

Artigo de Pesquisa

Tratamento térmico da apatita de Ipirá, Bahia

Heat treatment of apatite from Ipirá, Bahia

Victor de Oliveira Bittencourt¹ , Lucas Buback Grassi¹ , Janaina Depianti¹ ,
Marina Boncompagne²  & Paulo Dias Ferreira Júnior³ 

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Gemologia, Vitória, Brasil. E-mail. vitorbittencourtgv@gmail.com; lucasbuback@gmail.com; janaina.depianti@ufes.br

²Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Geologia, Ouro Preto, Brasil. E-mail. mcompagne.gemology@gmail.com

³Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Gemologia, Vitória, Brasil. E-mail. paulo.d.ferreira@hotmail.com

Resumo: O tratamento térmico de minerais é uma prática comum, amplamente difundida e aceita no setor gemológico que visa melhorar a cor, a transparência e, conseqüentemente, a beleza, agregando valor às gemas. O termo apatita designa um grupo mineral, constituído basicamente por fosfato de cálcio, que se cristaliza no sistema hexagonal. É uma gema pouco usual que pode ser encontrada em diversas cores e que em alguns casos apresenta melhoria considerável na sua qualidade após o tratamento térmico. Neste trabalho, foram aquecidas a temperaturas controladas apatitas gemológicas da região de Ipirá, Bahia, buscando a melhoria da cor. Amostras de cor azul escuro foram submetidas a temperaturas entre 600 e 800°C, o que provocou profundas alterações na cor. A 600°C, foi desenvolvida cor verde a verde-azulada que se aproxima da turmalina cuprífera (“Paraíba”), da turmalina verdelita e, eventualmente, da esmeralda, e em torno de 630°C, cor azul “neon” semelhante à turmalina Paraíba. Acima de 700°C, as amostras perderam a sua saturação até se tornarem incolores ou brancas a 800°C. O aquecimento não alterou as propriedades fundamentais da apatita, como a densidade, a birrefringência e os índices de refração (R_o e R_e). Análises de DRX e EDS indicam que o mineral pertence à série fluorapatita-hidroxiapatita (FAP-HAP) com impurezas de Th, Ce, Fe, Sr, Mn, Y, Pb e Cu. Espectroscopia de UV-Vis-Nir apontam quatro bandas de absorção em torno de 416, 465, 610 e 647 nm como responsáveis pela cor, não sendo possível, entretanto, indicar uma causa ou elemento específico a elas. Os resultados mostram que o tratamento térmico da apatita pode ser uma opção viável para agregação de valor ao desenvolver cores que variam do azul neon ao verde vívido observadas na turmalina paraíba, e, portanto, muito buscadas pelo setor joalheiro.

Palavras-chave: apatita; gemologia; aquecimento.

Abstract: Thermal treatment of minerals is a well-established and widely accepted practice in the gemological sector, primarily employed to enhance color, transparency, and overall aesthetic appeal, thereby increasing the commercial value of gemstones. Apatite is a mineral group composed mainly of calcium phosphate, which crystallizes in the hexagonal system. It's a relatively uncommon gemstone that occurs in a variety of colors

and, in certain instances, exhibits significant qualitative improvement following heat treatment. In this study, gem-quality apatite samples sourced from the Ipirá region in Bahia, Brazil, were subjected to controlled heating protocols with the objective of improving their chromatic properties. Samples characterized by a dark blue hue with limited commercial appeal were exposed to temperatures ranging from 600 to 800°C, resulting in pronounced chromatic transformations. At 600°C, a green coloration with bluish undertones developed, resembling green cuprian tourmaline (“Paraíba”), verdelite tourmaline or, eventually, emerald. At around 630°C, the samples exhibited a vivid neon blue coloration similar to that of Paraíba tourmaline. Temperatures exceeding 700°C led to progressive desaturation, with samples becoming colorless or white by 800°C. Importantly, fundamental physical properties of the apatite – such as density, birefringence, and refractive indices (R_w and R_e) – remained unchanged by the heat treatment. X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) analyses identified the mineral as belonging to the fluorapatite-hydroxyapatite (FAP-HAP) series, containing trace impurities including Th, Ce, Fe, Sr, Mn, Y, Pb, and Cu. UV-Vis-NIR spectroscopy revealed four primary absorption bands at 416, 465, 610, and 647 nm, associated with the observed coloration; however, the specific chromophoric elements or mechanisms responsible could not be definitively identified. The results indicate that heat treatment presents a viable strategy for enhancing the commercial value of apatite through the development of a neon blue coloration, which is currently highly desirable within the jewelry industry.

Keywords: apatite; gemstone; enhancement.

1. Introdução

O termo apatita, introduzido por Abraham Gottlob Werner em 1786 para descrever fosfatos de cálcio com fórmula simplificada $Ca_5(PO_4)_3X$ (onde $X = F, Cl, OH$), é derivado do grego “apatan”, enganar, uma referência ao fato de que a apatita era frequentemente confundida com outros minerais como, por exemplo, o berilo. Já no século XIX, foram definidos os minerais fluorapatita, cloroapatita e hidroxilapatita, dependendo do ânion dominante na posição X (Roycroft & Cuypers, 2015). Novos minerais foram incorporados ao longo dos anos o que levou à necessidade de uma revisão do grupo, já que o termo passou a apresentar diferentes definições. Esta revisão culminou com o supergrupo apatita que inclui minerais com fórmula genérica ${}^IXM_1{}_2{}^{VI}M_2{}_3({}^{IV}TO_4)_3X$ ($Z = 2$) e quimicamente inclui fosfatos, arsenatos, vanadatos, silicatos e sulfatos. Na proposta do subcomitê da International Mineralogical Association (Pasero *et al.*, 2010), o sítio T tetraédrico é amplamente dominado por P com possíveis substituições por As, V, S e Si, o que resulta na divisão do supergrupo em cinco grupos: grupos apatita, hedifano, belovita (todos incluem fosfatos, vanadatos e arsenatos), britolita (silicato) e ellestadita (silicato e sulfato). As espécies minerais de cada grupo, em geral, cristalizam-se segundo a simetria $P6_3/m$ e são definidas de acordo com a abundância de íons distintos hospedados nos sítios cristalográficos [$M = Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Na^+, Ce^{3+}, La^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}$; $T = P^{5+}, As^{5+}, V^{5+}, Si^{4+}, S^{6+}, B^{3+}$; $X = F^-, (OH)^-, Cl^-$], o que confere diversas possibilidades de combinações e muitos minerais. A Figura 1 ilustra a cela unitária da hidroxilapatita gerada a partir da ficha ICSD # 26204 (Inorganic Crystal Structure Database) (Sudarsanan & Young, 1969). Os membros do supergrupo da apatita formam soluções sólidas substitutivas, o que dificulta a identificação mineral sem uma análise química detalhada. O grupo da apatita, interesse deste trabalho, inclui cerca de 19 minerais, dentre fosfatos, arsenatos e vanadatos (Pan & Fleet, 2002; Pasero *et al.*, 2010; Huges & Rakovan, 2015).

