

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

TESE DE DOUTORADO

**Caracterização dos minerais micáceos e da apatita presentes nos minérios
fosfáticos do Centro-Sudeste do Brasil – implicações no processamento**

Autora: Juliana Angélica Evangelista de Carvalho

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Coorientadora: Andréia Bicalho Henriques

Setembro/2021

Juliana Angélica Evangelista de Carvalho

**Caracterização dos minerais micáceos e da apatita presentes nos minérios
fosfáticos do Centro-Sudeste do Brasil – implicações no processamento**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Coorientadora: Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

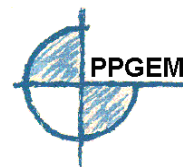
2021

C331c	<p>Carvalho, Juliana Angélica Evangelista de. Caracterização dos minerais micáceos e da apatita presentes nos minérios fosfáticos do Centro-Sudeste do Brasil – implicações no processamento [recurso eletrônico] / Juliana Angélica Evangelista de Carvalho. – 2021. 1 recurso online (108 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão. Coorientadora: Andréia Bicalho Henriques.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 98-108. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Óleo de patauá - Teses. 4. Apatita - Teses. 5. Filossilicatos - Teses. 6. Minérios - Teses. 7. Flotação - Teses. I. Brandão, Paulo Roberto Gomes. II. Henriques, Andréia Bicalho. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p>
-------	---

CDU: 622(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Tese intitulada "**Caracterização dos Minerais Micáceos e da Apatita Presentes Nos Minérios Fosfáticos do Centro-sudeste do Brasil - Implicações No Processamento**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Juliana Angélica Evangelista de Carvalho**, para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão
Orientador - PhD (UFMG)

Prof^a Andréia Bicalho Henriques
Coorientadora - Dr^a (UFMG)

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
Dr. (UFMG)

Prof. Raul Zanoni Lopes Cançado
Dr. (UFMG)

Prof^a Raquel Franco de Souza
Dr. (UFRN)

Júnia Maria de Pinho Rocha
Dr^a (Consultora)

Prof. Roberto Galéry
Dr. (UFMG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 02 de setembro de 2021

DEDICATÓRIA

Ao meu filho Bento, ao meu marido Bruno
e aos meus pais Luiz e Odália.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que esteve sempre a frente dos meus passos, conduziu, me deu saúde e sabedoria.

Ao amigo e orientador Professor Paulo Brandão, não tenho palavras, agradeço imensamente por ter acreditado e confiado em mim, pela paciência em todos os momentos, pelos ensinamentos e imensa dedicação na realização deste trabalho.

À amiga Professora Andréia Bicalho, pelo incentivo, força, carinho, ensinamentos tanto científicos quanto pessoais.

Ao amigo Professor Raul Zanoni pela oportunidade, incentivo, amizade e apoio.

Aos meus amados pais Odália e Luiz, que são essenciais na minha vida, sem eles eu não seria ninguém.

Ao meu filho Bento, que me fez mais forte e me encorajou ir em busca da realização dos meus sonhos.

Ao meu marido Bruno, por ser o meu maior incentivador, por me dar força e acreditar em meus objetivos e por sempre ficar ao meu lado.

Aos meus irmãos por serem mais que amigos e serem meu suporte sempre que preciso.

Ao Théo por me fazer sorrir e distrair nos momentos estressantes.

A minha Vó Aurora que está guardada no meu coração por olhar por mim. Aos amigos e demais familiares pela preocupação, carinho, torcida e amizade.

Ao amigo Professor Roberto Galery, que me fez perceber uma luz no fundo do túnel.

Ao amigo Professor Eduardo Nunes, que esteve disposto a me ajudar, esclarecer dúvidas e dar suporte todas as vezes que precisei.

Aos amigos funcionários e professores da Minas pela colaboração e convivência prazerosa, mas em especial a Claudia, Gisele, Patrícia, Alberto, Léo e Ricardo pelo carinho, atenção e disponibilidade em me ajudar sempre. Vocês são muito especiais!

À Verenice, a Isabel e ao Samuel, que estiveram dispostos a me ajudar todas as vezes que precisei! Obrigado pela amizade! Vocês são muito especiais, moram em meu coração!

À Priscila pelas longas horas de estudos juntas e pela amizade. Ao Professor Gilberto por tamanha ajuda e prestatividade.

Aos amigos da Metalurgia: Cida, Patrícia, Ilda, Nelson, Prof. Toninho, juntamente a Áurea (Cenex), ao Itamar (Centro de Microscopia) e ao Alexandre (Centro de Microscopia), por tudo que compartilharam comigo.

Agradeço ao Felício da Mosaic pela atenção e por ceder as amostras.

Agradeço ao Vagner e a Laura da Yara pela prestatividade e por ceder as amostras.

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi estudar minérios fosfáticos tendo apatita como mineral econômico e filossilicatos, principalmente, como minerais de ganga. Numa primeira etapa, foi estudada uma amostra sintética, composta por apatita e as micas flogopita e biotita, com ênfase na adsorção de um sabão derivado de um óleo da palmeira amazônica patauá. A composição química e mineralógica, as propriedades eletrocinéticas e a flotabilidade da apatita, biotita e flogopita na presença de sabões de ácidos graxos de patauá, bem como a síntese de reagentes e o mecanismo de adsorção foram investigados neste trabalho. O coletor foi sintetizado com sucesso e apresentou janela de seletividade de 90% entre apatita e minerais micáceos nos testes de microflotação, em pH neutro e alcalino. A formação de dicarboxilato de cálcio foi apontada como o mecanismo de adsorção do coletor para apatita, enquanto uma interação menos significativa com cátions intercadas expostas durante a cominuição foi apontada como mecanismo de adsorção para biotita e flogopita. Na segunda etapa, três amostras de minérios apatíticos reais, de minas situadas no oeste de Minas Gerais, foram caracterizadas, com ênfase nos filossilicatos micáceos. Foram usadas as técnicas de análise química quantitativa, difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura com apoio de microanálise por espectrometria de raios X com dispersão de energia. As composições mineralógicas, são: Mosaico: apatita, dolomita, ilmenita, quartzo, vermiculita, filossilicatos interestratificados; Rocha Alterada: apatita, diopsídio, ilmenita, magnetita, vermiculita, filossilicatos interestratificados; Mica Base 1: apatita, diopsídio, magnetita, vermiculita, filossilicatos interestratificados. As análises específicas por DRX permitiram determinar a estratificação específica, isto é, a sequência do empilhamento das camadas de mica e de vermiculita, nos 3 tipos de filossilicatos de camadas mistas identificados nas amostras, de acordo com o modelo de Reynolds (1980). O conteúdo de potássio, reportado como K_2O , é o único parâmetro microquímico para distinguir o filossilicato específico em microanálises de EDS. a) quando a % de K_2O é muito baixa ou tende a zero, é vermiculita; b) quando este teor está entre 1,0 e 8,5%, isso caracteriza camada mista ou filossilicato interestratificado; c) a mica original ou mesmo levemente alterada teria teores de K_2O variando de 9,2 a 11,8%.

Palavras-chave: Óleo de patauá, apatita, minerais micáceos, filossilicatos interestratificados, minério fosfático, flotação.

ABSTRACT

The objective of this research was to study phosphate ores having apatite as an economic mineral and phyllosilicates, mainly as gangue minerals. In the first stage, a synthetic sample was studied, composed of apatite and the phlogopite and biotite micas, with emphasis on the adsorption of a soap derived from an oil from the Amazonian patauá palm. The chemical and mineralogical composition, electrokinetic properties and floatability of apatite, biotite and phlogopite in the presence of patauá fatty acid soaps, as well as the reagent synthesis and adsorption mechanism were investigated in this work. The collector was successfully synthesized and showed a 90% selectivity gap between apatite and micaceous minerals in microflotation tests, at neutral and alkaline pH. The formation of calcium dicarboxylate was indicated to be the collector adsorption mechanism for apatite, whereas a less significant interaction with interlayer cations exposed during comminution was pointed as the adsorption mechanism for biotite and phlogopite. In the second stage, three samples of real apatitic ores, from mines located in western Minas Gerais State, were characterized, with an emphasis on micaceous phyllosilicates. The techniques of quantitative chemical analysis, X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy with the support of microanalysis with energy-dispersive X-ray spectrometry were used. The mineralogical compositions, to date, are Mosaic: apatite, dolomite, ilmenite, quartz, vermiculite, interstratified phyllosilicates; Rocha Alterada: apatite, diopside, ilmenite, magnetite, vermiculite, interstratified phyllosilicates; mica base 1: apatite, diopside, magnetite, vermiculite, interstratified phyllosilicates. The specific analyzes by XRD allowed to determine the specific stratification, that is, the stacking sequence of the mica and vermiculite layers, in the 3 types of mixed layer phyllosilicates identified in the samples, according to the Reynolds model (1980). Potassium content, reported as K_2O , is the only microchemical parameter to distinguish the specific phyllosilicate in EDS microanalyses. a) when the % of K_2O is very low or tends to zero, it is vermiculite; b) when this content is between 1.0 and 8.5%, this characterizes the mixed layer or interstratified phyllosilicate; c) the original or even slightly altered mica would have K_2O contents ranging from 9.2 to 11.8%.

Keywords: Patauá oil, apatite, micaceous minerals, interstratified phyllosilicates, phosphate ore, flotation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Localização das principais áreas produtoras de fosfato e alguns depósitos conhecidos que ainda não estão em operação. Fonte: Adaptado por Abouzeid (2008).....	21
Figura 3.2 – Reserva mundial de rocha fosfática em 2017, dados do relatório da USGS – Mineral Commodity Summaries (2017).....	22
Figura 3.3 – Produção mundial de rocha fosfática em 2017, dados do relatório da USGS – Mineral Commodity Summaries (2017).....	22
Figura 3.4 – Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP), com a localização dos complexos plutônicos alcalino–carbonatíticos. Modificado de Grasso (2010), a partir de Oliveira et al., 2004	25
Figura 3.5 – Foto de cristal de fluorapatita com um prisma, bipirâmide e um pinacoide. (Fonte: Klein & Hurlbut Jr., 1993).....	28
Figura 3.6 – Estrutura da Fluorapatita (Modificado por Chula, 2004 a partir de Ribeiro, 2002).....	30
Figura 3.7 – Classificação dos minerais do grupo dos filossilicatos (Ndlovu et al., 2014).....	34
Figura 5.1 – Difratoograma de raios X das amostras: a) flogopita, b) biotita e c) apatita	58
Figura 5.2 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra apatita.....	60
Figura 5.3 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra biotita.....	61
Figura 5.4 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra biotita.....	61
Figura 5.5 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra flogopita.....	62
Figura 5.6 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra flogopita.....	62
Figura 5.7 – Potencial zeta apatita, biotita e flogopita.....	64
Figura 5.8 – Espectros: a) óleo e b) coletor.....	67
Figura 5.9 – Recuperação dos minerais em função da concentração do coletor.....	68
Figura 5.10 – Recuperação dos minerais em função do pH.....	69
Figura 5.11 – Espectro de infravermelho da amostra apatita: a) pura e após condicionamento com o coletor POC em pH b) 5, c) 7, d)9 e e)11.....	71
Figura 5.12 – Espectro de infravermelho da amostra biotita: a) pura e após condicionamento com o coletor POC em pH b) 5, c) 7, d)9 e e)11.....	71
Figura 5.13 – Espectro de infravermelho da amostra flogopita: a) pura e após condicionamento com o coletor POC em pH b) 5, c) 7, d)9 e e)11.....	72
Figura 6.1 – Difratoograma de raios X da amostra Mosaic.....	76

