raman fundamentam seu papel central na caracterização de minerais preciosos, possibilitando a identificação estrutural, a detecção de impurezas, o estudo de polimorfos e o reconhecimento de materiais sintéticos e tratamentos artificiais. Tais aplicações revelam-se aspectos essenciais tanto na pesquisa científica básica [5] quanto na gemologia aplicada [16].

2.2.2 Histórico e Evolução da Espectroscopia Raman

Desde sua descoberta em 1928 por C. V. Raman e K. S. Krishnan, o efeito Raman rapidamente se estabeleceu como um fenômeno óptico fundamental [3], embora sua aplicação prática tenha sido inicialmente limitada pela baixa intensidade do sinal inelástico [4]. Durante as primeiras décadas, a ausência de fontes de luz intensas e coerentes dificultou a obtenção de espectros com boa relação sinal-ruído [4].

Esse cenário mudou significativamente com a invenção do laser na década de 1960, que forneceu uma fonte de radiação monocromática, coerente e de alta intensidade [15], permitindo a ampliação substancial do uso da espectroscopia Raman [5]. O desenvolvimento de detectores de estado sólido, como os dispositivos CCD na década de 1980 [13], contribuiu ainda mais para a popularização da técnica, possibilitando a coleta rápida e eficiente dos dados espectrais.

A introdução da microespectroscopia Raman representou um avanço decisivo ao permitir a focalização do feixe de laser em regiões micrométricas da amostra. Essa evolução possibilitou a análise precisa de microcristais e inclusões [17], além de permitir o mapeamento de heterogeneidades composicionais, consolidando a técnica como um instrumento de grande valor na mineralogia e na gemologia [2].

O emprego de detectores CCD de alta eficiência quântica [13] acoplados a sistemas de microscopia confocal, tem sido fundamental para expandir a resolução espacial e a sensibilidade analítica das medidas [18]. Adicionalmente, técnicas como a espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) suavizam efeitos de fluorescência [11], enquanto o espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS), fundamentado em fenômenos plasmônicos [19], amplia consideravelmente o limite de detecção em diversas aplicações [20]. O desenvolvimento de sistemas portáteis tem favorecido a aplicação da espectroscopia Raman diretamente em campo [21], enquanto o crescente emprego de algoritmos avançados de processamento de sinais e métodos de inteligência artificial otimiza a identificação automática de fases [18].

2.2.3 Aplicações Gerais da Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman apresenta ampla aplicabilidade em diversas áreas científicas devido à sua capacidade de identificar modos vibracionais relacionados à estrutura e a estados de ligações específicos [1]. Na ciência dos materiais, os princípios da física do estado sólido fundamentam a caracterização de semicondutores e a avaliação de tensões internas na rede cristalina [22], enquanto os avanços instrumentais expandem o estudo para polímeros, cerâmicas, materiais nanoestruturados e processos de oxidação [23].

No âmbito das transformações químicas e geoquímicas, a técnica permite o monitoramento in situ de reações e processos catalíticos, fornecendo informações detalhadas sobre mecanismos reacionais e cinética [4]. Em biologia e medicina, aplicações recentes incluem a identificação de biomoléculas por meio de técnicas aprimoradas como (SERS) [20], o que tem impulsionado a precisão na detecção de patologias clínicas [20].

No campo da mineralogia, o método destaca-se pela identificação de fases e diferenciação de polimorfos [5], bem como pela sondagem óptica de inclusões microscópicas [16]. Por fim, equipamentos portáteis possibilitam medições

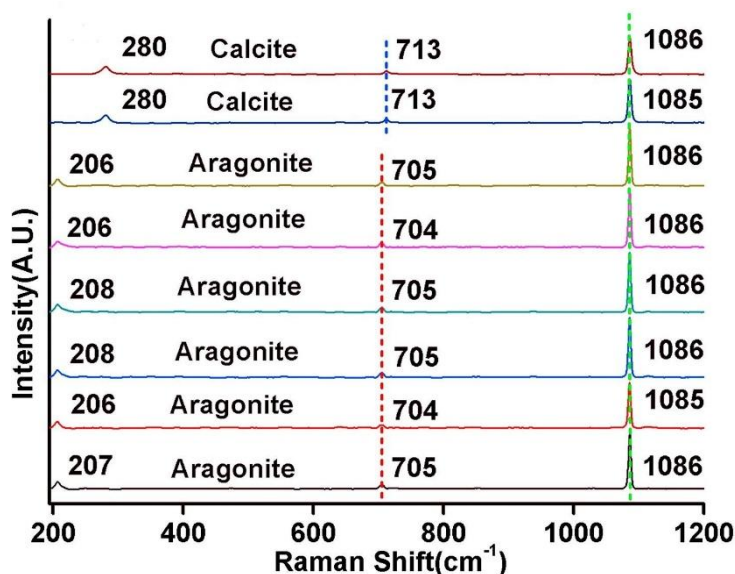
diretamente em afloramentos e núcleos de sondagem, favorecendo aplicações em cartografia geológica, exploração mineral e monitoramento ambiental [21].

3 APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS

Na identificação mineralógica, a espectroscopia Raman permite diferenciar minerais com mesma composição química, mas estruturas cristalinas distintas, por meio de diferenças nas posições e intensidades das bandas vibracionais [5]. Um exemplo clássico é o sistema carbonato de cálcio (CaCO_3), em que calcita e aragonita exibem espectros distintos, sobretudo nos modos de rede de baixa frequência e nos modos internos do íon carbonato, o que torna possível distinguir polímorfos em amostras naturais ou de laboratório [24].

Conforme pode ser observado na Figura 3, que ilustra claramente como a espectroscopia Raman é sensível à estrutura cristalina, simetria espacial, e não apenas à composição química global do material. Embora ambos os minerais compartilhem a mesma fórmula química (CaCO_3), a calcita cristaliza no sistema trigonal, enquanto a aragonita pertence ao sistema ortorrômbico [24]. Essa diferença de arranjo atômico se reflete diretamente no perfil espectral, na região de baixa frequência, abaixo de 300 cm^{-1} , que corresponde aos modos de rede, vibrações externas da estrutura cristalina, os picos diferem significativamente em posição e quantidade. Além disso, os modos internos do íon carbonato (CO_3^{2-}), particularmente o estiramento simétrico (ν_1) em torno de 1085 cm^{-1} , exibem desvios sutis de frequência e larguras de banda distintas [24]. Essa assinatura espectral serve como uma marca que permite a diferenciação de cada polímorfo.

Figura 3 - Espectros Raman comparativos dos polimorfos de carbonato de cálcio (calcita e aragonita).



Fonte: Adaptado [24]

Na mineralogia gemológica, a espectroscopia Raman pode ser utilizada em minerais gemológicos para a caracterização estrutural e identificação de fases moleculares¹. Adicionalmente, a técnica permite caracterizar a ocorrência de tratamentos térmicos ou por irradiação artificial, uma vez que esses processos alteram a cristalinidade e induzem defeitos estruturais em sua rede cristalina [7]. Em minerais, análises Raman de inclusões sólidas e fluidas fornecem informações sobre composição e condições de pressão e temperatura durante a cristalização, constituindo uma importante ferramenta para reconstruir a história geológica dos depósitos e a origem natural das gemas [17].