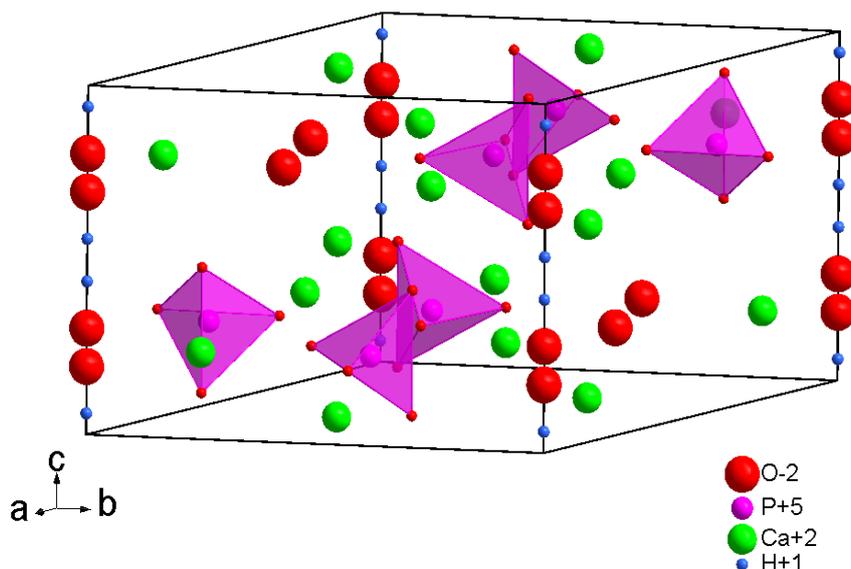


Figura 1. Cella unitária da hidroxiapatita gerada a partir da ficha ICSD # 26204 (Sudarsanan & Young, 1969).

Figure 1. Unit cell of hydroxylapatite generated from ICSD data sheet #26204 (Sudarsanan & Young, 1969).

Apatita não designa, portanto, um mineral específico, mas no seu sentido *lato sensu*, é usado para os membros finais do grupo da apatita. Notadamente, a fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) é mais comum, enquanto a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) é menos comum e a cloroapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) é muito rara (Pasero *et al.*, 2010). Gemologicamente, o termo também não designa um mineral específico, apesar da fluorapatita ser mais comumente relatada (Yuan *et al.*, 2022; Lai *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2022, 2023) em relação à hidroxiapatita (Bačik *et al.*, 2020).

A apatita é formada em uma ampla faixa de temperatura e pressão, por isso pode ser encontrada como acessório em diversas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (Boyce *et al.*, 2005). No ambiente magmático, é um mineral acessório frequentemente cristalizado nos estágios finais, estando relacionado à evolução e diferenciação magmática dos pegmatitos ou processos de transformação pós-magmática (London, 2008; Cornejo & Bartorelli, 2008; Zhang *et al.*, 2022; Lai *et al.*, 2023). Intrusões de pegmatitos cruzando sequências carbonáticas e de rochas calciossilicáticas com posterior metassomatismo (Ribeiro, 2016) ou fluidos hidrotermais cortando rochas máficas (Bačik *et al.*, 2020) proporcionam a formação de apatitas em ambiente metamórfico, por exemplo.

A apatita gemológica é proveniente principalmente do México, Brasil, Mianmar, Sri Lanka, Índia, Madagascar e China, sendo encontrada em diversas cores incluindo violeta, rosa, azul, verde, amarelo-laranja e marrom, podendo apresentar o efeito óptico “olho de gato” e, raramente, metamerismo (Cornejo & Bartorelli, 2010; Zhang *et al.*, 2022). As cores mais comuns para as variedades gemológicas são azuis e verdes, sendo a apatita azul semelhante à turmalina Paraíba a mais apreciada pelo mercado (Bačik *et al.*, 2020). A cor azul “neon” ou “elétrico” da apatita não é reportada como sendo encontrada naturalmente, mas sim como resultado do tratamento térmico de algumas ocorrências de coloração verde, amarela ou azul (Vieira, 2017; Chindudsadeegul & Jamkratoke, 2018; Lyu & Zhang, 2020; Tardif *et al.*, 2022). Desde a década de 1990, a apatita azul tratada termicamente em substituição à turmalina Paraíba é encontrada no mercado (Misiowski, 2000).

Neste trabalho foram apresentados os resultados do tratamento térmico da apatita de cor azul de tonalidade escura e alta a média saturações que após o aquecimento se tornou azul de tonalidades progressivamente mais claras e saturações vibrantes que aludem à cor azul da turmalina Paraíba. Análises gemológicas e complementares de DRX, EDX, e espectroscopia em UV-Vis-NIR, auxiliaram na caracterização das amostras e dos efeitos do aquecimento sobre a luminescência na tentativa de identificar os exemplares tratados termicamente.

2. Materiais e Métodos

As amostras utilizadas neste trabalho foram adquiridas em Teófilo Otoni (MG) e são oriundas de Ipirá no estado da Bahia que, de acordo com a literatura, é uma área tradicional de exploração de apatita voltada à indústria de fertilizante, mas que também produz exemplares de coleção e material para lapidação (Melo, 1991; Cornejo & Bartorelli, 2008). Os testes foram divididos em duas fases, a primeira, exploratória, utilizou material bruto de baixa qualidade gemológica, mas que apresentava a cor azul escuro típica dos exemplares que são lapidados. Os fragmentos tinham em torno de 0,5 g e foram selecionados após a quebra de grandes cristais que estavam imersos em uma matriz de calcita laranja. Os resultados do aquecimento destas amostras serviram de base para a segunda etapa, que utilizou amostras pré-formadas para a lapidação e que apresentavam melhor qualidade gemológica. Estas amostras, entretanto, apesar de livres de inclusões sólidas significativas, eram fraturadas, algo frequente para a apatita.

O tratamento térmico foi realizado em um forno mufla Equipamentos VRC Millenium, no Laboratório de Lapidação e Facetamento do Departamento de Gemologia da UFES (DEGEM/UFES). O foco na primeira fase com as amostras brutas residiu na aplicação de tratamento térmico em diferentes temperaturas (600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C). O aquecimento foi realizado a uma taxa de 20 °C/min e por 1 h como tempo de permanência. Isso significa que, após alcançar a temperatura máxima desejada, o forno foi mantido nessa temperatura por 1 h antes de iniciar o processo de resfriamento. O resfriamento foi realizado a uma taxa de cerca de 2 °C/min e o forno somente foi aberto após atingir a temperatura ambiente.

Na segunda etapa, foram utilizadas amostras pré-formadas para lapidação de cor azul escuro de qualidade gemológica, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 1 h. O tratamento foi realizado em quatro lotes, cada um contendo dez amostras, que foram submetidas a temperaturas de 600 °C, 630 °C, 650 °C e 670 °C. Estas temperaturas foram escolhidas considerando os resultados da primeira etapa com as amostras de qualidade inferior que indicaram que a cor desejada estava dentro desta faixa de temperatura. Uma amostra de cada uma das temperaturas foi lapidada para que se pudesse averiguar a cor final e seu potencial mercadológico. Foi encontrada cor correspondente no sistema de cores hexadecimal (HeX) das cores exibidas pelas apatitas antes e após os aquecimentos, para melhor visualização dos efeitos do tratamento térmico.