Figura 6.2 – Difratoograma de raios X da amostra Rocha Alterada	76
Figura 6.3 – Difratoograma de raios X da amostra Mica base 1.....	77
Figura 6.4 - Difratoograma de raios X da amostra Mosaic: original, etilenoglicol, tratamento térmico.....	79
Figura 6.5 - Difratoograma de raios X da amostra Rocha Alterada: original, etilenoglicol, tratamento térmico.....	80
Figura 6.6 - Difratoograma de raios X da amostra Mica Base 1: original, etilenoglicol, tratamento térmico.....	81
Figura 6.7 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mosaic	83
Figura 6.8 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mosaic	84
Figura 6.9 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mosaic	85
Figura 6.10 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Rocha Alterada.....	86
Figura 6.11 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Rocha Alterada.....	87
Figura 6.12 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Rocha Alterada.....	88
Figura 6.13 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mica Base 1.....	89
Figura 6.14 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mica Base 1.....	90
Figura 6.15 – Resultado da análise termogravimétrica TG e DTG da amostra Mosaic.....	91
Figura 6.16 – Resultado da análise termogravimétrica TG e DTG da amostra Rocha Alterada.....	92
Figura 6.17 – Resultado da análise termogravimétrica TG e DTG da amostra Mica Base 1.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Minerais do grupo da apatita.....	29
Tabela 3.2 – Características dos principais minerais do grupo das micas.....	37
Tabela 3.3 – Características dos principais minerais do grupo das cloritas.....	38
Tabela 3.4 – Características dos principais grupos dos argilominerais.....	39
Tabela 3.5 – Características dos principais minerais do grupo da serpentina.....	39
Tabela 4.1 – Cálculo dos deltas entre as fichas flogopita, clorita e o padrão linde	50
Tabela 5.1 – Composição química das amostras apatita, biotita e flogopita, -212m + 45m purificada	59
Tabela 5.2 – Valores de pH encontrados para apatita, biotita e flogopita.....	64
Tabela 5.3 – Perfil em ácidos graxos do óleo de patauá (%)......	65
Tabela 5.4 – Parâmetros químicos do óleo de patauá.....	65
Tabela 6.1 – Minerais identificados por difração de raios X nas amostras mosaic, rocha alterada e mica base 1.....	77
Tabela 6.2 – Resultados de difração de raios X recalculados das amostras mosaic, rocha alterada e mica base 1.....	77
Tabela 6.3 – Dados de difração de raios X das amostras mosaic, rocha alterada e mica base 1 e do modelo de Reynolds (1980).....	78
Tabela 6.4 – Composição química das amostras mosaic, rocha alterada e mica base1	82
Tabela 6.5 – Microanálise EDS da amostra Mosaic.....	83
Tabela 6.6 – Microanálise EDS da amostra Mosaic.....	84
Tabela 6.7 – Microanálise EDS da amostra Mosaic.....	85
Tabela 6.8 – Microanálise EDS da amostra Rocha Alterada.....	86
Tabela 6.9 – Microanálise EDS da amostra Rocha Alterada.....	87
Tabela 6.10 – Microanálise EDS da amostra Rocha Alterada.....	88
Tabela 6.11 – Microanálise EDS da amostra Mica Base 1.....	89
Tabela 6.12 – Microanálise EDS da amostra Mica Base 1.....	90
Tabela 6.13 – Termogravimetria da amostra Mosaic.....	91
Tabela 6.14 – Termogravimetria da amostra Rocha Alterada.....	92
Tabela 6.15 – Termogravimetria da amostra Mica Base 1.....	93

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1.....	46
Equação 4.1.....	53
Equação 4.2.....	54
Equação 4.3.....	54
Equação 4.4.....	55
Equação 4.5.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS:

AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
CDTN	Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectrometria de raios X dispersiva em energia
EIV	Espectrometria de infravermelho
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MSE	Microsonda eletrônica
PIAP	Província ígnea Alto Paranaíba
pKa	Constante de dissociação iônica de um ácido
PO	Óleo de patauá
POC	Coletor de óleo de patauá
TG	Análise termogravimétrica
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
USP	Universidade de São Paulo
WDS	Espectrometria de raios X dispersiva em comprimento de onda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Depósitos de Minério Fosfático	20
3.2	Geologia	24
3.2.1	Província Ígnea do Alto do Paranaíba.....	24
3.2.2	Complexo de Araxá	26
3.2.3	Complexo de Salitre.....	27
3.3	Mineralogia	28
3.3.1	Grupo da apatita	29
3.3.2	Substituições nas apatitas.....	30
3.3.3	Filossilicatos.....	33
3.3.4	Grupo das micas.....	35
3.3.5	Grupo das cloritas	37
3.3.6	Grupo dos argilominerais.....	38
3.3.7	Grupo da serpentina	39
3.3.8	Grupo do talco-pirofilita	40
3.3.9	Vermiculita.....	41
3.3.10	Filossilicatos interestratificados	41
3.4	Óleos vegetais	44
3.4.1	Óleo de patauá	45
3.5	Difratometria de raios X - DRX.....	46
4.	METODOLOGIA	48
4.1	Amostragem	48
4.2	Métodos.....	48
4.2.1	Caracterização das amostras	48

4.2.1.1	Difratometria de raios X – DRX	48
4.2.1.2	Análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X	50
4.2.1.3	Microscopia eletrônica de varredura, microanalisadores por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	51
4.2.1.4	Potencial Zeta.....	51
4.2.1.5	Análise Termogravimétrica.....	52
4.2.2	Caracterização do óleo vegetal.....	52
4.2.3	Obtenção e caracterização do reagente coletor	55
4.2.3.1	Saponificação	55
4.2.4	Estudos fundamentais.....	56
4.2.4.1	Espectrometria no infravermelho (EIV).....	56
4.2.4.2	Microflotação	57
5.	RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA DE ESTUDOS	58
5.1	Introdução	58
5.2	Caracterização	58
5.2.1	Difratometria de raios X.....	58
5.2.2	Análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X	59
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	60
5.2.4	Potencial zeta	63
5.3	Caracterização do óleo vegetal.....	65
5.3.1	Perfil de ácidos graxos	65
5.3.2	Propriedades químicas do óleo: índice de iodo, índice de saponificação e índice de acidez.....	65
5.4	Obtenção e caracterização do reagente coletor	66
5.4.1	Grau de saponificação	66
5.5	Estudos fundamentais.....	67
5.5.1	Microflotação	67
5.5.1.1	Variação da concentração do coletor	67

5.5.1.2 Variação do pH	68
5.2.2 Espectrometria no infravermelho (EIV).....	70
6. RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA DE ESTUDOS.....	74
6.1 Introdução	74
6.2 Caracterização.....	74
6.2.1 Difractometria de raios X.....	74
6.2.2 Análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X	81
6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura, microanálises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	82
6.3 Análises termogravimétricas.....	91
7. CONCLUSÕES	95
8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	97
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

1. INTRODUÇÃO

Os minérios fosfáticos são uma importante, não renovável e não substituível, fonte de fósforo para aplicações no setor agrícola (Fang e Jun, 2011; Horta et al., 2016; Liu et al., 2017; Samson et al., 2013). Na forma sintética, o fósforo presente nos fertilizantes constitui um dos principais macronutrientes para as plantas, sendo necessário para o aumento da produtividade das espécies vegetais e, portanto, pelo suprimento estável de alimentos para uma população global crescente (Cao et al., 2015; Chen and Graedel, 2015). Atualmente, mais de 80% da produção mundial de minério fosfático é destinada para a produção de ácido fosfórico, insumo para a produção de fertilizantes (Mohammadkhani et al., 2011; Zhang et al., 2006).

Nos minérios fosfáticos explorados atualmente, a apatita é o principal mineral portador de fósforo e, portanto, mineral de interesse, os minerais carbonáticos e silicáticos, incluindo quartzo, cherte, argilas, feldspatos, micas, calcita e dolomita, são os principais minerais de ganga a serem removidos (Liu et al., 2017; Sis and Chander, 2003; Mohammadkhani et al., 2011).

Esta tese de doutorado se propôs a estudar a relação entre a mineralogia de amostras de minérios fosfáticos e seu processamento, buscando contribuir para uma melhoria nos processos de concentração. Foram feitos dois diferentes tipos de estudos: o primeiro com três amostras puras de apatita, biotita e flogopita adquiridas da empresa Luiz Menezes Comércio e Exportação de Minerais Ltda (Brasil). Neste estudo buscou-se a aplicação do coletor do óleo de patauá (POC) na flotação seletiva de apatita em sistemas com biotita e flogopita como minerais de ganga.

Apesar de existirem estudos com coletores obtidos a partir de óleos vegetais em sistemas com apatita e calcita, dolomita e quartzo, estudos sobre a seletividade dos ácidos graxos em sistemas envolvendo apatitas e micas são escassos. A amostra de óleo vegetal extravirgem de patauá (PO) foi fornecida pela empresa Amazon Oil Industry (Brasil).

O segundo estudo envolveu a participação de três amostras de minérios fosfáticos de mineralogia mais complexa, que foram coletadas nas empresas Mosaic Fertilizantes (Araxá, Brasil) e Yara Brasil Fertilizantes (Patrocínio, Brasil). Esse estudo é relevante, tendo em vista um cenário futuro que aponta para a necessidade de aproveitamento desses minérios de mineralogia mais complexa, envolvendo filossilicatos interestratificados, micas e vermiculitas. O principal método analítico utilizado nesse estudo foi a difratometria de raios X, visando conhecer a complexa composição mineralógica das amostras.

2. OBJETIVOS

A pesquisa foi dividida em duas etapas, gerando dois diferentes objetivos:

- Na primeira etapa, o objetivo foi testar a aplicação do coletor do óleo de patauá na flotação seletiva de apatita em sistemas com biotita e flogopita como minerais de ganga;
- Na segunda etapa, o objetivo foi caracterizar os minerais micáceos presentes em amostras de rocha fosfática, com ênfase nos filossilicatos interestratificados, nas micas e nas vermiculitas, principalmente, por difratometria de raios X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Depósitos de Minério Fosfático

Os minérios fosfáticos são uma fonte de fósforo, não renovável ou substituível para aplicações no setor agrícola (Fang e Jun, 2011; Liu et al., 2017; Samson et al., 2013). São constituintes muito importantes nos estoques de ração animal, nas indústrias de alimentos e outras indústrias químicas. Os depósitos de rocha fosfática estão distribuídos pelo planeta terra (Figura 3.1) com sua lavra conduzida principalmente em superfície, com uma pequena fração ocorrendo em minas subterrâneas (Zhang et al., 2006).

Cerca de 95% da produção mundial de rocha fosfática é consumida na indústria de fertilizantes (Abouzeid, 2008). O mundo é dependente da rocha fosfática para o aumento da produtividade das plantas e para garantir um suprimento estável de alimentos para uma crescente população global (Chen e Graedel, 2015).

As maiores reservas de minério fosfático do mundo estão no Marrocos e Saara Ocidental, seguido da China, Argélia e África do Sul. Houve crescimento na produção mundial de rocha fosfática em 2017, em relação ao ano de 2016. Os países que tiveram maior destaque produtivo foram: China, Marrocos e Saara Ocidental, Estados Unidos e Rússia. O Brasil se manteve no ranking mundial como o sexto maior produtor de rocha fosfática, possuindo 1,7 milhões de toneladas em reserva lavrável. Todos os dados descritos podem ser observados nas Figuras 3.2 e 3.3 (USGS, 2017).

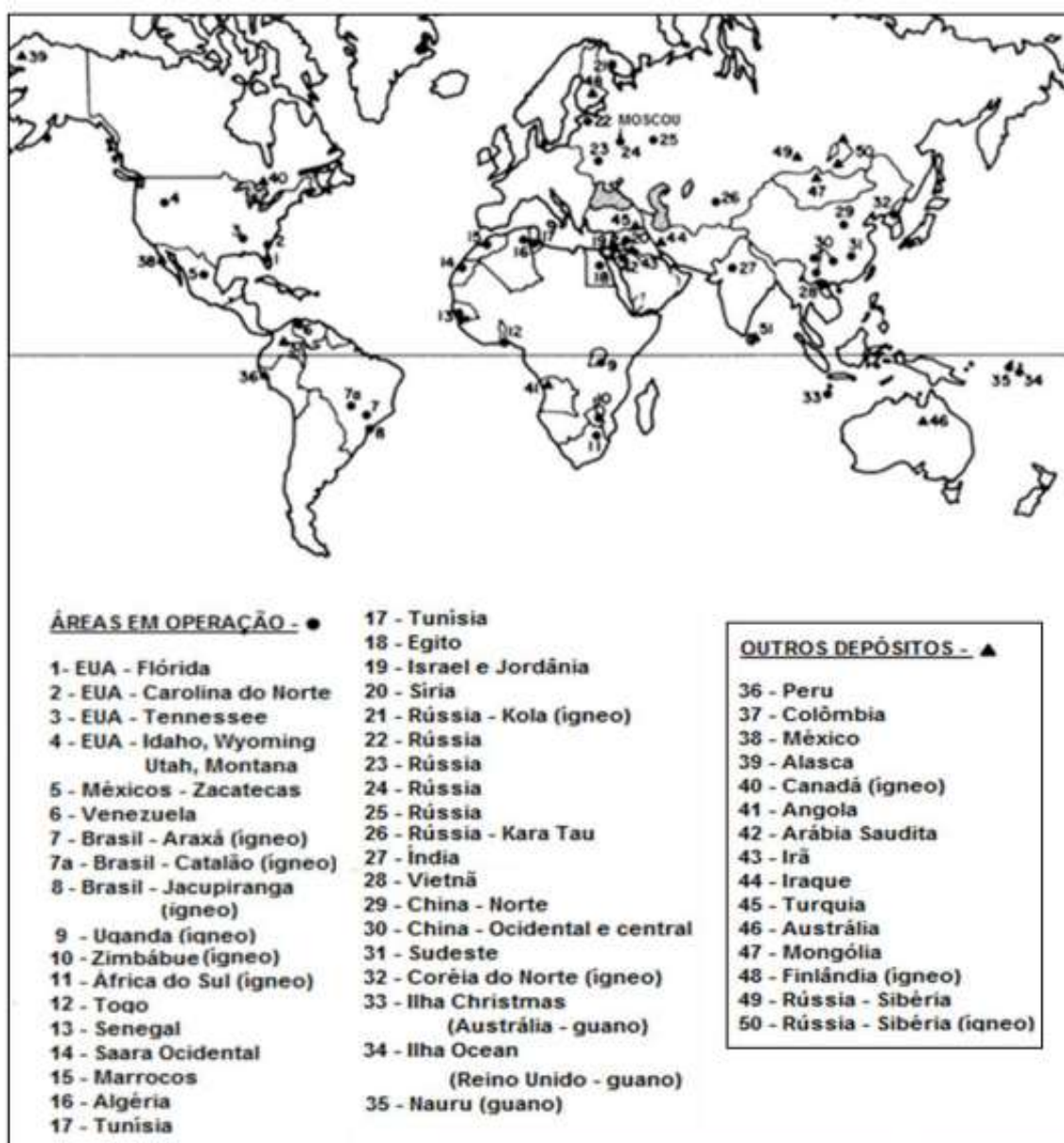


Figura 3.1: Localização das principais áreas produtoras de fosfato e alguns depósitos conhecidos que ainda não estão em operação. Fonte: Adaptado por Abouzeid (2008).