3.1 Análises de Inclusões e Impurezas em Minerais

As inclusões são materiais sólidos, líquidos ou gasosos aprisionados no interior de um cristal durante seu crescimento, funcionando como registros microscópicos das condições físico-químicas do ambiente de formação do mineral [17]. A espectroscopia Raman atua como uma ferramenta analítica ideal para a investigação dessas inclusões, pois permite seu mapeamento óptico diretamente através da matriz cristalina hospedeira [18].

¹ Na mineralogia, o termo fase molecular refere-se aos diferentes estados de organização estrutural da matéria (monocristalino, policristalino ou amorfo) que compõem um material gemológico.

Na geologia, a técnica é amplamente empregada na análise de rochas, minerais e materiais geológicos diversos, permitindo a caracterização mineralógica tanto em laboratório quanto diretamente em campo, por meio de equipamentos portáteis [21]. Esse método analítico é particularmente útil na caracterização de inclusões fluidas que registram a evolução de fluidos mineralizantes [25].

Por meio da análise Raman, é possível determinar a composição química de inclusões, bem como identificar espécies moleculares presentes em inclusões fluidas, fornecendo informações valiosas sobre temperatura, pressão [24] e composição dos fluidos mineralizantes [16]. Em diamantes, por exemplo, estudos Raman de inclusões permitiram identificar fases minerais estáveis apenas em condições de alta pressão, oferecendo evidências diretas sobre processos que ocorrem no manto terrestre profundo [2].

Além das inclusões, a técnica também é sensível a impurezas substitucionais, quando átomos externos assumem os sítios cristalinos dos átomos hospedeiros na estrutura da rede [22], influenciando diretamente as propriedades ópticas e vibracionais do mineral. Essas impurezas podem ser correlacionadas à origem geológica e às condições de formação das gemas, auxiliando na rastreabilidade geológica [2] e na autenticação rigorosa de materiais gemológicos [7].

3.2 Espectroscopia Raman na Gemologia

No contexto mineralógico, a espectroscopia Raman é utilizada para distinguir minerais cristalinos de materiais amorfos ou parcialmente cristalinos empregados como réplicas [23], bem como para confirmar a identidade estrutural de pares natural-sintético [11]. Embora apresente desempenho excelente na diferenciação entre fases distintas e entre materiais cristalinos e amorfos, a técnica isoladamente não fornece critério absoluto para distinção entre gemas naturais e sintéticas [7], exigindo abordagem multitécnica em processos de certificação [26].

3.3 Vantagens e Limitações da Espectroscopia Raman em Minerais Preciosos

A espectroscopia Raman apresenta vantagens e limitações quando comparada a outras técnicas de caracterização amplamente utilizadas na mineralogia, como a difração de raios X (DRX), a fluorescência de raios X (FRX) e a espectroscopia no infravermelho (IV). Sua principal vantagem reside na sensibilidade a modos

vibracionais locais [2], permitindo a identificação de fases minerais específicas mesmo em amostras heterogêneas ou de pequenas dimensões [5].

Enquanto a DRX fornece informações sobre a estrutura cristalina de longo alcance e é extremamente eficaz na identificação de fases cristalinas bem ordenadas, sua aplicação pode ser limitada em amostras muito pequenas ou com baixa cristalinidade [2]. A FRX, por sua vez, é uma técnica poderosa para determinação da composição elementar, porém não fornece informações diretas sobre a estrutura cristalina ou os estados de ligação química [16].

A espectroscopia no infravermelho (IV) apresenta similaridades conceituais com a espectroscopia Raman, uma vez que ambas exploram modos vibracionais. No entanto, as regras de seleção distintas fazem com que essas técnicas sejam complementares, permitindo uma caracterização mais completa quando utilizadas em conjunto [1].

Assim, a espectroscopia Raman não substitui outras técnicas analíticas, mas atua de forma complementar, oferecendo informações únicas sobre estrutura local, composição molecular e heterogeneidade interna dos minerais analisados [5].

3.3.1 Limitações da Espectroscopia Raman

Apesar de suas numerosas vantagens, a espectroscopia Raman apresenta algumas limitações que devem ser consideradas. Uma das principais é a fluorescência de fundo, que pode ser induzida por impurezas, defeitos cristalinos ou pela própria matriz da amostra, mascarando as bandas Raman de interesse [2]. Esse efeito é particularmente relevante em gemas naturais, que frequentemente contêm centros fluorescentes [7].

Outra limitação importante é a baixa intensidade intrínseca do efeito Raman, uma vez que apenas uma fração extremamente pequena da radiação incidente sofre espalhamento inelástico [1]. Essa característica exige o uso de lasers de alta potência e detectores altamente sensíveis, além de cuidados experimentais para evitar danos térmicos à amostra [11].

Adicionalmente, materiais altamente opacos ou fortemente absorventes podem apresentar dificuldades na obtenção de espectros de boa qualidade, dependendo do comprimento de onda do laser utilizado [2]. Essas limitações reforçam a necessidade de otimização experimental e escolha adequada dos parâmetros de medida [11].

3.3.2 Melhorias na Precisão e Sensibilidade na Análise Raman

Avanços tecnológicos têm ampliado significativamente a precisão e a sensibilidade da espectroscopia Raman. O desenvolvimento de lasers com diferentes comprimentos de onda permite minimizar efeitos de fluorescência e adaptar a excitação às características específicas da amostra [11]. Atualmente, o emprego de detectores CCD de alta eficiência quântica e baixo ruído é fundamental para garantir a elevada qualidade espectral e a detecção de sinais fracos [13].

Além disso, o uso de algoritmos de processamento de sinais e métodos de inteligência artificial tem facilitado a interpretação de espectros complexos e a identificação automática de modos vibracionais [18].

4 METODOLOGIA

Ao todo foram analisadas 12 amostras categorizadas em grupos com a finalidade de sistematização e organização, sendo a elas atribuídas nomenclaturas padronizadas na literatura científica. Os dados que serviram como referência foram retirados da base internacional de dados mineralógicos RRUFF [27], rotulados nos gráficos como "Espectro de Referência". As amostras físicas examinadas foram classificadas em três grupos: as Amostras A (Coleção I), proveniente de um acervo particular de um ex-aluno da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), cuja família tem atuação profissional no campo mineralógico. As Amostras B (Coleção II), proveniente de uma coleção privada de um técnico em mineração, acumulada durante sua formação acadêmica e as Amostras C (Réplicas Comerciais), que consistem em minerais adquiridos no comércio local de Ouro Preto para fins comparativos. E a Amostra D, proveniente de um anel comercializado no mercado joalheiro como contendo 'ametistas naturais'. As pedras analisadas como Amostra D haviam se desprendido da respectiva joia, permitindo a análise direta do material vendido ao consumidor final. Esta abordagem metodológica possibilita uma ligação clara entre os espectros Raman obtidos e as origens histórico-comerciais de cada material analisado.