A caracterização gemológica foi realizada com exemplares tratados e não tratados nas diferentes temperaturas. As amostras foram preparadas no Laboratório de Lapidação e Facetamento do Departamento de Gemologia da UFES (DEGEM/UFES) e submetidas à análise gemológica, no Laboratório de Caracterização e Identificação de Gemas (DEGEM/UFES), sendo tomadas medidas da densidade com auxílio de uma balança hidrostática (M314A – BEL Engineering, $\pm 0,001$ g), índice de refração, birrefringência, caráter óptico com um refratômetro gemológico (FGR-002, TKS Instruments), pleocroísmo com um dicróscópio de calcita, e polariscópio (FTP-49, Fable). A fluorescência e

fosforescência à luz UV foi testada usando Jewellery Inspector da Gemetrix com ondas curtas (255 nm) e ondas longas (365 nm).

A análise de espectroscopia em UV-Vis-NIR foi realizada utilizando o espectrômetro M-Spectrometer™ marca Thunder Optics, com *range* entre 380 e 900 nm, resolução óptica de < 1,5 nm e tempo de exposição de 1,0 milissegundos (ms).

Para a determinação do tipo de apatita foram realizadas medidas de difração de raios X (XRD) em uma das amostras do lote adquirido antes de passar por tratamento térmico e em uma das amostras dos grupos que passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas de 600, 650, 675, 700, 725 e 750°C. As medidas de XRD foram tomadas em um difratômetro Bruker modelo Discovery- D8 utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O ângulo de varredura 2θ foi de 10° a 100° com um passo de 0,01°. A apatita foi identificada através do banco de dados PDF-2 do International Center for Diffraction Data (ICDD) com auxílio do software Search Mach (Cryosystems, 1999) e com os padrões de difração disponíveis na base de dados do RRUFF (Lafuente *et al.*, 2016). A análise química foi feita para uma das amostras do lote adquirido antes de passar por tratamento térmico, por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX) em um equipamento EDX-7000 da Shimadzu.

A comparação entre os dados relativos à densidade, índice de refração do raio ordinário e do raio extraordinário e birrefringência das amostras tratadas e não tratadas foi realizada através do teste t-Student. O teste de Shapiro-Wilk foi usado para verificar a normalidade dos dados em cada grupo (Zar, 2010).

3. Resultados e Discussão

O padrão de difração (Fig. 2), tomado como base a ficha PDF #9-432 nos dados disponíveis na base de dados do RRUFF (ID: R060180.1), gerados a partir dos parâmetros de cela unitária publicados por Hughes *et al.* (1989), sugere que a amostra é uma hidroxilapatita. Entretanto não foram realizadas análises complementares, como por exemplo de microsonda, que permitissem posicionar exatamente a amostra na solução sólida. Desta forma, será utilizado o termo genérico apatita para as amostras deste trabalho como indicativo de um membro da solução sólida mais comum fluorapatita-hidroxilapatita (FAP-HAP) como já haviam indicado Silva (2019) e Silva *et al.* (2021) que trabalharam com material coletado na mesma área.

A análise química mostrou que a apatita estudada possui como impureza os íons Th, Ce, Fe, Sr, Mn, Y, Pb e Cu (Tab. 1). As substituições na rede cristalina da apatita são muito comuns e exemplares puros são raros (Clark, 1984). A análise por EDX (Tab. 1) traz a composição da amostra estudada como sendo a de uma apatita típica contendo Ca e P. A amostra possui várias impurezas, não metálicas Si e S e metálicas Th, Ce, Fe, Sr, Mn, Y, Pb e Cu. Nota-se um teor considerável de elementos de terras raras, principalmente Th e Ce. No caso das apatitas, a presença de defeitos pontuais, como é o caso das substituições iônicas, pode estar associada às propriedades ópticas como a cor. Essa correlação será abordada mais adiante.

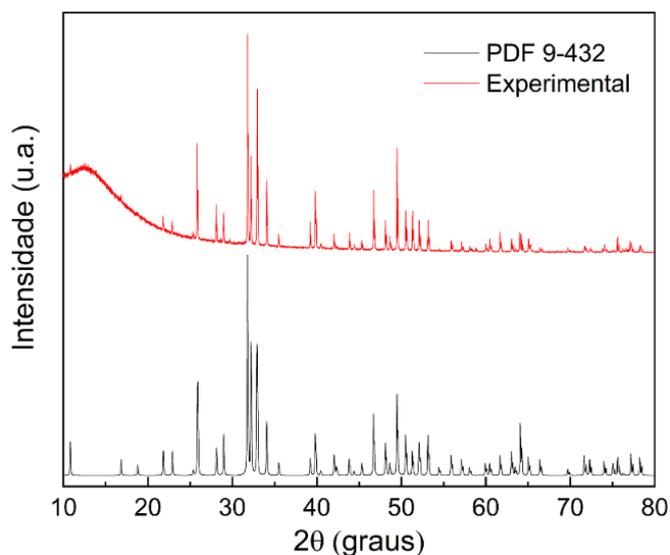


Figura 2. Padrão de difração de raios X da apatita. O espectro em vermelho é referente ao padrão obtido para a amostra sem tratamento e o espectro em preto foi gerado a partir dos dados disponíveis na ficha PDF #9-432.

Figure 2. X-ray diffraction pattern of apatite. The red spectrum corresponds to the pattern obtained for the untreated sample, and the black spectrum was generated from the data available in the PDF card #9-432.

Tabela 1. Resultado da análise de EDX da apatita.

Table 1. EDX analysis results of apatite.

| Análise | Resultado (% em peso) |
|--------------------------------|-----------------------|
| CaO | 57,308 |
| P ₂ O ₅ | 40,449 |
| SO ₃ | 1,374 |
| SiO ₂ | 0,526 |
| ThO ₂ | 0,090 |
| CeO ₂ | 0,078 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,050 |
| SrO | 0,040 |
| MnO | 0,038 |
| Y ₂ O ₃ | 0,020 |
| PbO | 0,019 |
| CuO | 0,008 |

O padrão de difração após cada tratamento térmico (Fig. 3A) sugere mudanças em alguns picos de difração (Fig. 3B). Tais mudanças podem estar associadas a deslocamentos iônicos na estrutura e/ou mudanças na cristalinidade das amostras à medida que a temperatura aumenta.

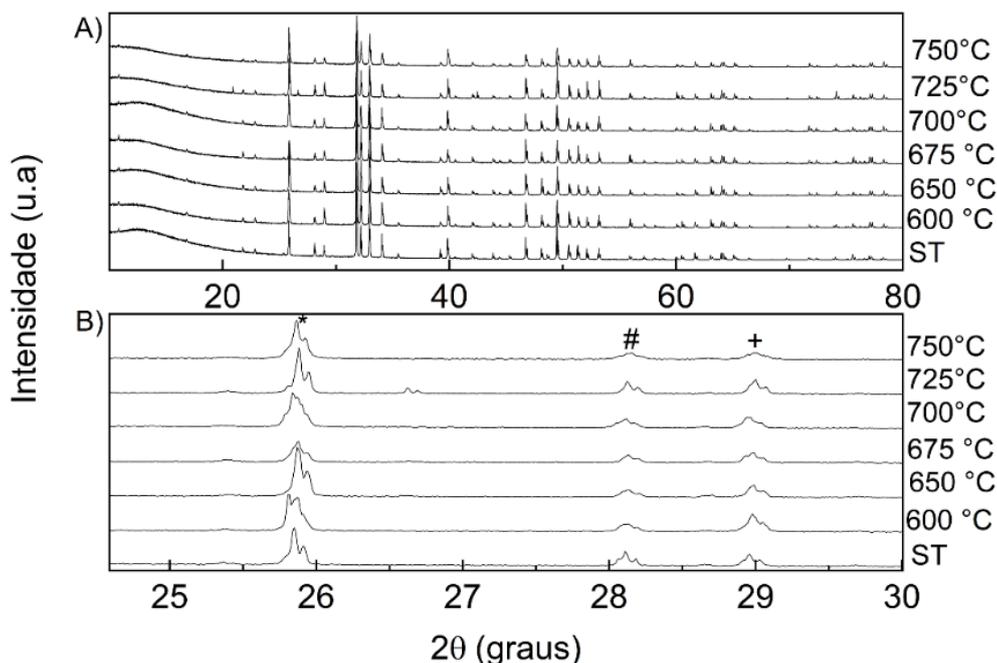


Figura 3. A) Padrão de difração de raios X para as amostras de apatita após cada tratamento térmico. B) Mudanças nos picos de difração referente aos planos (002), (102) e (210), representados na figura pelos símbolos *, # e + respectivamente