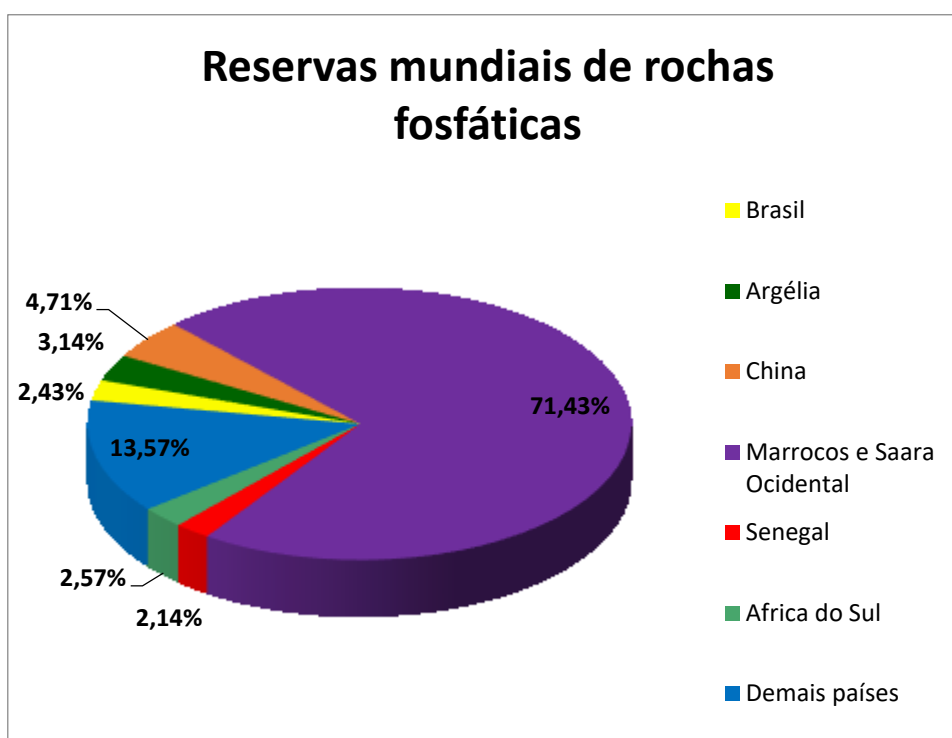


Figura 3.2: Reservas mundiais de rocha fosfática em 2017, dados do relatório da USGS, 2017.

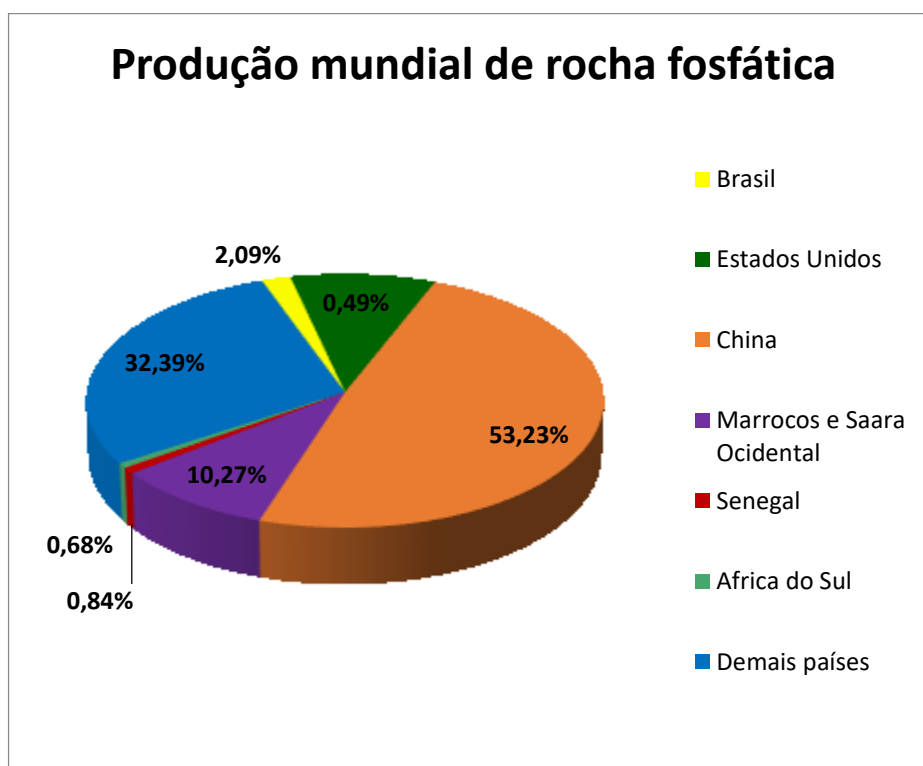


Figura 3.3: Produção mundial de rocha fosfática em 2017, dados do relatório da USGS, 2017.

O concentrado fosfático está contido em depósitos de fosfato que podem ser divididos em três grupos: depósitos de origens sedimentares marinhos, depósitos ígneos ou magmáticos e depósitos biogénéticos (Guimarães et al., 2005; Zhang et al., 2006; Albuquerque, 2012; Horta et al., 2016).

As concentrações de rocha fosfática com maior importância econômica são encontradas em depósitos de origem sedimentar, esses são fonte de matéria prima para a indústria de fosfato e, dentre eles, ocorrem os depósitos de alta qualidade, que precisam de um mínimo tratamento para obtenção do produto de qualidade (Zhang et al., 2006). Esses depósitos são o que a formação se encontra diretamente ligada ao tipo de ambiência paleogeográfica envolvida, de alguma forma com correntes marinhas.

As apatitas de origem sedimentar, em decorrência das diferentes composições químicas, apresentam grandes variações em sua forma física e ganga associada. Assim, os depósitos podem ser classificados em: minérios ricos em sílica; minérios carbonatados e, fosfato argiloso. O mineral de interesse é geralmente o carbonato fluorapatita, denominado também de francolita (Zhang et al., 2006). Os climas quentes e úmidos e águas frias não contribuem para formação de carbonatos, que é basicamente a composição dos depósitos sedimentares, enquanto o clima quente dos desertos é propício à formação desses depósitos (USGS, 2017).

Os depósitos ígneos ocorrem como massas intrusivas ou intrusões de formas tabulares, veios hidrotermais ou substituições disseminadas, diferenciações marginais ao longo ou próximas das intrusões, ou como pegmatitos (Zhang et al., 2006; Abouzeid, 2008).

No Brasil os depósitos de origem ígnea ou magmática predominam e ocorrem de forma considerável, associados aos ambientes geológicos onde ocorreu intensa atividade vulcânica. Cerca de 80% das jazidas fosfatadas naturais brasileiras são associados a rochas carbonatíticas com baixos teores de P_2O_5 (5-15%) (Guimarães et al., 2005; Zhang et al., 2006; Albuquerque et al., 2012). Segundo o relatório da USGS (2017), os depósitos de origem ígnea ou magmáticas também ocorrem de forma significativa no Canadá, Finlândia, Rússia e África do Sul.

3.2 Geologia

3.2.1 Província Ígnea do Alto do Paranaíba

No Brasil os principais depósitos de fosfatos estão localizados na Província Ígnea do Alto do Paranaíba (PIAP), economicamente considerada a mais significativa, possuindo reservas de nióbio, fosfato, titânio e terras-raras. A PIAP se caracteriza por depósitos minerais variados e de grandes dimensões. Os mais conhecidos são os complexos alcalinos-carbonatíticos de Araxá, Catalão, Tapira, Salitre e Serra Negra que ocupam a região noroeste de Minas Gerais e sudeste de Goiás (Zhang et., 2006; Albuquerque et al., 2012; Ribeiro et al., 2014).

A PIAP contém seis complexos alcalino-carbonato-foscorita de vários estágios, contendo uma ampla diversidade de litotipos e graus variados de metassomatismo (Barbosa et al., 2020). Segundo Avelar (2018), existem diferenças notáveis nos complexos carbonatíticos da PIAP. Os complexos dominados por carbonatito dolomítico (Araxá e Catalão I) são ricos em dolomita e nota-se um metassomatismo intenso, que causa a alteração das rochas ultramáficas originais (dunito e bebedourito) em flogopito. Enquanto nos complexos onde predomina o carbonatito calcítico, ou naqueles em que as proporções dos dois tipos são equilibradas (Tapira, Salitre, Serra Negra e Catalão II), rochas mais preservadas, com intemperismo menos intenso são encontradas.

Na Província do Alto do Paranaíba, os magmas silicáticos dominantes são potássicos. A província se constitui por kamafugitos (abundantes), além de kimberlitos, lamproítos e complexos alcalinos plutônicos de associação carbonatito-fosforito. Há ocorrência de rochas sob a forma de diques, pipes, veios, diatremas e lavas piroclásticas (Brod et al., 2004; Grasso, 2010).

Do ponto de vista petrogenético, os complexos carbonatíticos da PIAP, são intrusões multifásicas formadas por rochas pertencentes a três séries de diferenciação distintas: bebedourítica, carbonatítica e fosforítica (Gomide, 2011; Avelar; 2018). Nesses

complexos ocorrem flogopititos picritos, dunitos, bebedouritos, sienitos, carbonatitos e foscoritos (Grasso, 2010).

Todos os complexos da PIAP encontram-se alinhados ao longo de falhas com direção NW, são intrusivos em rochas metassedimentares da Faixa de Brasília (proterozóicos) ocorrentes na margem do sudeste do Cráton do São Francisco e na borda nordeste da bacia do Paraná. Uma feição comum aos complexos desta província é a presença de auréola de fenitização, que pode atingir até 2 km de espessura (Neumann, 1999; Chula, 2004).

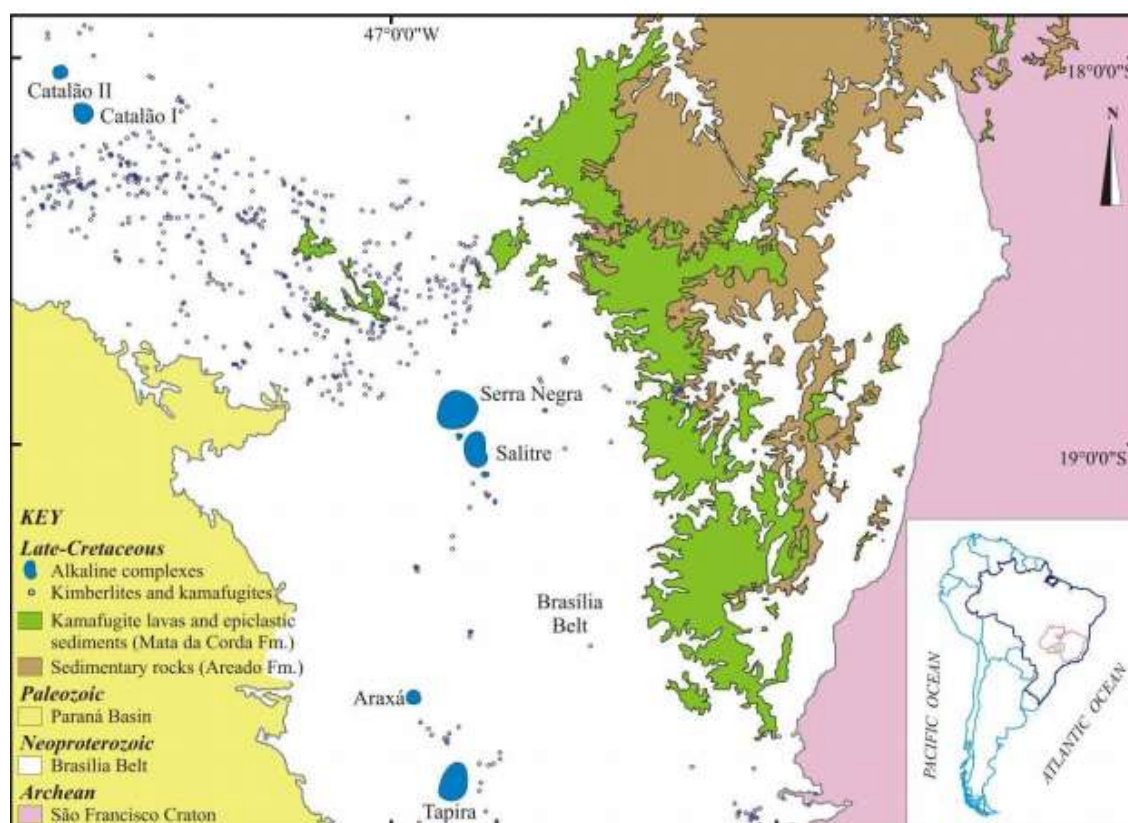


Figura 3.4: Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP), com a localização dos complexos plutônicos alcalino-carbonatíticos. Modificado de Grasso (2010), a partir de Oliveira et al., 2004.