A figura 4 contém os aspectos macroscópicos dos conjuntos de amostras analisadas neste estudo, organizadas por similaridade mineralógica e comercial. Linha superior: (1) Amostra A - Rubi, (2) Amostra C - Rubi Réplica, (3) Amostras de Esmeralda natural e sintética. Linha central: (4) Amostra B - Ametistas, (5) Amostra C - Ametista Réplica, (6) Amostra D - Ametistas desprendidas de anel comercial. Linha

inferior: (7) Amostra B - Citrino bruto e lapidado, (8) Amostra C - Citrino Réplica, (9) Amostra B - Amazonita bruta e lapidada. A semelhança visual entre materiais cristalinos e imitações vítreas (réplicas) corrobora a necessidade da caracterização vibracional para certificação gemológica.

Figura 4 - Amostras analisadas neste trabalho

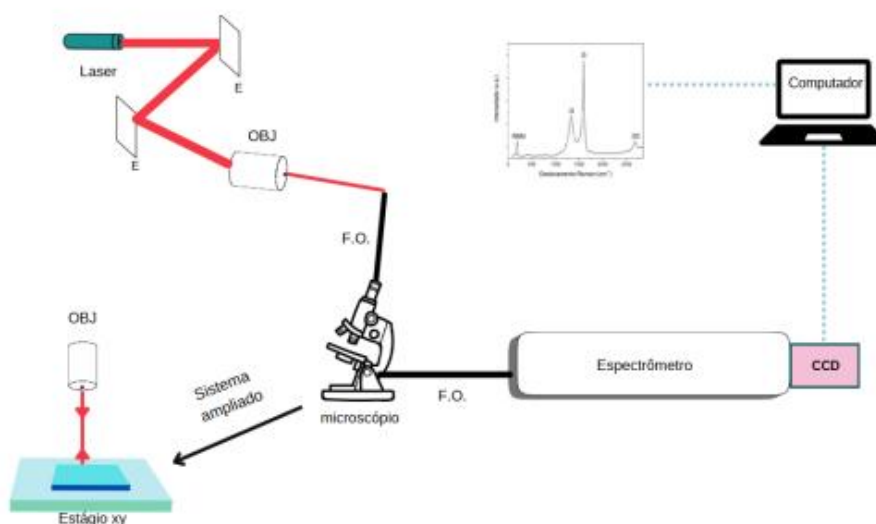


Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o arranjo experimental ilustrado na figura 5. O sistema é composto por um espectrômetro da marca HORIBA Scientific, modelo iHR550, equipado com um detector CCD (Charge-Coupled Device) modelo Sincerity. O conjunto é acoplado via fibra óptica a um microscópio óptico OLYMPUS, modelo BX53, provido de um estágio de translação XY e câmera digital, o que permite o mapeamento e a focalização exata sobre a região de interesse. No caminho óptico, o laser incide em um conjunto de espelhos e é direcionado para a objetiva, a qual focaliza o feixe em uma das extremidades da fibra óptica conectada ao microscópio. A excitação das amostras foi realizada por um laser da marca Spectra-Physics, emitindo no comprimento de onda de 514 nm, através de uma objetiva de 50x, com potência na amostra cuidadosamente ajustada para 9 mW

a fim de evitar degradação térmica. O espalhamento elástico da luz (Rayleigh) foi bloqueado por um filtro Notch, permitindo a passagem do sinal Raman para o espectrômetro. Este componente é fundamental no arranjo experimental devido à extrema desproporção de intensidade entre os fenômenos elástico e inelástico [4]. O filtro atua bloqueando a radiação Rayleigh na frequência do laser, permitindo que o detector capture com exclusividade os sutis sinais inelásticos descritos originalmente por Raman e Krishnan [3]. A luz espalhada foi dispersada por uma rede de difração de 1800 g/mm (o sistema também é equipado com uma grade de 600 g/mm), conferindo ao equipamento uma resolução espectral efetiva de aproximadamente 2 cm^{-1} .

Figura 5 - Montagem Experimental



Fonte: [28]

Considerando a resolução espectral do sistema e o procedimento de calibração empregado, as posições Raman foram consideradas com incerteza experimental estimada de aproximadamente $\pm 2\text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram coletados com um tempo de integração de 30s e 3 acumulações por medida, cobrindo predominantemente a faixa espectral de 100 a 2000 cm^{-1} , região que abriga as impressões digitais vibracionais das estruturas dos minerais investigados.

O pós-processamento dos dados brutos foi executado no software Fityk [29], para viabilizar uma análise comparativa visual, direta e proporcional entre as amostras de diferentes naturezas e as referências bibliográficas, os espectros sofreram a remoção do fundo espectral (baseline) e em seguida levados para o software Origin 7 [30] onde foram submetidos a uma normalização espectral relativa, escala Min-Max,

variando de 0 a 1, baseada no pico de maior intensidade de cada varredura. A normalização foi aplicada apenas para viabilizar a comparação visual entre espectros obtidos, não sendo utilizada em análises quantitativas de intensidade.

Para garantir a exatidão das medidas espectrais, a calibração do sistema foi verificada utilizando uma amostra padrão de silício (Si), constatando-se que a sua banda característica principal se posicionou em conformidade com a referência bibliográfica de $520,8\text{ cm}^{-1}$ [10]. Esse resultado validou o funcionamento do arranjo óptico e confirmou o ajuste preciso do eixo de deslocamento Raman do espectrômetro para a realização subsequente das análises nas gemas. A reprodutibilidade dos espectros foi sistematicamente avaliada por meio da comparação entre diferentes tempos de integração e número de acumulações para uma mesma amostra. Observou-se que variações nestes parâmetros experimentais impactam predominantemente a intensidade absoluta do sinal e a relação sinal-ruído, mantendo inalteradas as posições das bandas Raman. Esse comportamento confirma a robustez da técnica e a adequação das condições experimentais adotadas, que consistiram em tempos de integração de 30 segundos com 3 acumulações, otimizadas para garantir a qualidade estatística dos dados sem induzir danos térmicos às amostras. Como o objetivo é identificar minerais comparando suas assinaturas vibracionais, a análise concentrou-se na posição, na forma e na distribuição das bandas Raman.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

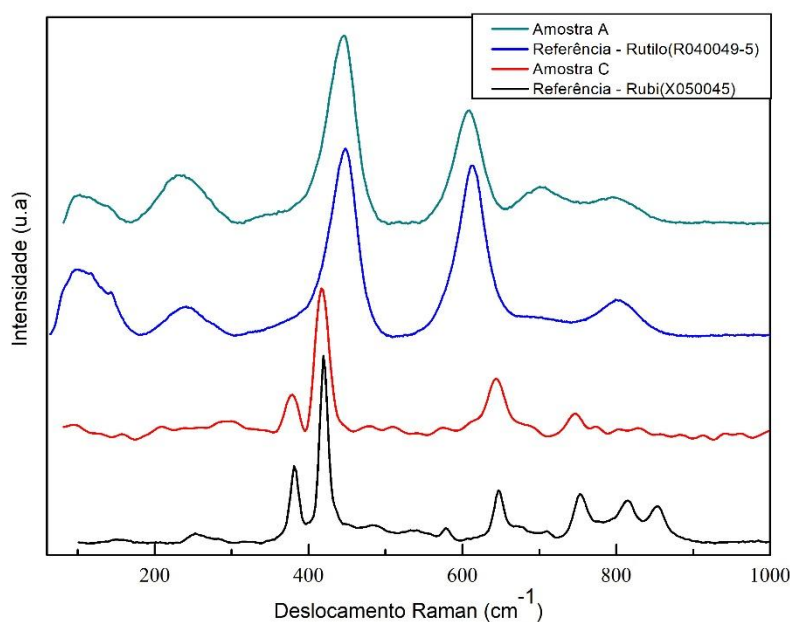
5.1 Sensibilidade Estrutural da Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos experimentalmente foram comparados com espectros de referência disponíveis na literatura, com o intuito de identificar correspondências entre posições, formas e distribuição das bandas vibracionais intrínseca de cada mineral. Essa sensibilidade decorre do fato de que as bandas Raman estão diretamente relacionadas às variações da polarizabilidade molecular durante os modos vibracionais, os quais dependem fortemente da simetria cristalina, do tipo de ligação química e da presença de defeitos estruturais [1].