Figure 3. A) X-ray diffraction pattern of apatite samples after each heat treatment. B) Shifts in diffraction peaks corresponding to planes (002), (102), and (210), represented in the figure by the symbols *, #, and +, respectively.

Os dados gemológicos básicos da marcha analítica das amostras tratadas e não tratadas são apresentados na Tabela 2. Não existem diferenças estatisticamente significativas entre densidade, birrefringência e índice de refração do raio ordinário e do raio extraordinário das amostras de apatita tratadas e não tratadas. De acordo com o teste de Shapiro-Wilk os dados destas variáveis são normalmente distribuídos (Tab. 3). O pleocroísmo variou de azul médio a azul forte nas amostras não tratadas e passou a apresentar comportamento de azul forte a azul esverdeado/verde amarelado nas amostras tratadas. Pleocroísmo nos tons azul escuro e azul médio também foi verificado nas amostras tratadas.

O aquecimento das amostras brutas de apatita produziu mudança significativa da cor (Fig. 4) que partiu de azul de tonalidade escura e saturações média a intensa nas amostras naturais, para azul de tonalidade progressivamente mais clara e saturação vibrante nas amostras aquecidas a 600, 650 e 700 °C, e redução depreciativa da tonalidade e saturação em 750°C. A 800°C, as amostras perderam quase toda a cor. Algumas assumiram aspecto “leitoso” e esbranquiçado, o que foi atribuído ao grande aumento do fraturamento, outras apresentaram tom azul muito claro. Com isso determinou-se que não seria necessário aquecer as amostras a temperaturas superiores a 700°C.

Tabela 2. Resultados dos dados obtidos na marcha analítica de amostra tratadas e não tratadas de apatita. Legenda: d (densidade); b (birrefringência); Ne (raio extraordinário); No (raio ordinário); Temp (temperatura em °C); NT (amostra não tratada); * (amostras que foram submetidas a lapidação).

Table 2. Results from the analytical procedure for treated and untreated apatite samples. Legend: d (density); b (birefringence); Ne (extraordinary ray); No (ordinary ray); Temp (temperature in °C); NT (untreated sample); * (samples that were subjected to cutting/faceting)

| Amostra | Peso (g) | d | Índice de refração | | b | Pleocroísmo | Temp |
|---------|----------|------|--------------------|-------|-------|-------------------------------|------|
| | | | No | Ne | | | |
| 11 | 0,778 | 3,18 | 1,647 | 1,631 | 0,010 | azul forte a médio | NT |
| 12 | 0,387 | 3,23 | 1,639 | 1,630 | 0,015 | azul forte a médio | NT |
| 13 | 0,286 | 3,25 | 1,637 | 1,628 | 0,012 | azul forte a médio | NT |
| 14 | 0,762 | 3,16 | 1,639 | 1,634 | 0,007 | azul forte a médio | NT |
| 15 | 0,510 | 3,17 | 1,640 | 1,635 | 0,007 | azul forte a médio | NT |
| 16 | 0,293 | 3,15 | 1,635 | 1,623 | 0,012 | azul forte a médio | NT |
| 17 | 0,525 | 3,18 | 1,640 | 1,634 | 0,006 | azul forte a médio | NT |
| 18 | 0,404 | 3,18 | 1,643 | 1,632 | 0,011 | azul forte a médio | NT |
| 19 | 0,397 | 3,20 | 1,635 | 1,630 | 0,007 | azul forte a médio | NT |
| 20 | 0,296 | 3,22 | 1,642 | 1,638 | 0,006 | azul forte a médio | NT |
| 21* | 0,292 | 3,20 | 1,647 | 1,645 | 0,012 | azul a azul esverdeado | NT |
| 22* | 0,307 | 3,16 | 1,639 | 1,630 | 0,011 | verde a verde amarelado | 600 |
| 1 | 0,237 | 3,33 | 1,637 | 1,627 | 0,013 | azul forte a médio | 600 |
| 2 | 0,328 | 3,21 | 1,636 | 1,630 | 0,008 | azul a azul esverdeado | 600 |
| 23* | 0,292 | 3,20 | 1,634 | 1,628 | 0,014 | azul a azul esverdeado | 630 |
| 24* | 0,340 | 3,17 | 1,639 | 1,627 | 0,012 | azul a azul esverdeado | 650 |
| 3 | 0,671 | 3,18 | 1,637 | 1,632 | 0,005 | azul forte a médio | 650 |
| 4 | 0,569 | 3,21 | 1,640 | 1,633 | 0,012 | azul forte a médio | 650 |
| 25* | 0,246 | 3,23 | 1,632 | 1,628 | 0,020 | azul forte a médio | 670 |
| 5 | 0,425 | 3,12 | 1,641 | 1,635 | 0,009 | azul forte a médio | 700 |
| 6 | 0,221 | 3,11 | 1,636 | 1,631 | 0,007 | azul forte a médio | 700 |
| 7 | 0,588 | 3,17 | 1,634 | 1,631 | 0,005 | azul a azul esverdeado | 750 |
| 8 | 0,375 | 3,17 | 1,640 | 1,629 | 0,011 | azul a azul esverdeado | 750 |
| 9 | 0,794 | 3,18 | 1,639 | 1,630 | 0,009 | azul pálido a verde amarelado | 800 |
| 10 | 0,155 | 3,22 | 1,640 | 1,628 | 0,012 | azul claro a amarelo pálido | 800 |

Tabela 3. Comparação entre a densidade (d), birrefringência (b), índice de refração do raio ordinário (No) e raio extraordinário (Ne) de amostras tratadas e não tratadas de apatita. A normalidade dos dados foi testada pelo teste de Shapiro-Wilk e a comparação das médias com o teste de t-Student. Média ± desvio padrão; W-teste.