3.2.2 Complexo de Araxá

O complexo de Araxá localiza-se no estado de Minas Gerais, na região do Triângulo Mineiro, na cidade de Araxá, centro-sul do Brasil, 9 km a sul do centro urbano, é aproximadamente circular e apresenta um diâmetro de cerca de 4,5 km e uma área de aproximadamente 16 km². Suas coordenadas geográficas são: 19°38' de latitude sul e 46°56' de longitude oeste. As atividades minerárias no Complexo Araxá se iniciaram em 1971, com a lavra de fosfatos (Guimarães e Peres, 1999; Brod et al., 2004; Torres, 2008).

Segundo Rungenski (2006), a intrusão do complexo de Araxá ocorreu há aproximadamente 90 milhões de anos, sendo esse processo responsável pelo arqueamento das rochas encaixantes e também pelas fraturas radiais e concêntricas nas rochas pré-existentes. O autor afirma ainda que, o complexo de Araxá constitui-se por uma sequência ígnea máfica (anfíbolito e xisto máfico com rochas metaultramáficas subordinadas) revestidas por rochas metassedimentares predominantemente pelíticas.

Schobbenhaus (2001) cita que no complexo de Araxá existe predominância de glimeritos, foscoritos (flogopita, carbonato, apatita e magnetita) e carbonatitos. Os carbonatitos predominantes são do tipo beforsito, tendo a dolomita como mineral principal, a calcita e a ankerita em menor proporção, além de barita, apatita, magnetita, perovskita, flogopita, pirita, anfibólio sódico, isokita, estroncianita e bário-pirocloro.

Araxá se caracteriza pela predominância de rochas máficas de origem ígnea, além de ocorrerem em menor relevância, anfibólio-xistos e xistos máficos com rochas metaultramáficas, encimadas por rochas metassedimentares indicativas de ambientes deposicionais de mar profundo e plataforma continental (Pereira e Mantovani, 2012). A litologia inclui mica xistos, além de proporções variadas de granada, moscovita e biotita, com quantidades variáveis de quartzito fino, granada anfíbolitos, serpentinito, talco-clorita e tremolita-actinolita xistos (Seer e Morais, 2013).

3.2.3 Complexo de Salitre

Os complexos de Salitre I, II e III ocorrem ao sul do complexo de Serra Negra (Barbosa et al., 2020). Localiza-se na região oeste de Minas Gerais, a 280 km de Belo Horizonte, no município de Patrocínio, situada ao norte dos povoados de Salitre de Minas e São Benedito e acha-se limitado pelas coordenadas 19°00' S e 46°45' W (Barros, 2005; Uliana, 2010).

Salitre I tem uma forma oval distorcida, com aproximadamente dimensões de 7 km na direção norte-sul e 5 km na direção leste-oeste. As rochas silicáticas alcalinas de Salitre I ocorrem como dois corpos independentes. A intrusão que ocupa a porção centro-norte do complexo, é composta por um anel descontínuo de olivina-perovskita bebedouritos, circundando uma região de perovskita bebedouritos. A porção centro-sul do complexo é definida por uma intrusão independente composta por bebedouritos ricos em piroxênio, flogopita e melanita. Variações petrográficas subordinadas nesse domínio incluem bebedouritos com titanita+melanita, e com perovskita+titanita+melanita, além de diques de titanita bebedourito, que intrudem o domínio centro norte do complexo. Os carbonatitos podem ser dolomíticos ou calcíticos, com presença de olivina, flogopita, magnetita, ilmenita, pirocloro e sulfetos. Os foscoritos são caracterizados por proporções variáveis de olivina, flogopita, magnetita e apatita, com pirocloro e sulfetos como acessórios comuns (Barbosa et al., 2020).

Salitre II é pequeno (2,5 km²), está localizado entre os complexos de Salitre I e Serra Negra. É composto principalmente por rochas ultramáficas variadas da série bebedourita (dunitos, perovskititos, clinopiroxenitos) localmente cortados por diques de carbonatitos (Barbosa et al., 2020).

Salitre III foi descoberto recentemente, durante atividades de pesquisa da Fosfértil SA e está ao sul de Salitre I. É composto principalmente por bebedouritos com perovskita e, em menor quantidade, titanita localmente com rochas da série foscorítica associadas, na porção sul do corpo (Barbosa et al., 2020).

As rochas características do complexo de Salitre e do complexo de Serra Negra datam do período pré-cambriano, incluindo o Grupo Bambuí, com rochas das formações Paraopeba e Paranoá, formação Ibiá e Grupo Canastra (Barros, 2005).

3.3 Mineralogia

3.3.1 Grupo da apatita

Apatita é o principal mineral valioso portador de fósforo (Liu et al., 2017). É também um nome dado à um grupo que inclui uma ampla família de minerais. Esses minerais possuem estruturas semelhantes, hexagonais ou pseudo-hexagonais; quimicamente eles podem ser fosfatos, arsenatos e vanadatos. O nome apatita se origina do grego e significa “para enganar”, porque o mineral foi muitas vezes confundido com outras espécies (Pasero, 2010; Barros, 2005).

A apatita ocorre principalmente sob a forma de cristais prismáticos alongados e em menor proporção, esses podem estar curtos ou tabulares (Figura 3.4). Os cristais são finalizados em bipirâmides $\{1011\}$ proeminentes e um plano basal. Alguns cristais mostram faces de bipirâmide hexagonal, revelando sua simetria real. Também pode ocorrer em massas granulares a compactas (Klein & Dutrow, 2012).



Figura 3.5: Foto de cristal de fluorapatita com um prisma, bipirâmide e um pinacoide (Fonte: Klein & Hurlbut Jr., 1993).

A fórmula geral do grupo da apatita é descrita como $A_{10}(XO_4)_6 Z_2$, onde: A pode ser alguns dos vários íons: Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, elementos de terras-raras (ETR), Sc, Mg, Mn; já, o íon X pode ser o P, V, S, C, Si, Cr ou As; e Z pode ser F, OH, Cl, Br (Pasero, 2010; Chula, 2004; Barros, 2005). Na Tabela 3.1 estão descritos alguns minerais do grupo da apatita.

Tabela 3.1: Minerais do grupo da apatita

Mineral	Fórmula Química
Alforsita	$Ba_5(PO_4)_3Cl$
Belovita-(Ce)	$Sr_3Na(Ce,La)(PO_4)_3(F,OH)$
Belovita-(La)	$Sr_3Na(La,Ce)(PO_4)_3(F,OH)$
Carbonatofluorapatita	$((Ca,Na,Mg)_{10}(PO_4,CO_3)_6(F,OH)_2)$
Carbonatohidroxiapatita	$Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)$
Clinonilmetita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Cloroapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_{12}$
Estrôncioapatita	$(Sr,Ca)_5(PO_4)_3(OH,F)$
Esvabita	$Ca_5(ASO_4)_3F$
Fermorita	$(Ca,Sr)_5(AsO_4,PO_4)_3(OH)$
Fluorapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
Fuorcafita	$(Ca(Sr,Na,Ca)(Ca,Sr,Ce)_3(PO_4)_3F)$
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$
Johnbaumita	$Ca_5(AsO_4)_3(OH)$
Mimetita	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$
Piromorfita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Turneureita	$Ca_5[(As,P)O_4]_3Cl$
Vanadinita	$Pb_5(VO_4)_3Cl$

Fonte: Mindat.org, <http://www.mindat.org/min-32275.html>

Athena mineralogy, <http://athena.unige.ch/bin/minfind.cgi>

Os vários tipos de apatita estão relacionados à sua gênese. Dentre os minerais citados na Tabela 3.1, os mais comuns são: a fluorapatita que é comumente encontrada em rochas ígneas; a hidroxiapatita, em depósitos de origem biogénéticos; a cloroapatita, em rochas ígneas afetadas pelo metassomatismo com o cloro e em alguns ambientes sedimentares e,

a carbonatofluorapatita em rochas sedimentares (Toledo e Pereira, 2001; Horta et al., 2016).

A estrutura cristalina da apatita é hexagonal, mostra simetria representada pelo grupo espacial $P6_3/m$ e possui dois planos de simetria paralelos ao plano (001) e tetraedros PO_4 associados às colunas Ca-O, formando uma estrutura em colmeia (Figura 3.5) (Chula, 2004). Essa estrutura pode suportar distorções estruturais relativamente grandes, com possibilidades diversas de substituições (MAO et al., 2016).

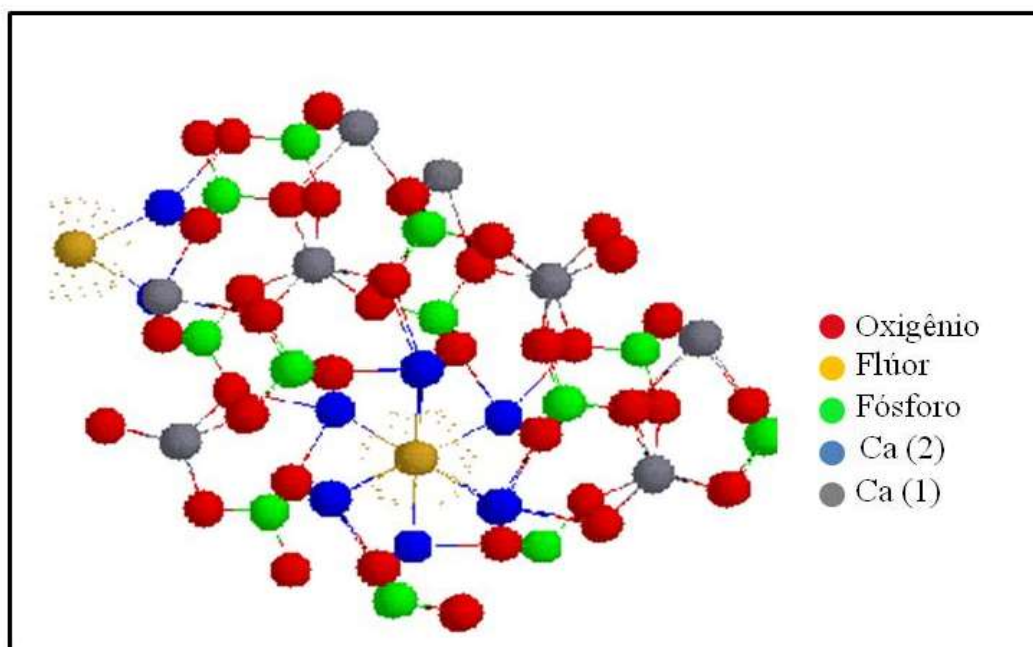


Figura 3.6: Estrutura da fluorapatita (Modificado por Chula, 2004 a partir de Ribeiro, 2002).

3.3.2 Substituições nas apatitas

Os minerais apatíticos estão presentes em diferentes tipos de rochas. O que influencia a composição desses minerais é a necessidade de compensação de cargas quando ocorrem substituições entre íons de carga diferente em relação à apatita teórica (Barros, 2005; Avelar, 2018).

Segundo Torres (2008), as substituições dentro da rede cristalina da apatita são variadas, podendo haver combinações, sendo praticamente impossível encontrar um cristal puro. As principais substituições que ocorrem na estrutura dos cristais da apatita são: substituições no sítio catiônico, substituições no sítio aniônico, substituições no sítio tetraédrico e substituições no sítio aniônico monovalente (canais).