Para evidenciar a capacidade analítica da técnica, a análise inicia-se pela diferenciação estrutural de amostras do grupo dos rubis. A figura 6 apresenta os resultados da caracterização de uma amostra denominada como "rubi natural" (Amostra A) e de uma amostra comprada no comércio local como sendo uma réplica

(Amostra C), confrontadas com os padrões cristalográficos da base de dados internacional RRUFF [27].

Figura 6 - Espectros Comparativo entre as amostras de Rubi.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Embora a Amostra A apresentasse características macroscópicas, como a coloração avermelhada, que poderiam sugerir um coríndon de baixa qualidade, o comportamento vibracional analisado, apresentou alta correlação espectral do rutilo, indicando que a amostra examinada é compatível com essa fase mineral. Ao examinar o espectro, curva em ciano na figura 6, constatou-se a ausência das bandas vibracionais características da matriz do coríndon (Al_2O_3), as quais deveriam dominar a região em torno de 417 cm^{-1} [2]. Em contrapartida, a Amostra A exibiu picos agudos e bem definidos, posições que se alinharam perfeitamente com o perfil espectral do mineral rutilo (TiO_2) [27].

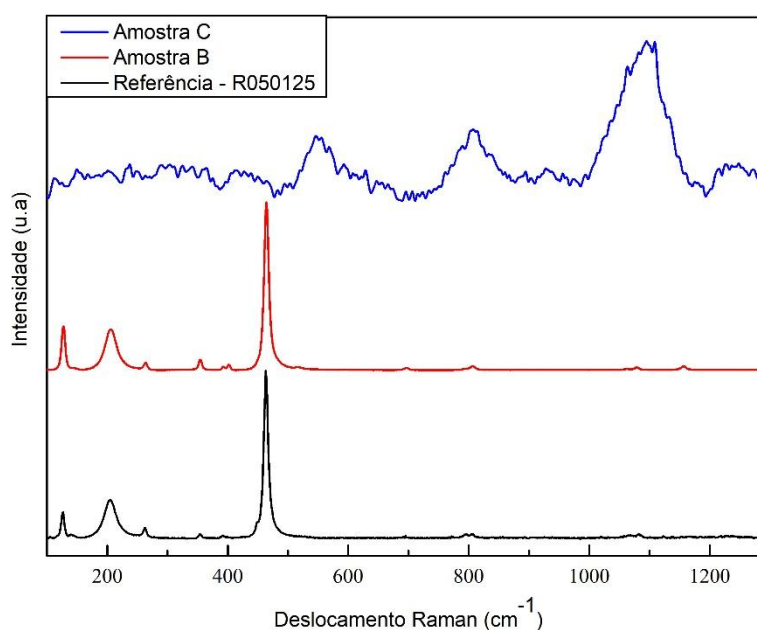
Por outro lado, a Amostra C (curva vermelha) que foi adquirida como sendo uma réplica do mineral rubi, exibiu concordâncias com o padrão de referência da base de dados RRUFF [27], confirmando tratar-se da estrutura cristalina do rubi, muito embora o espectro Raman estrutural seja idêntico tanto para a variedade natural

quanto para a sintética. Com isso, a técnica demonstra sua capacidade de identificar a fase mineralógica autêntica com precisão quando a estrutura correta está presente.

Em continuidade à demonstração da sensibilidade da técnica, a análise avançou para minerais estruturalmente simples do grupo do quartzo (SiO_2), representados neste trabalho pelas variedades ametista e citrino. As figuras 7 e 8 apresentam, os espectros comparativos dessas duas variedades frente aos padrões cristalográficos de referência.

O poder discriminatório da espectroscopia Raman tornou-se evidente na análise das amostras do grupo C (réplicas) da ametista e do citrino. Diferente das amostras naturais, as réplicas apresentaram um acentuado fundo de fluorescência o que culminou em aumento expressivo da linha de base espectral, acompanhado por bandas largas e pouco definidas, não apresentando as bandas Raman características dos minerais gemológicos analisados. A ausência de modos vibracionais estreitos, aliada ao predomínio de bandas largas, é compatível com a resposta espectral típica de materiais amorfos. Esses resultados corroboram para a classificação das amostras do grupo C como sendo imitações de vidro, desprovidas do ordenamento cristalino característico das gemas naturais.

Figura 7 - Espectro comparativo do citrino. Amostra C (Réplica) e Amostra B (Natural)

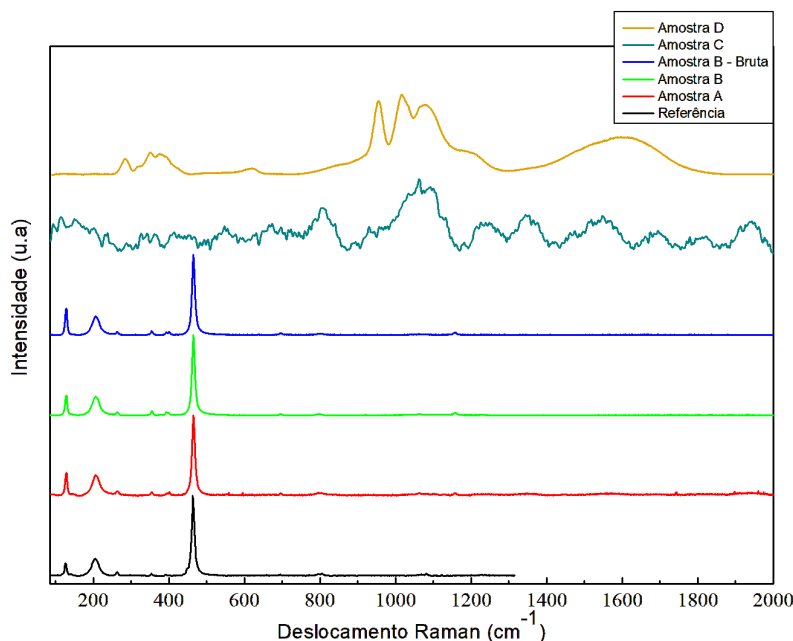


Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Durante a caracterização do grupo das ametistas, a Amostra D apresentou um comportamento espectral atípico. Diferentemente dos demais minerais analisados, a amostra D faz parte de uma joia adquirida comercialmente contendo essas pedras cravada, sob a garantia comercial de se tratar de uma ametista natural autêntica. Ao ser submetida à espectroscopia Raman, a amostra D, curva laranja na figura 8, exibiu um perfil completamente distinto da réplica de vidro (Amostra C), apresentando bandas finas e marcadas, o que sugere tratar-se de um material com estrutura cristalina.