Table 3. Comparison of density (d), birefringence (b), refractive index of the ordinary ray (No), and extraordinary ray (Ne) between treated and untreated apatite samples. Data normality was tested using the Shapiro-Wilk test, and mean comparisons were performed using the t-student test. Mean ± standard deviation; W-test

| Característica | Apatita não tratada | | | | Apatita tratada | | | | Teste t | |
|----------------------|---------------------|---------------|------|-------|-----------------|---------------|------|-------|---------|-------|
| | X ± DP | Intervalo | W | p | X ± DP | Intervalo | W | p | t | p |
| d | 3,19 ± 0,03 | 3,15 – 3,23 | 0,95 | 0,690 | 3,19 ± 0,05 | 3,11 – 3,33 | 0,90 | 0,100 | 0,160 | 0,874 |
| R_w | 1,640 ± 0,004 | 1,635 – 1,647 | 0,92 | 0,354 | 1,638 ± 0,0044 | 1,630 – 1,649 | 0,93 | 0,318 | 1,44 | 0,164 |
| Re | 1,638 ± 0,005 | 1,623 – 1,645 | 0,96 | 0,718 | 1,630 ± 0,0023 | 1,627 – 1,635 | 0,94 | 0,405 | 1,54 | 0,149 |
| b | 0,009 ± 0,0029 | 0,006 – 0,015 | 0,88 | 0,119 | 0,011 ± 0,0042 | 0,005 – 0,020 | 0,91 | 0,214 | -1,13 | 0,272 |



Figura 4. Comparação entre as amostras brutas de apatita sem aquecimento e após o aquecimento em diferentes temperaturas

Figure 4. Comparison between raw apatite samples before heating and after heating at different temperatures.

Amostras de apatita de maior qualidade gemológica também exibiram comportamento semelhante, sendo possível determinar 700°C como o limite superior para o aquecimento, pois a partir deste ponto, a cor azul perde muito da sua saturação e tonalidade originais, e o resultado mostra uma cor de baixo interesse comercial (Fig. 5). É possível notar duas mudanças bruscas na cor: quando aquecidas a 600°C, as amostras perderam a cor azul escuro original, assumindo tonalidade verde que se aproxima da turmalina “Paraíba” verde, da turmalina verdelita e, eventualmente, da esmeralda (Fig. 5). A partir de 630°C, a cor se torna progressivamente mais azul, sendo possível notar matizes esverdeados. A 650°C, as amostras exibem tonalidade azul “elétrica” ou “vibrante”, característica da turmalina Paraíba, perdendo quaisquer tonalidades verdes. A vividez é paulatinamente reduzida a partir dessa temperatura (Fig. 6).

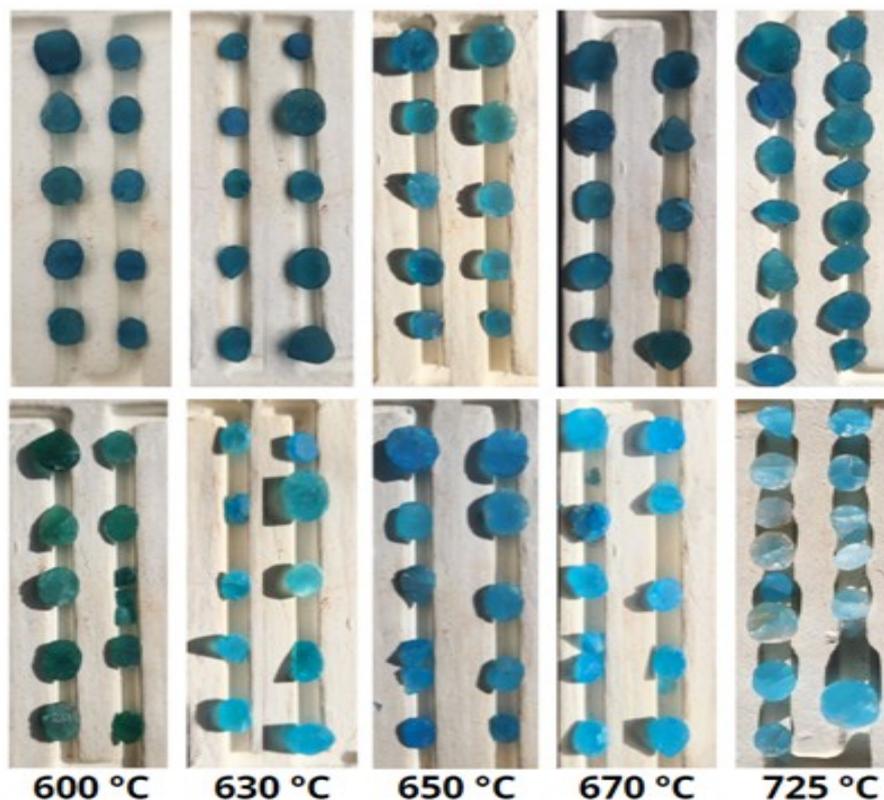


Figura 5. Comparação entre as amostras apatita pré-formadas antes (fileira superior) e depois de serem submetidas ao tratamento térmico (fileira inferior) em diferentes temperaturas. Algumas amostras quebraram durante o aquecimento

Figure 5. Comparison between pre-shaped apatite samples before (top row) and after being subjected to heat treatment (bottom row) at different temperatures. Some samples fractured during heating.

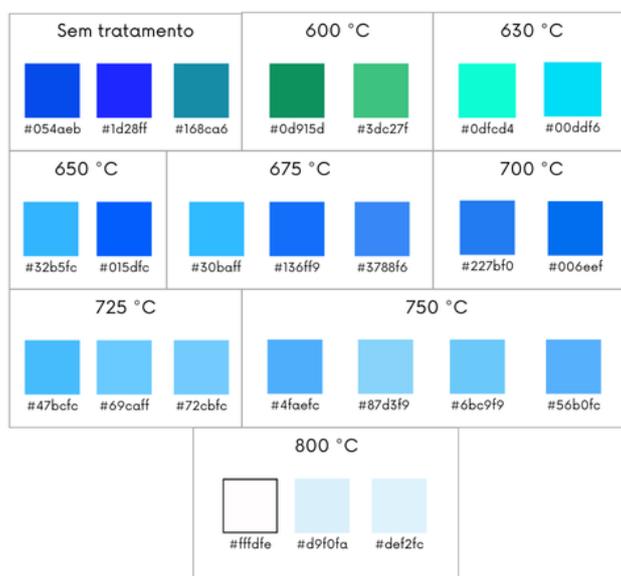


Figura 6. Cores, e seus códigos HeX, observadas nas apatitas não tratadas e submetidas ao tratamento térmico sob distintas temperaturas

Figure 6. Colors and their HeX codes observed in untreated apatite samples and those subjected to heat treatment at different temperatures.

Todas as amostras já apresentavam fraturas que após o aquecimento se intensificaram. Diversas amostras se romperam durante o tratamento a partir da expansão das fraturas (Fig. 5). Isso afetou a percepção da cor, já que as fraturas causaram a refração da luz que tornou partes das amostras esbranquiçadas, prejudicando a visualização do resultado do tratamento.

A Figura 7 traz o espectro UV-Vis-NIR para a apatita natural e após os tratamentos térmicos. A cor azul associa-se às bandas de absorção em torno de 610 nm e 647 nm (Fig. 8). De acordo com Ribeiro *et al.* (2005), a causa de cor é devido a presença de Mn^{5+} , já Gilinskaya & Mashkovtsev (1995) atribuem a cor azul das apatitas naturais ao radical SO_3^- . Ressalta-se que a apatita analisada por EDX neste trabalho apresentou em sua composição Mn e S. Em amostras de distintas cores, com e sem tratamento térmico, foi observada uma banda de absorção em torno de 465 nm (Fig. 7). Nas de coloração verde, esta banda associa-se a outra absorção em torno de 416 nm (Fig. 7). Essas bandas não foram relatadas nos trabalhos publicados tomados como referência nesse artigo, todavia a literatura sugere que a forte absorção na região do ultravioleta é atribuída aos elementos terras raras (Zhang *et al.*, 2022), principalmente devido à presença de Ce^{3+} . De acordo com Gilinskaya e Mashkovtsev (1995), a cor verde estaria relacionada ao defeito SiO_3^- associado ao Ce^{3+} e um compensador (K), formando o centro $SiO_3^-(Ce^{3+} + K)$. A cor “esbranquiçada” ou “leitosa” decorrente do aquecimento em 800 °C é causada pela extensa absorção na região do visível associada à progressiva redução das bandas em 610 e 647 nm (ver Fig. 7), e às fraturas desenvolvidas durante o tratamento.