Segundo Toledo e Pereira (2001) e Straaten (2002), as variedades das apatitas comumente encontradas são:

- fluorapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, ocorre, principalmente, em ambientes ígneos e metamórficos, como em carbonatitos e mica-piroxenitos. Possui substituições importantes do F^- por OH^- , e com teores variados em CO_3^{2-} (em substituição ao PO_4^{3-} e não ao F^-), mais baixos que em apatita sedimentar.
- hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, tem ocorrência típica na alteração supérgena de materiais sob influência de guano (excrementos de aves) e, junto com carbonato-hidroxiapatita, constitui a matéria mineral de ossos e dentes atuais.
- cloroapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{12}$ menos comum que as outras variedades, pode ocorrer em rochas ígneas básicas, em rochas afetadas por metassomatismo com cloro, e ainda em alguns ambientes sedimentares.
- carbonatofluorapatita $((\text{Ca},\text{Na},\text{Mg})_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH})_2)$ típica de ambientes sedimentares, com F^- e CO_3^{2-} acima de 1% em peso.
- carbonatohidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$ encontrada principalmente em ilhas e cavernas, como parte dos excrementos de aves, guano.

Avelar (2018) discute que a variabilidade de composição da apatita, conseqüente de várias substituições, resulta em diferentes características físicas como densidade, índice de refração, birrefringência, susceptibilidade magnética, solubilidade, entre outras.

Barros (2005) pontua que, de acordo com o grau de cristalinidade e substituições na microestrutura da apatita, esta pode ser classificada em apatita primária e apatita secundária ou supérgena. Caracterizam-se apatitas primárias, as que apresentam formas granulares, ovóides e arredondadas, variando de vítreas a translúcidas, com hábito

prismático, com inclusões e estrias de dissolução. Essas apatitas estão presentes nas rochas inalteradas, ocorrendo, também, no manto de intemperismo (Lenharo, 1994, *apud* Barros, 2005).

O intemperismo sobre rochas alcalino-carbonatíticas ricas em apatita primária, leva à formação de apatitas supérgenas do tipo carbonatoapatita e de fosfatos aluminosos principalmente da série da crandalita (Ferrari, 2000). As apatitas secundárias podem ser classificadas em:

- apatitas prismáticas hexagonais radiais: formam agregados com uma estrutura em “leque”;
- apatitas microcristalinas: ocorrem em agregados semiesféricos com aspecto “rugoso”, formados a partir do crescimento concêntrico de micropismas;
- apatitas criptocristalinas: apresentam um aspecto “nebuloso”, em alguns casos formando estrias, podendo ocorrer associadas a óxido e hidróxido de ferro (Lenharo, 1994, *apud* Barros, 2005).

A espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma excelente técnica instrumental para identificação de algumas substituições de íons na estrutura da apatita. O espectro infravermelho das apatitas é caracterizado pelas vibrações dos grupos iônicos PO_4 , que em seu estado livre mostram uma simetria de grupo espacial representada por um tetraedro perfeito (Chula, 2004). O grupo PO_4 apresenta os seguintes modos de vibração: um estiramento simétrico A_1 (deformação axial ν_1), uma flexão E (deformação angular simétrica ν_2), um estiramento assimétrico F_2 (deformação axial assimétrica ν_3) e uma flexão F_2 (deformação angular assimétrica, triplicamente degenerada ν_4) (Farmer, 1974).

Dependendo da composição da apatita, o espectro infravermelho pode apresentar outras vibrações, como no caso da hidroxiapatita onde há presença do grupo OH na estrutura. Esse grupo causa o aparecimento de duas bandas adicionais: $3560\text{-}3570\text{ cm}^{-1}$ (vibração axial) e $630\text{-}635\text{ cm}^{-1}$ (vibração angular) (Chula, 2004).

3.3.3 Filossilicatos

Os filossilicatos ou silicatos em folhas formam uma subclasse de silicatos que são componentes de rochas metamórficas, magmáticas, sedimentares e dos solos. São importantes devido aos produtos do intemperismo das rochas e os constituintes dos solos serem, em grande parte, deste grupo estrutural. Essa importância se estende às propriedades dos filossilicatos, por fatores naturais, como a liberação e a retenção de nutrientes das plantas, o armazenamento de água no solo, das estações úmidas para secas, e a acessibilidade do solo aos gases atmosféricos e organismos (Klein & Dutrow, 2012; Bian e Kawi, 2020).

Alguns filossilicatos são triclínicos e poucos são ortorrômbicos ou trigonais. Possuem em geral baixa dureza e baixa densidade relativa e podem ter flexibilidade ou mesmo elasticidade das lamelas de clivagem.

Na estrutura dos filossilicatos estão presentes os grupos fundamentais octaedros e tetraedros. Os cátions com coordenação tetraédrica estão ligados formando folhas hexagonais contínuas; os cátions octaédricos também formam folhas octaédricas (Assis, 1996; Bian e Kawi, 2020). A folha tetraédrica normalmente descrita como *t* é formada por tetraedros de SiO₄ e a folha octaédrica descrita como *o* é formada por octaedros de óxido de alumínio. As folhas *t* estão sempre ligadas às folhas *o* por meio de átomos de oxigênio. As folhas *o* têm átomos de oxigênio não compartilhados formando grupos OH (Escamilla-Roa et al., 2013).

O que diferencia e caracteriza os minerais do grupo dos filossilicatos são modo no qual as folhas são empilhadas formando camadas. O empilhamento poderá ser de uma folha tetraédrica com uma octaédrica, ou duas folhas tetraédricas com uma octaédrica (Bian e Kawi, 2020). Para formar camadas constituídas de duas ou mais folhas, as dimensões das folhas tetraédrica e octaédricas se adicionam. Sendo assim, é fundamental um pequeno rearranjo das várias dimensões, de forma a produzir uma tração em uma folha e uma compressão em outra (Santos, 1989; Assis, 1996).

Devido às ligações fracas entre as camadas, a maioria dos filossilicatos tem hábito foliado ou lamelar, clivagem pronunciada em uma direção paralela ao plano das folhas e estruturas monoclinicas e triclinicas (Assis, 1996).

Os filossilicatos se dividem em vários grupos e espécies, sendo os principais: micas, cloritas, argilominerais, serpentina, talco-pirofilita, vermiculitas, e outros menos importantes (Figura 3.6) (Klein & Dutrow, 2012; Escamilla-Roa et al., 2013; Ndlovu et al., 2014; Bian e Kawi, 2020).

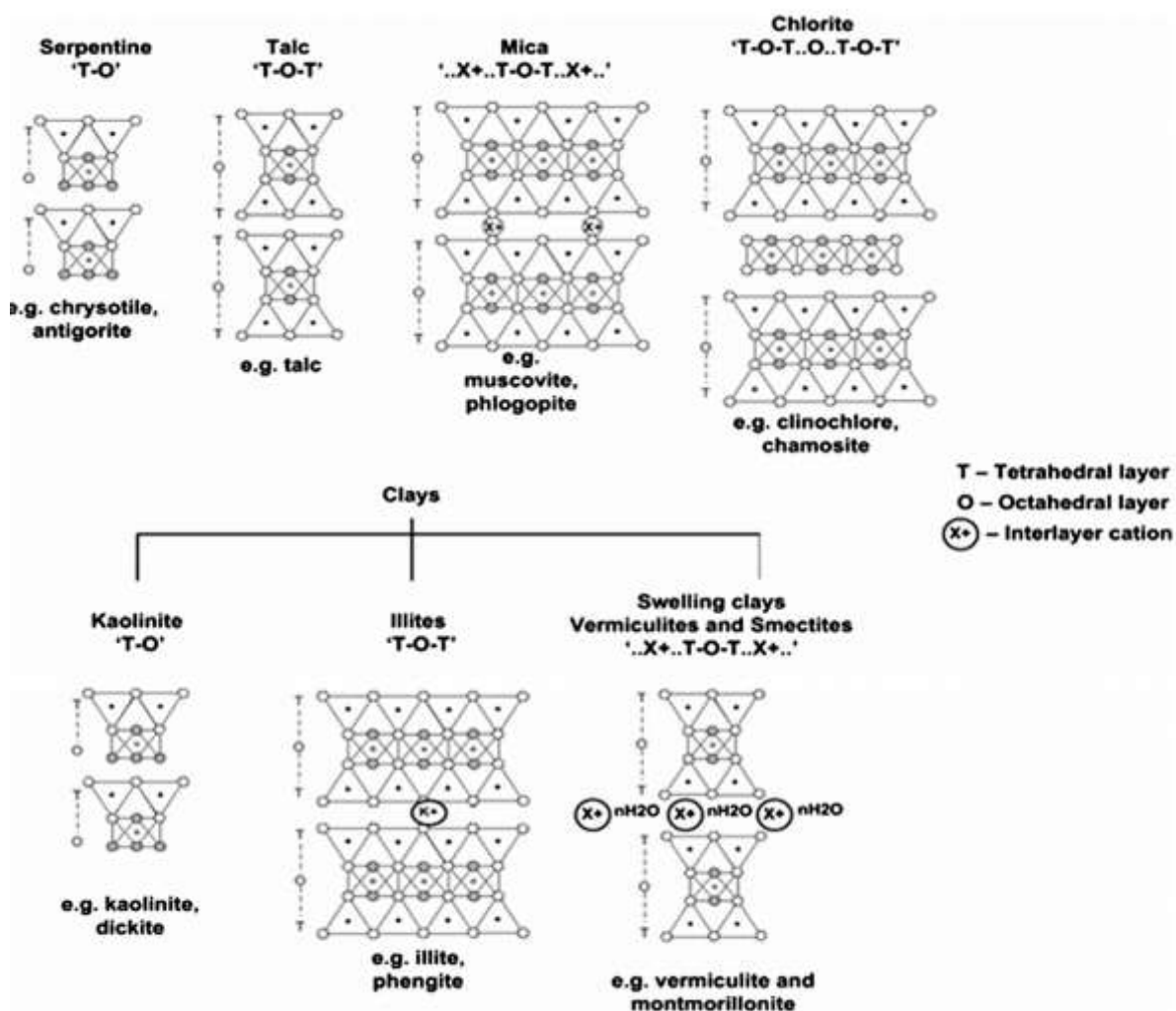


Figura 3.7: Classificação dos principais minerais do grupo dos filossilicatos (Ndlovu et al., 2014).

3.3.4 Grupo das micas

Mica é um termo genérico utilizado ao grupo dos minerais constituído por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e, por vezes, lítio, cristalizado no sistema monoclinico, com diferentes composições químicas e propriedades físicas (Klein & Dutrow, 2012). Deer et al., (1981) discutem a composição química das micas, citando a fórmula geral $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$, onde:

X é geralmente K, Na ou Ca, mas também Ba, Rb, Cs, entre outros.

Y é geralmente Al, Mg, ou Fe, mas também Mn, Cr, Ti, Li, entre outros.

Z é geralmente Si e Al, e provavelmente Fe^{3+} e Ti.

Os minerais pertencentes ao grupo das micas apresentam perfeição cristalina, possuem clivagem bem marcada em uma direção, pela delgada espessura das lâminas clivadas e pela resistência e elasticidade das lamelas de clivagem. A estrutura desses minerais consiste em camadas 2:1 (tetraédricas:ocataédricas), que apresentam carga estrutural negativa resultante de substituições isomórficas dos íons Si^{4+} por Al^{3+} (nas placas tetraédricas) ou dos íons Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} (nas placas octaédricas), que independe da composição da solução (Reynolds, 1980; Parks, 1975). Esses íons têm coordenação 12 e estão em posição central sobre as linhas de união dos centros dos hexágonos formados pelos átomos de oxigênio basais das folhas tetraédricas. Os hexágonos podem ser sobrepostos de seis maneiras diferentes. Um hexágono pode estar relacionado com o seguinte por rotação de 0° ou por um múltiplo de 60° . São possíveis várias sequências de rotações de camadas e, quando repetidas regularmente, formam malhas unitárias com 1, 2, 3 ou mais camadas. As sequências de empilhamento mais frequentes conduzem às malhas monoclinicas (Assis, 1996). A maioria das micas apresentam uma característica comum quando submetidas a alguns tipos de análises: o teor de água aproximadamente de 4 a 5%, com exceção das que têm alto teor de flúor (Santos, 1989).

As micas comumente encontradas nos depósitos de minério fosfáticos brasileiros são a flogopita e a biotita (Azzone e Rubberti, 2010). São minerais industriais extraídos para uso em várias aplicações, principalmente pelas suas propriedades físicas e químicas,

como propriedades elétricas, resistência a temperatura e absorção de luz UV. Essas propriedades tornam a flogopita e a biotita recursos úteis para muitas aplicações práticas, incluindo isolamento de temperatura, isolamento elétrico, lubrificante natural e aditivo em cosméticos (Benedictus et al., 2008).