Contudo, a posição dessas bandas vibracionais, destacando-se os modos em 283, 955 e 1017 cm^{-1} , é incompatível com o sinal Raman do α -quartzo, cujo o pico mais intenso aparece em aproximadamente 464 cm^{-1} [2]. Os dados obtidos indicam que os modos vibracionais da amostra diferem daquela do α -quartzo (ametista), o que aponta que a gema examinada pertence a outro material cristalino ou um material cristalino de laboratório. Esse achado é de suma importância metodológica, pois revela que a espectroscopia Raman é capaz de realizar análises não destrutivas, identificando com precisão substituições cristalinas que passariam totalmente despercebidas pela simples inspeção visual do consumidor.

Figura 8 - Espectros comparativos entre as amostras da ametista. Amostras A e B (Natural), Amostra C e D (Réplica)



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

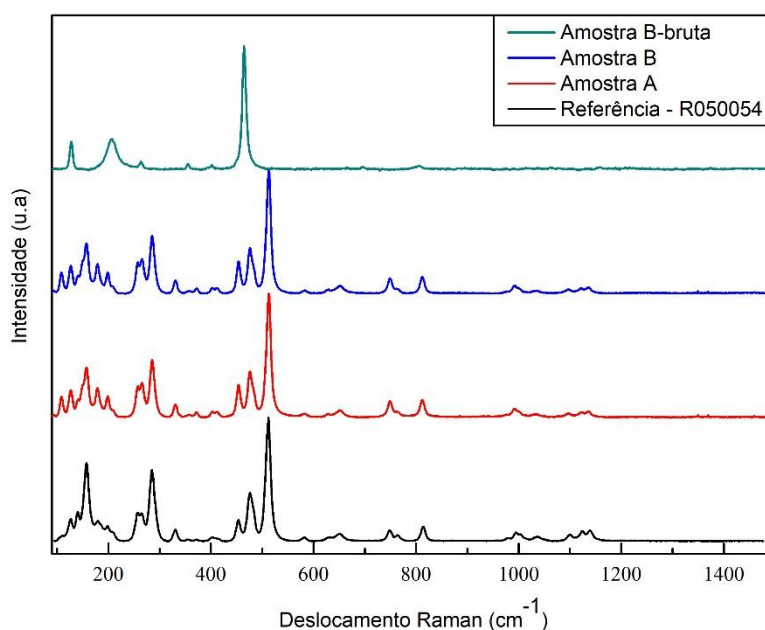
Para as amostras dos grupos A, B e B-bruta da ametista, e Amostra B do citrino, os espectros exibiram poucos modos vibracionais, porém muito intensos e bem definidos. Observa-se a presença dominante da banda em aproximadamente 464 cm^{-1} , reconhecida na literatura como resposta vibracional do estiramento simétrico das ligações Si-O-Si no retículo do α -quartzo cristalino [2]. A concordância dessas amostras com os espectros de referência, incluindo o alinhamento dos modos de baixa frequência em aproximadamente 127 e 205 cm^{-1} , atesta a alta cristalinidade e confirma a identidade estrutural dos minerais.

Esses resultados corroboram que, enquanto a espectroscopia Raman é decisiva na detecção de substituições mineralógicas e imitações vítreas (como visto nas amostras C e D), ela também confirma, com alta fidelidade, a integridade estrutural de amostras que apresentam o comportamento espectral esperado para as gemas naturais.

5.2 Influência do Ordenamento Cristalino e Defeitos Estruturais

As diferenças estruturais e composicionais observadas no grupo da amazonita, variedade do feldspato potássico, evidenciam a aplicabilidade da espectroscopia Raman na distinção destes minerais. A figura 9, ilustra a comparação espectral entre as amostras naturais analisadas e o padrão de referência da base RRUFF [27]. A varredura das amostras lapidadas, linha vermelha e azul na figura 9, demonstraram um perfil espectral de maior complexidade, refletindo a rede de aluminossilicatos do mineral [1], [2]. O espectro é caracterizado pelo modo principal centrado em aproximadamente 512 cm^{-1} , o qual é atribuído fisicamente à vibração de estiramento simétrico (ν_1) das ligações T-O-T, onde "T" representa os sítios dos cátions tetraédricos de silício (Si) ou alumínio (Al) ligados aos átomos de oxigênio [31]. Este comportamento vibracional central, somado à presença de bandas secundárias bem distribuídas originadas pelos modos de deformação angular O-T-O em torno de 285 e 476 cm^{-1} , atesta o grau de ordenamento Al/Si e a simetria estrutural típica da amazonita [27], [31].

Figura 9 - Espectro comparativo das amostras da amazonita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

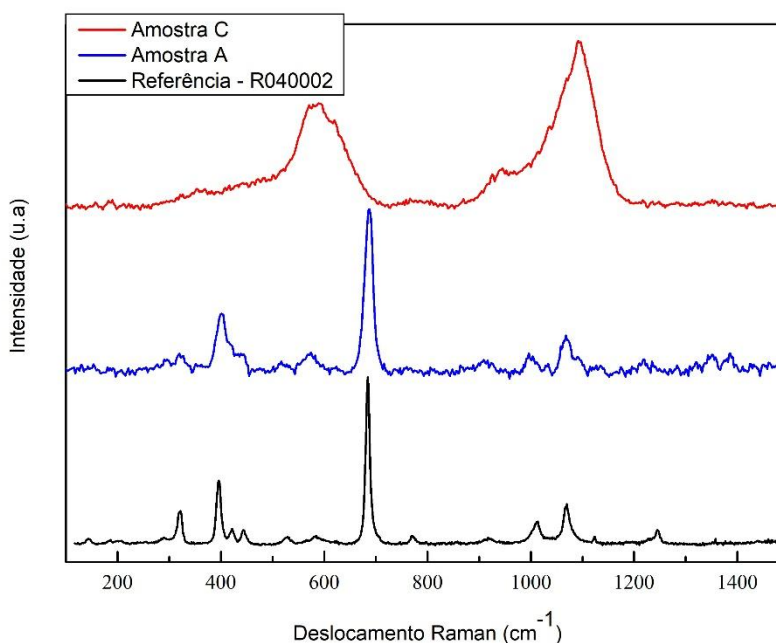
Em contrapartida, a análise da amostra em seu estado bruto (Amostra B-bruta) revela um espectro completamente distinto das gemas lapidadas. O espectro

correspondente a esta amostra bruta não exibe a dominância dos modos característicos do feldspato, mas é fortemente caracterizado pelo surgimento de um pico agudo e intenso posicionado em aproximadamente 464 cm^{-1} , além de modos de rede em baixas frequências próximas de 128 e 207 cm^{-1} . Esta banda dominante em 464 cm^{-1} é a impressão digital do α -quartzo (SiO_2), veja a figura 7, sendo o resultado direto da vibração de estiramento simétrico das ligações Si-O-Si que formam a base dos tetraedros cristalinos do quartzo [2], [27].