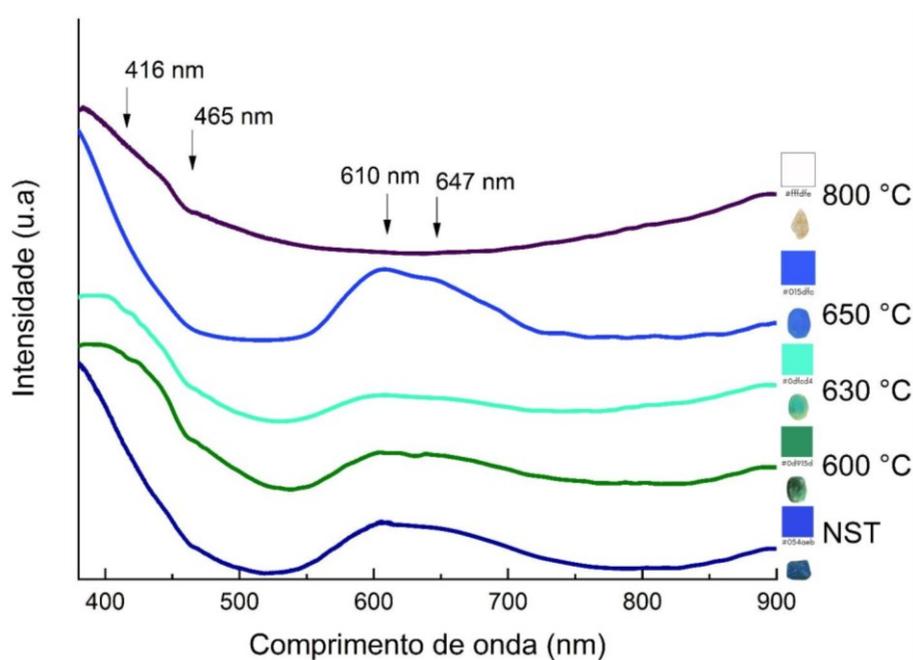


Figura 7. Espectros de absorção em UV-Vis-NIR e respectivas cores apresentadas pela apatita natural sem tratamento (NST) e após tratamento térmico em 600, 630, 650 e 800°C.

Figure 7. UV-Vis-NIR absorption spectra and respective colors presented by untreated natural apatite (NST) and after heat treatment at 600, 630, 650, and 800°C.

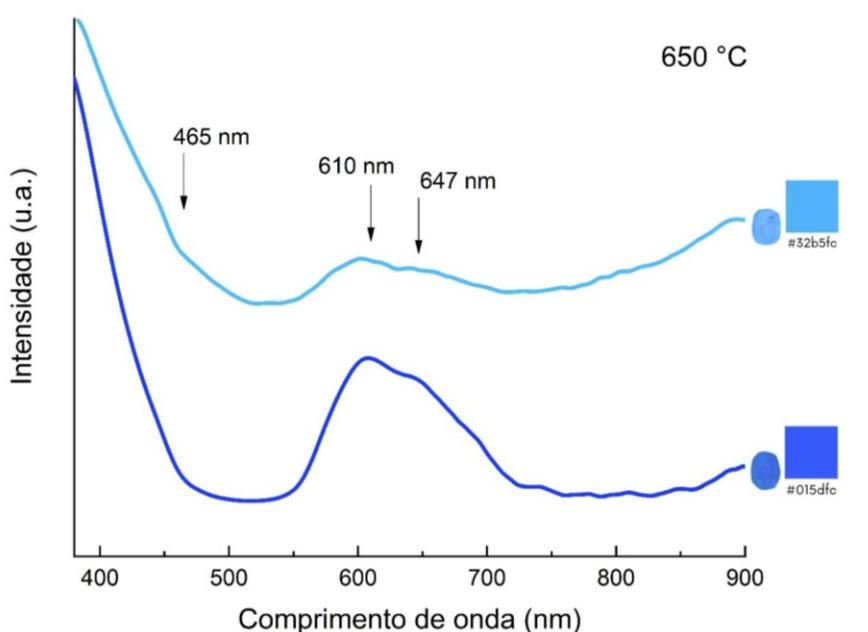


Figura 8. Espectros UV-Vis-NIR e respectivas cores vistos em duas amostras azuis submetidas aos mesmos parâmetros de tratamento térmico. Nota-se que a banda em 610 nm apresenta maior coeficiente de absorção na apatita de azul intenso.

Figure 8. UV-Vis-NIR spectra and respective colors observed in two blue samples subjected to the same heat treatment parameters. It is noted that the band at 610 nm shows a higher absorption coefficient in the intensely blue apatite.

O tratamento térmico é considerado um tratamento estável e permanente, amplamente difundido e aceito pelo setor gemológico. Sua prática remonta milênios e é tradicionalmente empregado em berilos, rubis e safiras da Índia e Leste Asiático (Nassau, 1994; Themelis, 2018). Atribui-se ao polímata árabe Al-Kindi (801 a 873 d.C.) em seu livro *Al-Jawāhir wa ma Shabhala* ou “Gemmas e seus Similares”, em tradução livre, a descrição mais antiga que se tem conhecimento do tratamento térmico empregado em rubi (Notari *et al.*, 2018). No caso da apatita, é realizado com o objetivo de modificar a cor azul a fim de alcançar a tonalidade “neon” similar à da turmalina Paraíba, tornando-a uma opção financeiramente acessível à sua contraparte (Gem Guide, 2022).

Sua eficácia varia entre os minerais e comumente entre os locais de extração. Muitas vezes, uma determinada temperatura apontada como ideal para a melhoria da qualidade de uma gema, não levará aos resultados esperados quando aplicada a outro lote de outra origem. Na apatita, a cor azul “neon” foi obtida em amostras originalmente verde-amareladas de origem desconhecida entre 600 e 700°C (Fanglin *et al.*, 2020) e a 700°C em amostras de Madagascar (Chindudsadeegul & Jamkratoke, 2018). A temperatura de 700°C é necessária para que apatitas verdes de Sumé na Paraíba atinjam essa cor (Vieira, 2017; Tardif *et al.*, 2022). Já a mudança de cor almejada da apatita azul escuro da região de Ipirá na Bahia foi alcançada em temperaturas entre 600 e 670°C, resultando em diferentes matizes e tonalidades verde-azulada, azul e azul-esverdeado (Fig. 9). Temperaturas acima de 700°C geraram perda significativa da cor, aumento do fraturamento e, conseqüentemente, perda de valor. A grande variação nos resultados demonstra a imprescindibilidade de se testar cada área de ocorrência.