A flogopita $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, pertence à classe dos minerais trioctaédricos. Na estrutura da flogopita o íon OH coloca o H em justaposição com o K. Dessa forma, o íon K se encontra em um ambiente positivo, o que é responsável pelas micas trioctaédricas como a flogopita, perderem o K facilmente. Na flogopita, as posições octaédricas da estrutura das micas estão completamente preenchidas. Encontra-se na estrutura desse mineral, pequenas quantidades de Na e quantidades ainda menores de Rb, Cs e Ba. As substituições frequentes nessas posições, dizem respeito ao Fe^{3+} , Ti e Al (Assis, 1996; Klein & Dutrow, 2012).

A flogopita ocorre em calcários metamorfizados e ricos em Mg, dolomitos e rochas ultramáficas, além de ser comum em kimberlitos (Klein & Dutrow, 2012). A ocorrência da biotita está ligada as rochas ígneas variando de pegmatitos graníticos, aos dioritos, aos gabros e peridotitos. Em rochas metamórficas, forma-se sob um amplo intervalo de pressão e temperatura (Klein & Dutrow, 2012).

A biotita, $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, possui composição semelhante à da flogopita, porém com substituições consideráveis de Fe^{+2} por Mg. Logo, o termo biotita é utilizado para designar as micas trioctaédricas ricas em Fe. Pode haver também substituições do Fe^{+3} , Ti e Al por Mg e de Al por Si. Além de Na, Ca, Ba, Rb e Cs poderem substituir o K (Klein & Dutrow, 2012). O flúor pode substituir as hidroxilas e esta substituição é mais frequente quando existe um teor de Ti elevado. O Ti pode substituir o Si nas posições tetraédricas ou o Fe e o Mg nas octaédricas (Assis, 1996).

Tabela 3.2: Características dos principais minerais do grupo das micas

Mineral	Fórmula Química	Sistema
Celadonita	$K(Mg,Fe^{2+})Fe^{3+}(Si_4O_{10})(OH)_2$	Monoclínico
Ferroceladonita	$K(Fe^{2+},Mg)(Fe^{3+},Al)(Si_4O_{10})(OH)_2$	Monoclínico
Margarita	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	Monoclínico
Subgrupo biotita		
Annita	$KFe_3^{2+}(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Monoclínico
Glauconita	$(K,Na)(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})(Fe^{3+},Al)(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclínico
Flogopita	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Monoclínico
Zinnwaldita	$KLiFe^{2+}Al(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoclínico
Subgrupo moscovita		
Lepidolita	$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$	Monoclínico
Paragonita	$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Monoclínico
Phengita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Monoclínico

Fonte: <http://www.mindat.org/min-6728.html>

3.3.5 Grupo das cloritas

O grupo das cloritas é extenso, todos os minerais pertencentes a esse grupo possuem propriedades químicas, físicas e cristalográficas semelhantes, o que o torna complexo. Estes minerais têm aparência similar à das micas, mas se diferenciam porque regularmente ocorrem sob a forma de grandes blocos cristalinos com clivagem perfeita, os quais produzem lâminas basais flexíveis, embora suas folhas não são elásticas (Deer et al., 1981; Klein & Dutrow, 2012).

As cloritas são minerais 2:1 com camada de brucita interlamelar. O Mg da camada de brucita é substituído parcialmente por íons Al^{+3} ou Fe^{+3} , para fornecer o excesso de carga positiva necessário para neutralizar as substituições do Al pelo silício, na camada de silicato (Assi, 1996). Usualmente as cloritas são trioctaédricas, em grande parte de origem secundária, formadas às expensas de silicatos anteriormente existentes, que contenham alumínio, ferro e magnésio. As principais ocorrências correspondem a

produtos de alteração hidrotermal em rochas eruptivas, em xistos cloríticos e junto a argilominerais em sedimentos argilosos (Deer et al., 1981; Klein & Dutrow, 2012).

Tabela 3.3: Características dos principais minerais do grupo das cloritas

Mineral	Fórmula Química	Sistema
Chamosita	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$	Monoclínico
Clinocloro	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	Monoclínico
Nimita	$(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Al})_6((\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	Monoclínico
Pennantita	$\text{Mn}_5^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	Triclínico
Sudoíta	$\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Monoclínico

Fonte: Mindat.org, <http://www.mindat.org/min-1016.html>

3.3.6 Grupo dos argilominerais

Argilomineral segundo Moore e Reynolds (1997) é um termo utilizado para um pequeno número de minerais que ocorrem com um tamanho de grão $< 2\mu\text{m}$ na sua dimensão maior.

Os argilominerais são designados como minerais secundários. Ocorrem devido às modificações das rochas pelo intemperismo. Formam um grupo de minerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio, que podem conter, em certas quantidades, teores de elementos alcalinos (K, Na, Li) e alcalino-terrosos (Ca, Mg) (Luna e Schuchardt, 1998; Sgarbi, 2007; Klein & Dutrow, 2012).

Devido às suas propriedades cristaloquímicas, os argilominerais quando queimados, endurecem e, quando molhados, apresentam comportamento plástico. Seus grãos são tão finos que não são possíveis identificá-los individualmente por microscopia óptica. Possuem grande relação de área superficial e volume, tornando suas propriedades únicas (Sgarbi, 2007; Klein & Dutrow, 2012).

Tabela 3.4: Características dos principais grupos dos argilominerais

Mineral	Fórmula Química	Sistema
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Triclínico
Illita	$\text{K}_{0.65}\text{Al}_{2.0}[\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Monoclínico
Montmorillonita	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico

Fonte: Mindat.org, <http://www.mindat.org/min-2156.html>

<http://www.mindat.org/min-2011.html>

<http://www.mindat.org/min-2821.html>

3.3.7 Grupo da serpentina

O grupo da serpentina é formado por minerais filossilicatos 1:1 trioctaedrais preenchidos por cátions diversos, como Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn , Ni e Al . As morfologias cristalinas e as estruturas das serpentinas vão de folhas planas (lizardita, amesita e espécies de alumínio não nomeadas) a lâminas alternadas (antigorita) a rolos cilíndricos (crisolita) (Reynolds, 1980; Torrado et al., 2006).

As serpentinas ocorrem em condições de temperatura e pressão mais próximas às condições de superfície, o que faz com que possuam maior estabilidade em relação à grande parte dos demais minerais primários intemperizáveis. Dentre os três minerais polimorfos que ocorrem no grupo das serpentinas, a lizardita e a antigorita possuem hábito lamelar e maciço além de granulometria fina. Já a Crisolita, possui hábito fibroso (Reynolds, 1980; Torrado et al., 2006; Klein & Dutrow, 2012).

Tabela 3.5: Características dos principais minerais do grupo da serpentina

Mineral	Fórmula Química	Sistema
Crisolita	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Monoclínico
Lizardita	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Trigonal e hexagonal(?)
Antigorita	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Monoclínico

Fonte: <http://athena.unige.ch/bin/minfind.cgi>

3.3.8 Grupo talco-pirofilita

O talco é um mineral secundário formado pela alteração de silicatos magnesianos, tais como a olivina, piroxênios e anfibólios. A pirofilita é um mineral comparativamente raro. Encontrado em rochas metamórficas aluminosas, frequentemente com cianita. Principalmente no Brasil, em Minas Gerais, a pirofilita é o principal componente dos agalmatolitos, que são rochas industriais de importância significativa (Romano & Araujo, 2018). Ambos os minerais são caracterizados pelo hábito micáceo, clivagem, tato untuoso e dureza muito baixa (Klein & Dutrow, 2012).

A estrutura trioctaédrica do mineral talco é semelhante à da pirofilita dioctaédrica, sendo constituídas por camadas neutras *t-o-t* unidas por ligações fracas (Klein & Dutrow, 2012). Em diversas aplicações industriais o talco pode substituir a pirofilita e vice-versa, sem que haja interferência no processamento do produto desejado. Essa substituição pode acontecer nas indústrias de plásticos, fertilizantes, papel, sabão, borracha, cerâmica entre outras (Luz et al., 2005).

3.3.9 Vermiculita

Vermiculita é um grupo de filossilicatos com cátions trocáveis (Harraz e Hamdy, 2010). O nome vem do latim *vermiculus*, significando produzir vermes; o nome é apropriado, pois, devido à existência de água entre as camadas, sob aquecimento o mineral se expande, e então suas partículas movimentam-se de forma semelhante aos vermes (Ugarte et al., 2005; Klein & Dutrow, 2012).

Quando a vermiculita é aquecida rapidamente a temperaturas de cerca de 1000°C, as moléculas de água transformam-se em vapor e as lamelas do mineral se expandem para volumes aparentes de até 25 vezes o original. Nesta condição, a vermiculita é quimicamente ativa e biologicamente inerte, tendo inúmeras aplicações em diversas áreas (Ugarte et al., 2005; Klein & Dutrow, 2012).

Produto final da alteração intempérica das micas biotita e flogopita, as vermiculitas $(\text{MgFe,Al})_3((\text{Al,Si})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentam estrutura semelhante ao talco e as micas: uma folha 2:1 composta por duas camadas planas de sílica e um tetraedro de alumina (as camadas tetraédricas), unidas em uma camada composta por átomos de oxigênio, magnésio, ferro e moléculas de hidroxila (a camada octaédrica) (Mathieson e Walker, 1954; Addison, 1994; Feng et al., 2019). A principal diferença entre os minerais do grupo da vermiculita é a substituição isomórfica do Si pelo Al que é compensada pela presença de íons (principalmente Mg) entre as camadas e pela presença essencial da molécula de água (Assis, 1996). Para Gruner (1934), a verdadeira vermiculita não apresenta em sua composição potássio. O mesmo relata que quando o potássio está presente, o mineral resultante é uma camada mista.

A vermiculita é comercializada na forma expandida em diversas granulometrias. Na agricultura é utilizada para acondicionamento do solo como um auxiliar para o crescimento das plantas, carga de fertilizantes químicos, pesticidas e herbicidas; na construção civil é utilizada na fabricação de blocos e placas de isolamento térmico e acústico e revestimento de paredes, além de possuir aplicações nas indústrias químicas e metalúrgica (Marcos et al., 2003; Ugarte e Monte, 2005; Feng et al., 2019).

A baixa elasticidade e densidade da vermiculita expandida, além de altas capacidades de adsorção e absorção, possibilitam que o mineral seja usado na composição de materiais para embalagens de produtos industrializados e ainda como absorvente para líquidos ambientalmente perigosos (Ugarte et al., 2005; Klein & Dutrow, 2012).

3.3.10 Filossilicatos interestratificados

Yuan e Bish (2010) citam que a interstratificação em filossilicatos foi relatada pela primeira vez por Gruner (1934), que reconheceu que a hidrobiotita era um empilhamento ordenado alternativo de unidades de biotita e vermiculita. Os mesmos citam também, que o fenômeno do empilhamento regular de dois componentes foi posteriormente

documentado por outros pesquisadores como Alexander et al., 1939; Nagelschmidt, 1944 e Bradley, 1950.

Estruturas de filossilicatos, em que dois ou mais tipos de camadas ocorrem em uma sequência de empilhamento vertical, são descritas como ocorrência de camadas mistas ou interestratificação (Hendricks e Teller, 1942; Reynolds, 1980; Plançon, 1981; Wang e Xu, 2006). As superfícies basais de diferentes tipos de camadas são geometricamente parecidas e consistem em folhas de oxigênio ou íons hidroxila em um arranjo quase hexagonal. Consequentemente, camadas com diferentes arranjos internos podem manter-se juntas e ainda articular bem as suas interfaces (Reynolds, 1980).

Segundo Reynolds (1980) e Yuan e Bish (2010), as camadas interestratificadas podem ser: a) aleatórias, neste caso não existe um padrão diferenciável na sequência de tipos de camadas; b) ordenadas, o que está de acordo com os esquemas de empilhamento periódico; c) parcialmente ordenadas, que está entre os dois casos extremos citados.

A variedade mais comum de ordenamento envolve uma alternância regular de dois tipos de camadas e para algumas estruturas existem nomes próprios. Espécies aleatoriamente interestratificadas são nomeadas de acordo com os tipos de camadas envolvidas; por isto, o tipo de camada mais abundante é designada primeiro, como ilita-esmectita (Nadeau et al., 1984; Ahn e Peacor, 1986; Eberl et al., 1987; Veblen et al., 1990), clorita-talco (Schreyer et al., 1982), esmectita-ilita (Reynolds, 1980; Veblen et al., 1990), clorita-esmectita (Hillier, 1993), clorita-serpentina (Bailey et al., 1995; Xu e Veblen, 1996), talco-pirofilita (Reynolds, 1980), biotita-vermiculita (Gruner, 1934; Reynolds, 1980), mica-clorita (Reynolds, 1980), mica-vermiculita (Reynolds, 1980), glauconita-esmectita (Reynolds, 1980), caulinita-esmectita (Reynolds, 1980), clorita-vermiculita (Reynolds, 1980) e clorita-biotita (Eroshchev-Shak, 1970; Xu et al., 1996). Para as espécies parcialmente ordenadas, ainda não existe consenso na literatura a respeito de suas denominações.