O mapeamento deste sinal indica uma paragênese geológica comum em rochas pegmatíticas [32], conhecida como intercrescimento gráfico, sugerindo que o foco micrométrico da análise incidiu diretamente sobre uma porção de quartzo interpenetrada na rocha matriz da amazonita bruta [32]. Como o quartzo apresenta uma seção de choque Raman bastante favorável neste modo vibracional, o seu sinal inelástico acabou encobrindo as bandas Raman da amazonita [2], [7]. A capacidade da técnica de isolar e identificar de forma inequívoca o sinal do quartzo intruso em meio à matriz do feldspato corrobora o objetivo central do trabalho, demonstrando que a espectroscopia Raman não apenas caracteriza minerais purificados, mas distingue com precisão fases minerais diferentes que coexistem na natureza [1], [7].

A caracterização estrutural de ciclossilicatos, como a esmeralda, variedade gemológica verde do mineral berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$), demonstra a eficácia do método na diferenciação de matrizes complexas. A figura 10 apresenta os espectros obtidos para uma amostra de esmeralda natural (Amostra A) e para uma réplica comercial (Amostra C), confrontadas com o padrão cristalográfico da base RRUFF [27]. O espectro da Amostra A (curva azul) mostra uma concordância com o padrão de referência do berilo. A resposta espectral revela modos vibracionais agudos e de alta intensidade, característicos de uma rede cristalina ordenada [1], [2]. O modo vibracional dominante, posicionado em torno de 683 cm^{-1} , corresponde ao estiramento simétrico dos anéis de seis membros formados pelos tetraedros de silicato (Si_6O_{18}) [27], [31]. Adicionalmente, as bandas secundárias próximas de 400 cm^{-1} e 1068 cm^{-1} atestam a integridade estrutural e confirmam a identidade mineralógica dessa espécie.

Figura 10 - Espectro comparativo das amostras da esmeralda



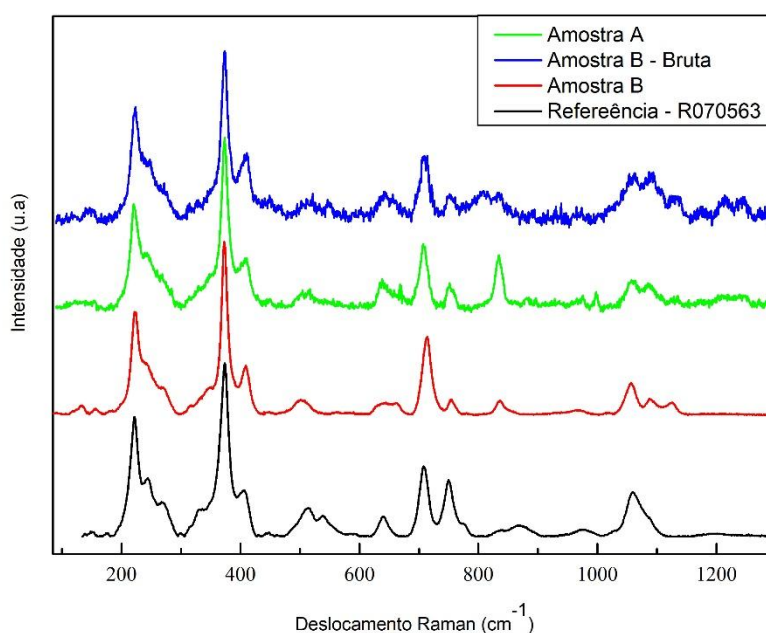
Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Em contrapartida ao perfil cristalino, o espectro da Amostra C (curva vermelha da figura 10) é desprovido de picos finos, exibindo um contínuo de espalhamento marcado por duas bandas extremamente largas e de baixa resolução anatômica (centradas nas regiões de 600 e 1100 cm^{-1}). Esse alargamento generalizado das bandas é a consequência direta da ausência de ordem de longo alcance na estrutura atômica do material, o que gera uma distribuição aleatória contínua de ângulos e comprimentos de ligação [1], [2]. Esse perfil espectral sugere que a Amostra C consiste em uma imitação de vidro dopado para simular a coloração verde, vendida comercialmente como réplica. A diferença espectral entre as curvas (Figura 10) corrobora a aplicabilidade da espectroscopia Raman na distinção entre cristais autênticos e imitações amorfas, independentemente de suas semelhanças ópticas macroscópicas [7].

Para ilustrar o mais alto grau de complexidade estrutural analisado nesta etapa, a caracterização prossegue com as amostras do grupo das turmalinas (borossilicatos complexos). A figura 11 apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras analisadas (A, B e B-bruta), confrontadas com o padrão cristalográfico da base RRUFF [27].

Em contraste com os resultados obtidos para a amazonita, o perfil espectral das amostras de turmalina, incluindo a amostra bruta, apresentou compatibilidade com a referência, atestando a identidade mineralógica de todas as peças e sua origem natural. O espectro exibe um conjunto rico e complexo de bandas vibracionais, com destaque para os modos intensos nas regiões próximas a 222, 373 e 713 cm^{-1} [27].

Figura 11 - Espectro da Turmalina



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Apesar da clara correspondência estrutural, é pertinente notar sutis variações na intensidade relativa de algumas bandas, como a redução de intensidade do modo em 373 cm^{-1} na Amostra A em relação à referência, bem como um leve alargamento generalizado dos picos. Esse comportamento espectral, longe de indicar uma incompatibilidade mineralógica, é característico de minerais que formam extensas soluções sólidas [1], [2].

As turmalinas são caracterizadas por uma ampla gama de substituições isomórficas (catiônicas) em seus múltiplos sítios cristalográficos. Essa heterogeneidade estrutural local resulta em pequenas variações nas distâncias e ângulos de ligação da rede, o que se traduz macroscopicamente no alargamento das

bandas Raman [1], [2]. Além disso, o forte pleocroísmo² típico destes cristais, [8] faz com que a orientação microscópica da amostra em relação ao feixe do laser incidente, especialmente em amostras brutas com superfícies irregulares, gere modulações na resposta de polarizabilidade molecular, alterando a intensidade relativa dos modos observados [2], [31]. Dessa forma, a técnica demonstra sensibilidade não apenas à matriz principal, mas também às microvariações químicas e de simetria geométrica intrínsecas aos silicatos complexos.

5.3 Natural x Sintético: Capacidade e Limitações da Técnica

Apesar da sensibilidade da espectroscopia Raman na distinção de matrizes minerais e na detecção de fraudes amorfas (vidros), o método apresenta limitações intrínsecas quando o desafio analítico envolve a diferenciação entre gemas naturais e suas contrapartes sintéticas cristalinas [7] .