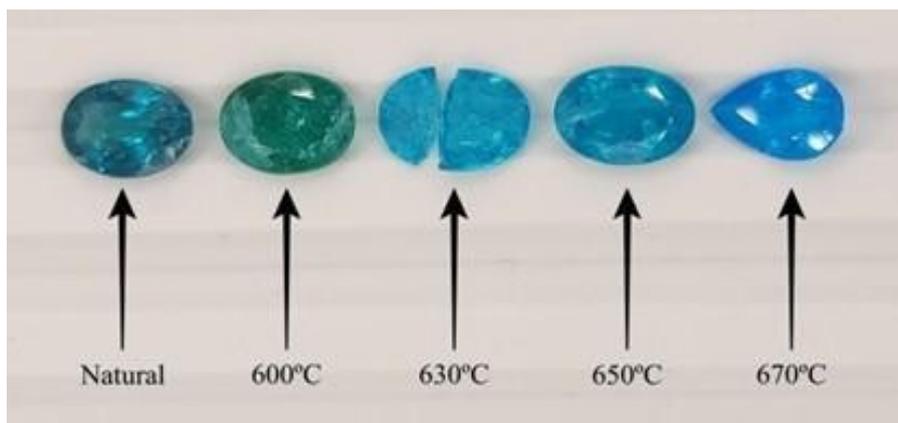


Figura 9. Apatitas lapidadas a partir de amostras pré-formadas aquecidas em diferentes temperaturas.

Figure 9. Faceted apatite samples obtained from pre-shaped samples heated at different temperatures.

As boas práticas do mercado recomendam que todos os tratamentos sejam previamente divulgados ao consumidor de maneira clara. As informações devem abranger não apenas o tipo de tratamento a que a gema tenha se submetido, mas a necessidade de cuidados adicionais a serem tomadas pelo comprador decorrentes do tratamento. Essas informações também devem constar nos documentos comerciais que acompanham a gema (CIBJO, 2022). Neste trabalho, além da alteração óbvia da cor, não foram observadas evidências que podem ser utilizadas para identificação do tratamento térmico, incluindo fluorescência. A apatita geralmente não apresenta fluorescência, mas pode desenvolvê-la com aquecimento. Yan *et al.* (2022), estudando apatitas com cores semelhantes às de Ipirá, mostraram que à medida que a cor da apatita muda de verde para azul, a fluorescência passa de inerte para intensa de coloração rosa-púrpura. Chindudsadeegul & Jamkratoke (2018) sugerem o uso da fluorescência para identificar o tratamento térmico de apatita com o auxílio de lâmpadas UV de 250 nm. Entretanto, como algumas apatitas apresentam fluorescência naturalmente, seu uso como ferramenta para determinar tratamento deve ser feito com grande cautela (Zhang *et al.*, 2022). Neste trabalho, a fluorescência não foi observada antes ou após tratamento térmico sob ondas curtas (255 nm) e longas (365 nm) (Fig. 10).



Figura 10. Efeito da luz UV sobre amostras de apatita tratada e não tratada e em diamantes e rubis como comparação. A) Parte superior, amostras de apatita, da esquerda para direita, não tratada, aquecida a 600, 650 e 700°C; abaixo, à esquerda e centro, diamantes e rubis à direita. B) Amostras sob luz UV de ondas curtas (255 nm). C) Amostras sob luz UV de ondas longas (365 nm).

Figure 10. Effect of UV light on treated and untreated apatite samples compared to diamonds and rubies. a) Top row, apatite samples from left to right: untreated, heated to 600, 650, and 700°C; bottom row, left and center: diamonds, right: rubies. b) Samples under short-wave UV light (255 nm). c) Samples under long-wave UV light (365 nm).

4. Conclusão

As apatitas estudadas de Ipirá, Bahia, apresentam cor azul escura e impurezas de Th, Ce, Fe, Sr, Mn, Y, Pb e Cu. O tratamento térmico entre 600 °C e 700 °C se mostrou economicamente viável e produziu mudança drástica na cor das amostras, que exibiram tonalidades de azul progressivamente mais claras e adquiriram saturação vívida ou “elétrica”, similar à turmalina Paraíba. Parcela das amostras assumiu coloração esverdeada a partir de 600°C causada pela maior absorção de comprimentos de onda na região do ultravioleta. A partir de 630°C, a absorção tende a restringir-se aos comprimentos de onda < 450 nm que, associada às bandas em 610 e 647 nm, dão origem a cores azuis e saturações vívidas. Além da mudança óbvia na cor, não foram visualizadas quaisquer outras alterações nas amostras após tratamento térmico, incluindo fluorescência. A possibilidade de se obter resultados distintos a partir de um mesmo material é de especial interesse quando se busca alternativas financeiramente viáveis às gemas tradicionais. Todavia, o tratamento térmico não é recomendado para apatitas já fraturadas ou com muitas inclusões, nem para as quais a origem é desconhecida, graças à alta variabilidade de resultados. Novas análises serão conduzidas na tentativa de identificar quais impurezas se relacionam às cores obtidas.

Agradecimentos: Aos autores agradecem ao Laboratório Multiusuário de Difração de raios X (LDX-LabPetro), a FAPES (1262/2024) e a Kleber Vinicius de Almeida Figueiredo pelas análises de luminescência. Vitor de Oliveira Bittencourt agradece à UFES pela bolsa de estudos (Edital PIIC 2023/2024) e Vitória Pereira Souza Dias pela revisão do Abstract.

Contribuições dos Autores: As seguintes menções devem ser usadas "Concepção, V.O.B., L.B., J.D. e P.D.F.J.; metodologia, J.D. e P.D.F.J.; validação, J.D., M.B. e P.D.F.J.; análise formal, V.O.B., L.B., J.D., M.B. e P.D.F.J.; pesquisa, V.O.B., L.B., J.D., M.B. e P.D.F.J.; recursos, V.O.B. e P.D.F.J.; preparação de dados, J.D. e P.D.F.J.; escrita do artigo, V.O.B., L.B., J.D., M.B. e P.D.F.J.; revisão, J.D., M.B., P.D.F.J.; supervisão, P.D.F.J. Todos os autores leram e concordaram com a versão publicada do manuscrito".

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

Referências

- Bačík, P.; Fridrichová, J.; Štubňa, J.; Bancík, T.; Illášová, L.; Pálková, H.; Radek Škoda, R.; Mikuš, T.; Milovská, S.; Vaculovič, T. & Sečkář, P. 2020. The REE-induced absorption and luminescence in yellow gem-quality durango-type hydroxylapatite from Muránska Dlhá Lúka, Slovakia. *Minerals*, 10(11): 1001. <https://doi.org/10.3390/min10111001>
- Chindudsadeegul, P. & Jamkratoke, M. 2018. Effect of heat treatment on the luminescence properties of natural apatite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204: 276-280. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.056>
- CIBJO. Confédération Internationales de la Bijouterie, Joaillerie, Orfèvrerie, des Diamants, Perles et Pierres 2022. *The Gemstone Book*. CIBJO Coloured Stone Commission. Disponível em: <https://cibjo.org/wp-content/uploads/2023/01/22-12-22-Official-Gemstone-Book.pdf>. Acesso: 10 mar. 2025.
- Clark, A.M. 1984. Mineralogy of the rare earth elements. In: Henderson, P. (Ed.) *Developments in geochemistry*. Elsevier, p. 33-61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50007-1>
- Cryosystems, O. 1999. Crystallographic search-match. *Journal of Applied Crystallography*, 32(2): 379-380. <https://doi.org/10.1107/S0021889899004124>
- Gaft, M.; Reisfeld, R. & Panczer, G. 2015. *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 606p.
- Gem Guide. 2022. Colored stones. *Gem Guide*, 41(1): 52.
- Gilinskaya, L.G. & Mashkovtsev, R.I. 1995. Blue and green centers in natural apatites by ERS and optical spectroscopy data. *Journal of Structural Chemistry*, 36(1): 76-86. <https://doi.org/10.1007/bf02577752>