Ugarte e Monte (2005) realizaram a caracterização tecnológica de amostras de vermiculita de Santa Luzia (PB) e Sancrelândia (GO) e notaram que essas amostras eram

compostas de camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas (talco, hidrobiotita, biotita e flogopita). Os autores observaram que os minerais interestratificados causaram interferência no processo de expansão da vermiculita, após ser aquecida a 900°C por 5 minutos.

Carvalho (2017) buscou caracterizar sete amostras de minerais micáceos presentes em três complexos: Araxá, Catalão I e Tapira. Baseado nos modelos de comparação entre os difratogramas totais e observados fornecidos por Reynolds (1980) e Moore & Reynolds (1997), identificou algumas espécies de filossilicatos interestratificados. Das três amostras coletadas em Araxá, em uma amostra não foi possível comparar os dados das amostras com os valores dos filossilicatos interestratificados ou de camadas mistas fornecidos por Reynolds (1980) e Moore & Reynolds (1997), devido às raias de difração de raios X serem de baixas intensidades. Notou-se nas demais amostras a presença de filossilicatos interestratificados correspondentes a uma estrutura mista do tipo mica/vermiculita, com estratificação ordenada e composta por 50% de mica e 50% de vermiculita.

Nas três amostras coletadas em Catalão I, Carvalho (2017) cita que em apenas uma foi possível identificar os filossilicatos interestratificados baseados nos modelos de Reynolds (1980) e Moore & Reynolds (1997), pois nas outras duas amostras as raias de difração de raios X eram de baixa intensidade. Notou-se um fato interessante que, em uma mesma amostra, estão presentes dois filossilicatos interestratificados: um corresponde a uma estrutura mista do tipo mica/vermiculita, com estratificação ordenada e composta por 30% de mica e 70% de vermiculita e, o outro compõe-se também de uma estrutura mista do tipo mica/vermiculita, ordenada, mas constituída por 50% de mica e 50% de vermiculita.

Na amostra coletada em Tapira, identificou-se filossilicato interestratificado pela raia 12,84Å do difratograma de raios X. No entanto, as raias de difração de raios X desta amostra não se ajustam aos dados fornecidos por Reynolds e assim, não foi possível identificar a espécie do filossilicato interestratificado.

Neumann et al. (2011), identificaram a presença de uma interstratificação regular da flogopita com a vermiculita em uma amostra de vermiculita comercial da Mina Serrote Branco, Distrito de Santa Luzia, Paraíba. Trataram química e termicamente a amostra contendo os minerais interstratificados e vermiculitas, e assim, os transformaram na mica clássica flogopita. Ufer et al. (2012), desenvolveram softwares para calcular estas estruturas idealizadas análogas. Em ambos os casos, só após esta transformação (virtual ou real) dos minerais de camadas mistas e vermiculitas em silicatos regulares, é que se procedeu ao refino segundo Rietveld e à quantificação das fases minerais presentes.

Por não terem uma estrutura cristalina definida e, portanto, possuírem uma célula unitária variável, os filossilicatos interstratificados não podem ser diretamente submetidos ao refinamento segundo Rietveld. O mesmo impedimento ocorre para as vermiculitas. A razão é que este método sempre parte de uma estrutura cristalina conhecida padrão, que é comparada com a estrutura em estudo (Carvalho, 2017).

3.4 Óleos vegetais

Denomina-se como óleo vegetal, uma substância de origem vegetal, insolúvel em água e formada, essencialmente, por produtos da condensação entre glicerol (propanotriol) e ácidos graxos, chamados triglicerídios ou triacilgliceróis, além de outros constituintes como fosfatídios, álcoois, ácidos graxos livres, etc., em pequenas quantidades (Caires, 1992).

Os óleos vegetais são atualmente as mais importantes fontes alternativas de ácidos graxos em substituição ao tall oil (subproduto da indústria de papel) por apresentarem baixos custos e alta eficiência em temperatura ambiente (Sis e Chander, 2003; Dubinski, 2013; De Oliveira, 2019). Para serem utilizados como coletores, os óleos vegetais devem sofrer reação de saponificação para liberar os ácidos graxos das moléculas de triglicerídeos, quebrando as ligações éster e, em seguida neutralizando-as, produzindo sais solúveis de ácidos graxos (Brandão et al., 1994; Guimarães et al., 2005; De Oliveira et al., 2019).

Os termos óleo (líquido) e gordura (pastoso) são geralmente nomeados pela sua fonte biológica, mas cada óleo/gordura possui uma faixa de valores para parâmetros físicos, químicos e composicionais pelos quais podem ser reconhecidos. As propriedades físicas incluem densidade, medidas de fusão (se sólido), índice de refração e viscosidade. As propriedades químicas, por sua vez, incluem índice de iodo (medida do grau de insaturação), índice de saponificação (indicativa do comprimento médio das cadeias acíclicas), índice de acetila (medida dos grupos hidroxila livres), índice de acidez (um indicador da qualidade, medida de ácidos graxos livres), índice de peróxido (índice de qualidade, medida da deterioração oxidativa), etc. Os parâmetros de composição são: composição em ácidos graxos, composição em triacilgliceróis e componentes minoritários, como grupos ou compostos individuais (Gunstone, 2004; De Oliveira et al., 2019).

3.4.1 Óleo de patauá

A palmeira de patauá (*Oenocarpus bataua*), conhecida também como patauazeiro, é uma variedade vegetal presente em grandes áreas da floresta Amazônica no Brasil, Guiana Francesa e Peru. É uma palmeira que cresce tanto em área de terra firme como, também, nos ambientes mais úmidos da floresta, podendo alcançar até 25 metros de altura, além de possuir apenas um caule. Os frutos crescem em cachos a partir do oitavo ano, produz até três cachos por ano, que podem conter até 1.000 frutos, cada um pesando de 10 a 15 gramas (Morais, 2012).

A palmeira de patauá tem sido descrita como uma palmeira de uso promissor devido ao alto teor de óleo obtido de seus frutos. Tradicionalmente, para a extração do óleo de patauá, a polpa (mesocarpo), previamente separada da semente por maceração em água, é triturada e colocada em um recipiente com água para ferver até o óleo aparecer. Quando a extração do óleo é feita com uso de prensas mecânicas, a polpa deve ser previamente aquecida e seu rendimento tende a ser maior (Morais, 2012).

O óleo extraído do mesocarpo do patauá é visto como um líquido esverdeado, transparente, com pouco odor e gosto semelhante ao do óleo de oliva (*Olea europaea*)

(Morais, 2012). Tipicamente, o óleo de pataúá apresenta um perfil de ácidos graxos semelhante ao tall oil, isto é, com elevadas quantidades de ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido oleico (>40%) (Balick and Gershoff, 1981; Guimarães et al., 2005; Montúfar et al., 2010; De Oliveira, 2017).

Entre os vários coletores derivados de óleos vegetais, os coletores de óleo de pataúá representam uma alternativa potencial para a exploração sustentável de florestas naturais em áreas tropicais (Brandão et al., 1994; Al-Thyabat et al., 2012; De Oliveira, 2019).

3.5 Difratomia de raios X – DRX

A difratometria de raios X é um método que se aplica a substâncias cristalinas. Os cristais podem ser identificados por esse fenômeno, devido a funcionarem como rede de difração para os raios X.

Os raios X são difratados por um cristal quando os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiação em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções (interferência construtiva) e se cancelam em outras (interferência destrutiva). Observa-se difração em um ângulo quando as ondas estão em fase, têm a mesma direção de propagação e o mesmo comprimento de onda, ou seja, ocorre interferência construtiva (Russel, 1994).

Os primeiros observadores do fenômeno de difração de raios X foram von Laue e seus alunos em 1912, quando notaram que, ao incidir um feixe de raios X sobre um cristal, picos intensos de radiação eram observados para direções e comprimentos de ondas bem definidos. Em 1913, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg propuseram que para o fenômeno de difração ocorrer, o feixe difratado deve obedecer a Lei de Bragg:

(Equação 3.1)

$$n \lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

na qual n representa a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro consistente com o fato de que $\sin\theta$ não pode exceder à unidade, λ é o comprimento de onda dos raios incidentes difratados, d representa a distância interplanar para os planos cristalinos (Callister, 2007).

Existem dois métodos de difração de raios X: o método do pó que é o de uso mais amplo, utilizado em sistemas policristalinos e o método do monocristal que é aplicável à determinação de estrutura cristalina. Para esse último existem dois métodos, o método de Laue, em que o cristal é estacionário e o feixe de raios X não é filtrado e o método do cristal giratório, em que o cristal gira em torno de seus eixos. A escassez de cristais bem formados e a dificuldade de obtenção da orientação exata requerida pelos métodos de monocristais levaram ao desenvolvimento do método do pó (Formoso, 1984; Klein & Dutrow, 2012).

O método do pó é amplamente usado para a identificação mineral. Nesse método, a amostra analisada deve ser homogênea, devem ser obedecidos os pré-requisitos como orientação aleatória e número mínimo de cristalitos, deve ser moída até um pó fino, mas sem redução excessiva da granulometria para não diminuir sua cristalinidade (Brandão, 2016).

4. METODOLOGIA

4.1 Amostragem

As amostras de minerais puros (apatita, biotita e flogopita) investigadas no primeiro estudo foram adquiridas da empresa Luiz Menezes Comércio e Exportação de Minerais Ltda (Brasil) e o óleo vegetal utilizado foi obtido junto à empresa Amazon Oil Industry, localizada na cidade Levilândia – PA. Este óleo é extraído da polpa do fruto pelo processo de prensagem a frio e sem utilização de solventes. Já as amostras de minerais micáceos estudadas (estudo 2) foram obtidas nas empresas: Mosaic Fertilizantes, localizada em Araxá (MG) e na Yara Brasil Fertilizantes, localizada em Salitre (MG).

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização das amostras

4.2.1.1 Difractometria de raios X – DRX

A pureza das amostras apatita, biotita e flogopita (estudo 1), bem como as fases presentes nas amostras de minério fosfático Mosaic, Rocha Alterada e Mica base 1 (estudo 2) foram verificadas por meio da técnica de difração de raios X (DRX), método do pó. Foi utilizado o difratômetro de raios X PW1710 (Philips-PANalytical, U.K.), com detector pontual com cristal monocromador de grafita, tubo de cobre ($Z=29$), $\lambda K\alpha$ médio = 1,54184Å e $\lambda K\alpha_1 = 1,54056\text{Å}$. As condições instrumentais foram: alimentação elétrica de 50kV e 35mA, varredura de 3 a 90° em 2Θ , passo de 0,02° (2Θ) e tempo de contagem de 20 segundos.

O método de análise foi baseado na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando os padrões dos bancos de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD

(International Centre for Diffraction Data) e COD 2011 (Crystallography Open Database). O software PANalytical X'Pert HighScore versão 2011 foi usado para aquisição dos dados difratométricos e o software PANalytical X'Pert HighScore Plus versão 2014 foi empregado para interpretação destes dados.

Ao realizar as análises por DRX nas amostras de minério fosfático (estudo 2), observou-se que pode ocorrer desalinhamento no goniômetro do equipamento, deslocando as raias. Esse desalinhamento pode ocorrer até mesmo dependendo da maneira como a amostra é colocada e ajustada para ser analisada no equipamento. Devido a este problema potencial, usou-se a seguinte metodologia: utilizou-se como padrão, uma amostra mista de clorita, quartzo e biotita denominada como “linde” para observar se houve deslocamento das raias no decorrer das análises. Antes das amostras serem analisadas, esta amostra padrão foi submetida a análise semiquantitativa por difratometria de raios X (DRX), após isto, as amostras foram analisadas por DRX e novamente a amostra padrão foi submetida à DRX. Calculou-se através de fichas padrões do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e com o software X'PertHighScore versão 2011, as diferenças entre as raias principais ideais (ficha) e as raias reais observadas. Os cálculos foram feitos para as principais raias da clorita e da flogopita da seguinte forma: para a clorita usou-se a ficha do ICDD de número 83-1381, a qual apresenta a raia principal em $14,2497\text{Å}$ e para flogopita usou-se a ficha de número 85-2275, a qual apresenta a raia principal em $10,3800\text{Å}$. Calculou-se a diferença entre a raia principal da ficha do ICDD e o valor respectivo encontrado em cada padrão analisado. Na Tabela 4.1, observam-se estas diferenças. Após a determinação dos deltas, calculou-se o valor médio encontrado entre os padrões analisados antes e depois das amostras e assim, encontrou-se o valor médio dos deslocamentos para cada secção. Com o valor médio encontrado, calculou-se a posição correta das raias das três amostras estudadas.