Esse limite metodológico tornou-se evidente durante a caracterização inicial do grupo dos rubis. Sob a visão da gemologia, é importante entender a diferença entre imitações feitas de vidro e réplicas fabricadas em laboratório. As imitações de vidro são materiais que não possuem nenhum ordenamento atômico de longo alcance. Isso faz com que, ao serem analisadas com espectroscopia Raman, mostrem bandas de espalhamento muito largas e com baixa definição.

Já as gemas sintéticas são cristais criados em laboratório. Elas têm a mesma estrutura cristalina, as mesmas ligações químicas e a mesma composição principal das gemas naturais [7]. A Amostra C de rubi ilustra perfeitamente este cenário, a análise revelou modos vibracionais idênticos e bem definidos nas posições próximas a 378, 417 e 645 cm^{-1} [27]. Indicando a presença da matriz do coríndon (Al_2O_3), estruturalmente idêntica à de um rubi natural autêntico.

Fisicamente, essa equivalência decorre do fato de que cristais sintéticos de alta qualidade, produzidos por métodos como Verneuil ou crescimento por fluxo, apresentam essencialmente a mesma composição química majoritária e a mesma estrutura cristalina dos minerais formados naturalmente [8]. Como o efeito Raman resulta do espalhamento inelástico da luz pelos modos vibracionais da rede cristalina, materiais que compartilham a mesma simetria cristalográfica e as mesmas ligações

² O pleocroísmo é a propriedade óptica pela qual um cristal exibe diferentes cores ou intensidades de absorção quando a luz linearmente polarizada se propaga através dele em diferentes direções.

químicas tendem a apresentar assinaturas vibracionais praticamente idênticas [1]. Como consequência, tanto cristais naturais quanto sintéticos de uma mesma fase mineral exibem espectros Raman virtualmente indistinguíveis, evidenciando que a técnica identifica com elevada precisão a estrutura cristalina, independentemente da origem do material [7].

Desta maneira, a espectroscopia Raman deve ser compreendida como uma técnica voltada à identificação estrutural e molecular dos materiais [2]. Seu princípio físico baseia-se na interação da radiação incidente com os modos vibracionais da rede cristalina, permitindo identificar com elevada confiabilidade a fase mineralógica presente na amostra [1]. Entretanto, informações relacionadas à gênese do cristal, como sua origem natural ou sintética, não estão diretamente associadas aos modos vibracionais da estrutura cristalina e, portanto, não podem ser determinadas exclusivamente por essa técnica quando ambas as amostras apresentam a mesma estrutura e composição química majoritária [7]. Nessas situações, a determinação da origem da gema requer a utilização de técnicas complementares de caracterização gemológica, como a microscopia óptica, empregada na análise de inclusões, feições de crescimento e outras características diagnósticas [8]. Além disso, a associação da espectroscopia Raman com outras técnicas analíticas não destrutivas, como a espectroscopia UV-Vis-NIR, a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado acoplada à ablação a laser (LA-ICP-MS) e a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS) [16], possibilita investigar o zoneamento de cor, a distribuição de elementos-traço, a composição química e as características microestruturais do material, proporcionando uma caracterização mais abrangente e contribuindo para a compreensão de sua origem e de seu ambiente de formação [16].

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi aplicada com sucesso à caracterização e identificação de diferentes minerais gemológicos, incluindo quartzos (ametista e citrino), feldspatos (amazonita), ciclossilicatos complexos (turmalina e esmeralda) e óxidos (rubi), abrangendo amostras naturais, sintéticas e réplicas comerciais. Os resultados obtidos demonstram de forma clara o elevado potencial da técnica como ferramenta não destrutiva para a análise estrutural de minerais.

Os espectros Raman adquiridos apresentaram valores reportados na literatura para cada espécie mineral analisada, permitindo a identificação confiável das fases cristalinas. Observou-se que minerais estruturalmente simples, como o quartzo, exibem um espectro dominado por poucos modos intensos e bem definidos, enquanto minerais estruturalmente mais complexos, como turmalina e berilo, apresentam espectros ricos em bandas, refletindo a maior complexidade de seus retículos cristalinos. Essa correlação direta entre complexidade estrutural e riqueza espectral confirma a sensibilidade da espectroscopia Raman à simetria cristalina e ao tipo de ligação química predominante.

Os resultados demonstram que a espectroscopia Raman atua como uma técnica analítica não destrutiva eficaz na caracterização estrutural de minerais. A análise do perfil vibracional permite a diferenciação inequívoca entre fases mineralógicas autênticas e imitações (como vidros dopados amorfos), mesmo quando estas apresentam propriedades ópticas macroscópicas idênticas. As réplicas analisadas evidenciaram o alargamento das bandas vibracionais, perda de definição dos modos característicos e aumento do fundo espectral, confirmando a eficácia do método na identificação de materiais desprovidos de ordem de longo alcance.

Adicionalmente, a identificação de paragêneses naturais, como o intercrescimento de quartzo na matriz da amazonita, e o mapeamento de variações espectrais decorrentes de substituições isomórficas nas turmalinas, destacam a capacidade da técnica de ir além da mera identificação de fases, possibilitando a análise de microtexturas e variações estruturais locais.

Por outro lado, a análise comparativa entre minerais naturais e sintéticos estruturalmente equivalentes, como rubi e esmeralda, demonstrou que a espectroscopia Raman identifica com elevada confiabilidade a fase cristalina, mas apresenta limitações intrínsecas na determinação da origem genética do material. Essa característica decorre diretamente do princípio físico do espalhamento Raman, que é sensível às propriedades vibracionais da rede cristalina. Dessa forma, materiais que compartilham a mesma estrutura cristalográfica apresentam assinaturas Raman equivalentes, independentemente de sua origem geológica ou laboratorial.

As coincidências nas posições das bandas Raman refletem a identidade estrutural entre amostras naturais e sintéticas, indicando que a distinção entre essas categorias frequentemente requer o uso complementar de outras técnicas analíticas, como análises de inclusões, espectroscopia no infravermelho ou análises químicas.

No entanto, o presente estudo demonstrou que a alta resolução espacial da técnica pode superar essa barreira ao sondar heterogeneidades locais. A detecção fortuita da presença do rutilo nas amostras do rubi atuou como um ponto chave para esse trabalho, atestando a eficácia da espectroscopia Raman em identificar os diferentes modos vibracionais nas matrizes mineralógicas.

A reprodutibilidade experimental observada, aliada à calibração adequada do equipamento por meio do uso de silício cristalino como padrão, assegura a confiabilidade dos deslocamentos Raman registrados e reforça o rigor metodológico adotado neste estudo. As variações observadas nas intensidades relativas das bandas foram atribuídas principalmente a fatores experimentais e a heterogeneidades estruturais locais, sem comprometer a identificação mineralógica.

Ressalta-se, contudo, que a natureza não destrutiva da técnica não isenta a necessidade de perícia experimental. A obtenção de espectros de alta resolução com boa relação sinal-ruído depende diretamente da intervenção do operador na escolha criteriosa do comprimento de onda de excitação, visando mitigar a fluorescência em gemas naturais, e no controle preciso da potência do laser, fundamental para evitar degradação térmica em amostras escuras ou com inclusões absorventes.