- Huges, J.M. & Rakovan, J.F. 2015. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals. *Elements*, 11(3): 165-170. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.165>
- Hughes, J. M.; Cameron, M.; Crowley, K. D. 1989. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *American Mineralogist*, 74(7-8): 870-876. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article/74/7-8/870/42292/Structural-variations-in-natural-F-OH-and-Cl>
- Lafuente, B.; Downs, R.T.; Yang, H. & Stone, N. 2016. The Power of Databases: the RRUFF Project. In: Armbruster, T. & Danise, R.M. (Eds.). *Highlights in mineralogical crystallography*. Berlin, München, Boston: De Gruyter. 1: 1-30. <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
- Lai, B.; XU, B. & Zhao, Y. 2023. U–Pb dating, gemology, and chemical composition of apatite from Dara-e-Pech, Afghanistan. *Crystals*, 14(1): 34. <https://doi.org/10.3390/cryst14010034>
- Lyu, F.; Zhang, J. & Andy, H.S. 2020. Research on heat treatment of yellowish-green apatite. *Journal of Gems & Gemmology*, 22(2): 29-37. <https://doi.org/10.15964/j.cnki.027jgg.2020.02.004>
- Melo, R.C. 1991. Pintadas. Folha SC.24-Y-D-V. Estado da Bahia. Brasília: DNPM/CPRM, Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB. 173p. <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/8502>
- Misiorowski, E.B. 2000. Jewelry of the 1990s. *Gems & Gemology*, 36(4): 398-417. <https://www.gia.edu/gems-gemmology/winter-2000-jewelry-1990s-misiorowski>
- Nassau, K. 1994. *Gemstone enhancement: History, science and state of the art*. 2nd Edition. Oxford, London, Butterworth Heinemann. 252 p.
- Notari, F.; Hainschwang, T.; Caplan, C. & Ho, K. 2018. The heat treatment of corundum at moderate temperature. *InColor*, 42: 14-23. https://ggtl-lab.org/sites/default/files/inline-files/Notari%20F.%20et%20al.,%202018,%20The%20corundum's%20heat%20treatment%20at%20moderate%20temperature-Incolor-InColor,%20Spring.%202042,%20pp%2014-23-MOD_0.pdf
- Pan, Y. & Fleet M.E. 2002. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 13-49. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2>
- Pasero, M.; Kampf, A.R.; Ferraris, C.; Pekov, I.V.; Rakovan, J. & White, T.J. 2010. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22(2): 163-179. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
- PDF. Powder Diffraction File, PDF-2 Database Release 1998, Announcement of new database release, International Centre for Diffraction Data (ICDD).
- Ribeiro, H.B.; Guedes, K.J.; Pinheiro, M.V.B.; Greulich-Weber, S. & Krambrock, K. 2005. About the blue and green colours in natural fluorapatite. *Physica Status Solidi (c)*, 2(1): 720-723. <https://doi.org/10.1002/pssc.200460274>
- Ribeiro, T.S. 2016. *Caracterização geológica das rochas calcissilicáticas e metacarbonáticas do complexo Tanque Novo-Ipirá na Folha Pintadas–BA: potencial metalogenético para fosfato*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. 181f. <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/22524>
- Ribeiro, T.S.; Misi, A.; Santos de Oliveira, L.R.; Paula Garcia, P.M.; Silva Sá, J.H.; Rios, D.C.; Santana, P.R.R., Câmara, I. & Sial, A.N. 2024. The Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event recorded in the marbles from the northeast São Francisco Craton, Brazil: a review, new data, palaeogeography and phosphogenetic correlation. *International Geology Review*, 67(3): 352-380. <https://doi.org/10.1080/00206814.2024.2389556>
- Roycroft, P.D. & Cuypers, M. 2015. The etymology of the mineral name 'Apatite': A clarification. *Irish Journal of Earth Sciences*, 33(1): 71-77. <https://doi.org/10.3318/ijes.2015.33.71>
- Silva, C.B.S. 2019. *Desenvolvimento de material de referência para geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS*. Dissertação de Mestrado. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto. 142 f. <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/11665>
- Silva, G.P.S.; Nunes, M.C.S.; Ulsen, C.; Künzel, R.; Yoshimura, E.M. & Trindade, N.M. 2021. Thermoluminescence of fluorapatite mineral. *Journal of Luminescence*, 231: 117802. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117802>
- Sudarsanan, K.T. & Young, R.A. 1969. Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxyapatite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(8): 1534-1543. <https://doi.org/10.1107/S0567740869004298>

Tardif, D.; Silva, C.B.S.; Costa, F.C.; Belotti, F.M.; Graça, L.M. & Frost, R.L. 2022. Mineralogia, química e tratamento de cor em apatitas gemológicas de Sumé, Paraíba, Brasil. *In*: Costa, F.C.; Oliveira, F.B. & Scholz, R.A.(Eds.). *Mineralogia e gemologia*. Alegre: UFES/CAUFES. 114p. (e-book). <https://repositorio.ufes.br/bitstreams/ebad6071-6803-4d5a-a4bf-6ec9954b07a3/download>

Themelis, T. 2018. *The heat treatment of ruby & sapphire*. 3rd Edition, vol. I Experiments & Observations. Published by Ted Themelis. 291p.

Vieira, F.F. 2017. *Caracterização e tratamento térmico das fluorapatitas gemológicas de Sumé-Paraíba*. Dissertação de Mestrado. Campinha Grande: Centro de Tecnologia e Recursos Naturais - Programa de Pós-graduação em Exploração Petrolífera e Mineral, Universidade Federal de Campina Grande. 61 f., 2017. <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/1205>

Yan, Q.; Liu, Z. & Guo, Y. 2022. Study on fluorescence properties of green-blue apatite. *Crystals*, 12(6): 866. <https://doi.org/10.3390/cryst12060866>

Yuan, P.; Xu, B.; Wang, Z. & Liu, D. 2022. A study on apatite from Mesozoic Alkaline Intrusive Complexes, Central High Atlas, Morocco. *Crystals*, 12(4): 461. <https://doi.org/10.3390/cryst12040461>

Zar, J.H. 2010. *Biostatistical analysis*. 5th Edition, Prentice-Hall/Pearson, Upper Saddle River, xiii, 944 p.

Zhang, C.; Chen, C.; Li, Z. & Shen, A.H. 2023. Chemical composition and spectroscopic characteristics of alexandrite effect apatite from the Akzhailyau Mountains of Kazakhstan. *Minerals*, 13(9): 1139. <https://doi.org/10.3390/min13091139>

Zhang, Z.-Y.; Xu, B.; Yuan, P.-Y. & Wang, Z.-X. 2022. Gemological and mineralogical studies of greenish blue apatite in Madagascar. *Crystals*, 12(8): 1067. <https://doi.org/10.3390/cryst12081067>