De forma geral, os resultados obtidos confirmam que a espectroscopia Raman é uma técnica versátil, robusta e de grande relevância para aplicações em mineralogia e gemologia. Quando empregada de maneira criteriosa e interpretada à luz da literatura especializada, a técnica permite identificar minerais, distinguir materiais amorfos de materiais cristalinos e fornecer informações estruturais valiosas, constituindo uma ferramenta indispensável em estudos acadêmicos e em aplicações práticas no setor gemológico.

7 REFERÊNCIAS

- [1] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, e C. W. Brown, *Introductory Raman spectroscopy*, 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Academic Press, 2003.
- [2] L. Nasdala, D. C. Smith, R. Kaindl, e M. A. Ziemann, “Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research”, em *Spectroscopic methods in mineralogy*, G. Papp, T. G. Weiszbürg, A. Beran, e E. Libowitzky, Org., Germany: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004, p. 281–343. doi: 10.1180/EMU-notes.6.7.

- [3] C. V. Raman e K. S. Krishnan, “A New Type of Secondary Radiation”, *Nature*, v. 121, p. 501–502, mar. 1928, doi: 10.1038/121501c0.
- [4] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, 1º ed. Wiley, 2000. doi: 10.1002/0471721646.
- [5] A. Santos, D. Menezes, J. Ellena, e M. Andrade, “APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS PERTENCENTES A UMA GEOCOLEÇÃO”, *Quím. Nova*, 2019, doi: 10.21577/0100-4042.20170358.
- [6] *Dicionário de mineralogia e gemologia*. Oficina de Textos, 2021.
- [7] D. Bersani e P. P. Lottici, “Applications of Raman spectroscopy to gemology”, *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 397, n. 7, p. 2631–2646, ago. 2010, doi: 10.1007/s00216-010-3700-1.
- [8] J. L. N. da Gama, *Manual técnico de gemas*, [3. ed. rev. e Atual.]. Brasília: IBGM, Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos: Rede IBGM de Laboratórios Gemalógicos, 2005.
- [9] C. Lourenço, A. Campos, e M. Miguel, “GEMAS, JOIAS, OURIVESARIA E CONTEMPORANEIDADE: GEMOLOGIA DA CIÊNCIA À ARTE”, *Expressa Ext.*, v. 23, p. 234, ago. 2018, doi: 10.15210/ee.v23i3.13954.
- [10] J. H. Parker, D. W. Feldman, e M. Ashkin, “Raman Scattering by Silicon and Germanium”, *Phys. Rev.*, v. 155, n. 3, p. 712–714, mar. 1967, doi: 10.1103/PhysRev.155.712.
- [11] E. Smith e G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 2005. doi: 10.1002/0470011831.ch5.
- [12] C. Fredericci, D. C. Ferreira, M. C. B. Oliveira, e N. da S. Pinto, “Aplicação da espectroscopia raman na identificação de minerais asbestiformes”, *Rev. IPT Tecnol. E Inov.*, v. 1, n. 1, abr. 2016. Disponível em: <https://revista.ipt.br/revistaIPT/article/view/14>
- [13] “Detectores para Espectroscopia Raman: CCDs, EMCCDs e Matrizes de InGaAs - Edinburgh Instruments”. Disponível em: <https://www.edinst.com/resource/detectors-for-raman-spectroscopy-ccds-emccds-and-ingaas-arrays/>
- [14] “Confocal Raman Microscopy, 2nd Edition | PDF | Raman Spectroscopy | Microscope”, Scribd. Disponível em:

<https://www.scribd.com/document/986102548/Confocal-Raman-Microscopy-2nd-Edition-Hollricher-PDF>

- [15] O. Sala, *Fundamentos Da Espectroscopia Raman E No Infravermelho*. Editora Unesp, 2008.
- [16] L. A. V. de Queiroz e J. Schnellrath, “Aplicação de técnicas analíticas não destrutivas na caracterização de pedras preciosas: estudo de caso do euclásio rosa-alaranjado da Bahia”, *Non-destructive analytical techniques applicated to gemstones characterization: case study pink-orange euclase from Bahia*, 2022. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2675>
- [17] E. A. J. Burke, “Raman microspectrometry of fluid inclusions”, *Lithos*, v. 55, n. 1, p. 139–158, jan. 2001, doi: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8.
- [18] T. Dieing, O. Hollricher, e J. Toporski, Org., *Confocal Raman Microscopy*, v. 158. em Springer Series in Optical Sciences, vol. 158. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. doi: 10.1007/978-3-642-12522-5.
- [19] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, e R. P. Van Duyne, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, v. 1, n. 1, p. 601–626, jul. 2008, doi: 10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814.
- [20] D. Cialla-May, X.-S. Zheng, K. Weber, e J. Popp, “Recent progress in surface-enhanced Raman spectroscopy for biological and biomedical applications: From cells to clinics”, *Chem Soc Rev*, v. 46, jun. 2017, doi: 10.1039/C7CS00172J.
- [21] J. Jehlička, P. Víttek, H. G. M. Edwards, M. Heagraves, e T. Čapoun, “Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops”, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 73, n. 3, p. 410–419, ago. 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.09.004.
- [22] C. Kittel, *Introdução à física do estado sólido*, 5a. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- [23] G. Turrell e J. Corset, *Raman Microscopy: Developments and Applications*. Academic Press, 1996.
- [24] S. Xi et al., “Laser Raman detection of authigenic carbonates from cold seeps at the Formosa Ridge and east of the Pear River Mouth Basin in the South China Sea”, *J. Asian Earth Sci.*, v. 168, p. 207–224, dez. 2018, doi: 10.1016/j.jseaes.2018.01.023.

- [25] M. L. Frezzotti, F. Tecce, e A. Casagli, “Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis”, *J. Geochem. Explor.*, v. 112, p. 1–20, jan. 2012, doi: 10.1016/j.gexplo.2011.09.009.
- [26] C. T. Barbosa, “Gemologia”, *Terrae Didat.*, v. 16, p. e020016, maio 2020, doi: 10.20396/td.v16i0.8658362.
- [27] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang, e N. Stone, “1. The power of databases: The RRUFF project”, em *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T. Armbruster e R. M. Danisi, Org., DE GRUYTER, 2015, p. 1–30. doi: 10.1515/9783110417104-003.
- [28] T. C. Nossa, “ESTUDO DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN”, 2025.
- [29] M. Wojdyr, “Fityk : a general-purpose peak fitting program”, *J. Appl. Crystallogr.*, v. 43, n. 5, p. 1126–1128, out. 2010, doi: 10.1107/S0021889810030499.
- [30] O. Corporation, *Origin*. (2002). OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA.
- [31] J. J. Freeman, A. Wang, K. E. Kuebler, B. L. Jolliff, e L. A. Haskin, “CHARACTERIZATION OF NATURAL FELDSPARS BY RAMAN SPECTROSCOPY FOR FUTURE PLANETARY EXPLORATION”, *Can. Mineral.*, v. 46, n. 6, p. 1477–1500, dez. 2008, doi: 10.3749/canmin.46.6.1477.
- [32] W. A. Deer, R. A. Howie, e J. Zussman, *An introduction to the rock-forming minerals*, 3. ed. London: The Mineralogical Society, 2013.