Tabela 4.1: Cálculo dos deltas entre as fichas flogopita, clorita e o padrão linde

Padrão	Ficha ICDD	1^a.raia Å	2^a.raia Å	Δ clorita-linde I	Δ clorita-linde II	Média
				Δ flogopita-linde I	Δ flogopita-linde II	
Linde I*	-	13,96896	9,95825	-	-	-
Linde II*	-	13,99352	9,95466	-	-	-
Clorita	83-1381	14,24970	-	0,28074	0,25618	0,268460
Flogopita	85-2275	-	10,3800	0,42175	0,42534	0,423545

* Linde I: padrão analisado antes; Linde II: padrão analisado depois das análises principais.

Para o estudo dos filossilicatos presentes no minério fosfático, seguiu-se também o seguinte roteiro de análises:

- espectro ampliado das amostras, na faixa onde pode se observar no difratograma as principais raias dos minerais micáceos e dos filossilicatos, começando com 2θ em 3° e terminando com 2θ em 14° ;
- as amostras foram cobertas com etilenoglicol e após duas horas, prepararam-se as lâminas. Após a secagem do material por 24 horas, foram obtidos os espectros de difração de raios X no intervalo de 2θ entre 3° e 14° ;

4.2.1.2 Análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X

Para análise química das amostras de minerais puro (estudo 1) e das amostras de minério fosfático (estudo 2), foi necessário cominuir as amostras em gral de ágata até uma granulometria inferior a $38\mu\text{m}$. As análises foram realizadas por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS), utilizando 2g de cada amostra preparadas pela técnica de fusão com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em máquina de fusão da Claisse.

O equipamento utilizado foi o espectrômetro PW 2404 (Philips-PANalytical, U.K.), com tubo de anodo de ródio. As análises foram realizadas na empresa FRX Service - Centro de Caracterização de Minerais e Materiais.

4.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura, microanalisadores por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

As análises morfológicas das amostras foram feitas em duas etapas, porém a preparação de todas as amostras foi feita igualmente por partículas soltas sobre uma fita condutora de carbono.

Na primeira etapa, as amostras de minerais puros (estudo 1) foram examinadas e as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo INSPECT S50, acoplado ao espectrômetro dispersivo em energia de raios X (EDS) marca EDAX-GENESIS, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Na segunda etapa, as amostras de minério fosfático (estudo 2) foram examinadas e as imagens obtidas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca FEI, modelo Quanta 200 FEG (field-emission gun). As análises químicas de microrregiões foram realizadas com espectrômetro de raios-x por dispersão de energia (EDS) marca Bruker, software Esprit.

A composição química de partículas de microestruturas distintas foi analisada semiquantitativamente desta maneira. Esta técnica não analisa de forma semiquantitativa elementos leves tais como nitrogênio (N), carbono (C) e boro (B). Os elementos de número atômico ≥ 8 , oxigênio (O) foram analisados nos modos qualitativo e semiquantitativo. Os resultados foram obtidos pela normalização do espectro de contagens de raios X versus energia.

4.2.1.4 Potencial Zeta

Foram realizadas medidas de mobilidade eletroforética nas amostras apatita, biotita e flogopita pertencentes ao estudo 1. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de

Fenômenos das Interfaces, pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Investigou-se por meio de determinações de potencial zeta as propriedades eletrocinéticas dos minerais no equipamento ZM3-D-G (Zeta Meter, U.S.A), pela técnica de eletroforese. Aproximadamente 10mg de cada amostra mineral foram diluídos em 100mL de solução de KNO_3 1×10^{-3} (eletrólito de suporte), resultando em suspensões que foram submetidas à sedimentação em proveta em tempo determinado pela equação de Stokes de modo a apenas partículas menores que $2\mu\text{m}$ fiquem suspensas. A fração sobrenadante foi retirada e o pH ajustado para as determinações de potencial zeta.

4.2.1.5 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas são realizadas em um instrumento chamado termobalança, no qual perdas (mais raramente ganhos) em massa da amostra são registradas e plotadas em função da temperatura, de acordo com um programa de tratamento térmico pré-estabelecido. Todas estas análises foram realizadas no CDTN, Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

As análises foram feitas até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de N_2 de $20\text{ mL}/\text{min}$ em cadinho de alumina; o equipamento utilizado foi o DTG-60H da Shimadzu.

4.2.2 Caracterização do óleo vegetal

Utilizou-se o óleo vegetal de patauá no estudo 1, com objetivo de abordar a aplicação do coletor do óleo de patauá na flotação seletiva de apatita em sistemas com biotita e flogopita como minerais de ganga.

O perfil de ácidos graxos do óleo vegetal de patauá foi obtido por cromatografia gasosa (CG) dos metil-ésteres de ácidos graxos. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados FAME C14-C22 (Supelco cat n°18917). A análise foi conduzida em cromatógrafo a gás HP7820A (Agilent U.S.A.), equipado com detector por ionização de chamas e o programa de aquisição de dados EZChrom Elite Compact (Agilent). Utilizou-se uma coluna BP20 15mx0,22mmx0,20µm (SGE) e hidrogênio como gás de arraste (3,0mL.min⁻¹). O gradiente de temperatura empregado foi 100°C, 0min; e 7°C.min⁻¹ até 220°C. As temperaturas do injetor (split de 1/50) e do detector foram 250°C e 260°C, respectivamente. O cromatógrafo utilizado pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

O índice de iodo é expresso como o número de gramas de iodo que reagem com 100g de amostra, quando o iodo se fixa nas ligações duplas dos ácidos graxos. A determinação direta do índice de iodo foi realizada conforme a norma ASTM D5554-15 do Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils pelo método direto ou método de Wijs. O procedimento consistiu em pesar cerca de 0,3g de óleo em um Erlenmeyer, quantidade indicada para valores aproximados de índice de iodo de 80 e utilização de solução iodo-cloro em 150% de excesso. Logo após, adicionou-se 20mL de ciclohexano à amostra para promover sua dissolução e 25mL de solução iodocloro que foram homogeneizados. O frasco foi selado com papel alumínio e colocado ao abrigo de luz por 1 hora. Depois do período de espera, foram adicionados 20mL de solução de KI (15% m/v) e 100mL de água destilada, seguidos de homogeneização. A titulação foi feita com solução padronizada de tiosulfato de sódio (0,1N), até que a cor amarela tivesse desaparecido. Então, foram adicionados 2mL de solução de amido e continuou-se com a titulação até que a cor azul desaparecesse. Utilizou-se a equação 4.1 para determinação do índice de iodo pelo método direto.

(Equação 4.1)

$$IV = \frac{(\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{\text{branco}} - \text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{\text{amostra}}) \times \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{\text{normalidade}} \times 12,69}{\text{massa da amostra (g)}}$$

Obteve-se também o índice de iodo pelo método indireto (equação 4.2) baseado no perfil de ácidos graxos.

(Equação 4.2)

$$IV = (\%C16: 1 \times 0,950) + (\%C18: 1 \times 0,860) + (\%C18: 2 \times 1,732) \\ + (C18: 3 \times 2,616) + (\%C20: 1 \times 0,785) + (\%C22: 1 \times 0,723)$$

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma determinada quantidade de lipídeo, sendo aplicável a qualquer óleo ou gordura. A determinação do índice de saponificação foi realizada conforme a norma ASTM D5558-95 do Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils pelo método direto.

A análise foi realizada da seguinte forma: titulou-se o produto da saponificação do óleo com solução padronizada de HCl. Para que a titulação ocorresse, pesou-se cerca de 4g de óleo em um balão de três bocas e adicionou-se 50mL de solução alcoólica de KOH (4% m/v). Este material foi submetido a aquecimento (75°C), sob refluxo, por 1 hora. Após o tempo de reação, com o intuito de deixar o produto da saponificação esfriar, aguardou-se 15 minutos para desconectar o condensador e imediatamente adicionou-se 1mL de fenolftaleína. A titulação foi realizada até que a coloração rosa desaparecesse. A equação 4.3 foi utilizada para o cálculo do índice de saponificação.

(Equação 4.3)

$$SV = \frac{(\text{mL } HCl_{branco} - \text{mL } HCl_{amostra}) \times HCl_{normalidade} \times 56,1}{\text{massa da amostra (g)}}$$

Obteve-se também o índice de saponificação pelo método indireto (equação 4.4) baseado no perfil de ácidos graxos.

(Equação 4.4)

$$SV = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{(MM \times 3) + 92,09 - (3 \times 18)}$$

O índice de acidez de um lipídeo é definido como a quantidade de hidróxido de sódio (em mg) necessária para a neutralização de um grama de amostra. A determinação do índice de acidez foi feita de acordo com a norma ASTM D5555-95 do Standard Method for Determination of Free Fatty Acids Contained in Animal, Marine, and Vegetable Fats and Oils Used in Fat Liquors and Stuffing Compounds.

Para a análise pesou em um Erlenmeyer, $7,0 \pm 0,5$ g de óleo, que é a quantidade indicada para índices de acidez esperados na faixa entre 1,0 e 30,0%. Depois, foi adicionado à amostra 75mL de etanol neutralizado titulado com solução de NaOH (0,25N) na presença de fenolftaleína e aquecido até 60-65°C. Adicionou-se 2mL de fenolftaleína, prosseguindo para a titulação. A titulação foi realizada até a obtenção da mesma coloração apresentada pelo etanol neutralizado anteriormente à adição da amostra. Determinou-se o índice de acidez através da equação 4.5.

(Equação 4.5)

$$AV (\%) = \frac{\text{ml de NaOH} \times \text{NaOH}_{\text{normalidade}} \times 28,2}{\text{massa da amostra (g)}}$$

4.2.3 Obtenção e caracterização do reagente coletor

4.2.3.1 Saponificação

Empregou-se nesse estudo, um método de saponificação a quente, com temperatura de, aproximadamente, 75°C e utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio em etanol anidro e refluxo. A metodologia consistiu na reação de aproximadamente 4g do óleo com 100mL de solução alcoólica de NaOH 2,0%(m/v) em um balão que foi submetido ao aquecimento em chapa aquecedora e refluxo com condensador. Reagiu-se por uma hora.

No final do processo, o reagente em pó foi obtido por filtração do produto da saponificação, em papel filtro Quanta® de abertura de 25µm com etanol anidro e em seguida, procedeu-se uma secagem em estufa à aproximadamente 80°C por 18 horas.

Utilizou-se a técnica de espectrometria no infravermelho para examinar a eficiência da conversão do óleo em reagente coletor (sal de ácido graxo). Alcançou-se espectros do óleo vegetal e dos produtos da saponificação (sólido e líquido), que foram em seguida comparados. O reagente em pó também foi caracterizado com objetivo de verificar a evaporação da fase líquida e qualquer alteração na composição química do reagente coletor. Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro ALPHA (Bruker, U.S.A) modo ATR, com 24scans na faixa entre 4000-400cm⁻¹, e resolução 4cm⁻¹.

4.2.4 Estudos fundamentais

4.2.4.1 Espectrometria no infravermelho (EIV)

As análises de espectrometria no infravermelho (EIV) das amostras referentes aos estudos 1 e 2 foram executadas em um espectrômetro FTIR ALPHA (Bruker, U.S.A) modo ATR, usando prisma de diamante, com 24 scans na faixa entre 4000-400cm⁻¹, e resolução 4cm⁻¹, pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

As amostras minerais apatita, biotita e flogopita (estudo 1) foram cominuídas em gral de ágata até granulometria abaixo de 38 µm e foram analisadas tanto puras, quanto condicionadas com o coletor. Para os espectros com o reagente, 10mg das amostras foram submetidas à agitação com 50mL de solução do coletor em concentração 30mg.L⁻¹, pH ajustado, durante 30min. Posteriormente, os materiais foram lavados gentilmente com água purificada por osmose reversa e filtrados em filtro Millipore com poros de 0,05µm. Todos os materiais foram colocados em dessecador por 12 horas antes das análises.

Quando se trata de espécies mineralógicas, a EIV pode ser uma técnica fundamental, fornecendo a “impressão digital” dos minerais e geralmente é utilizada como técnica complementar a outros métodos analíticos. O espectro de infravermelho de um mineral, que é uma propriedade característica do mesmo, fornece informação básica sobre as ligações interatômicas e também sobre a estrutura do cristal. A EIV permite, em certos casos, melhores identificações de minerais de baixa cristalinidade, com altos índices de substituição no retículo ou materiais amorfos (Chula, 2004).

A identificação de um mineral através de um espectro IV é feita comparando-se um espectro de uma amostra padrão (geralmente obtidos por fontes de referência existentes para espectros de IV, obtidas na literatura ou através de fontes comerciais) com o espectro da amostra a ser identificada. Se, por exemplo, a amostra apresentar mais de uma fase mineral, a identificação de cada componente individual, pelo espectro IV, depende da disponibilidade de espectros de referência para cada componente (Brandão et al., 1990).

4.2.4.2 Microflotação

A microflotação compreende a flotação com pequenas alíquotas amostrais purificadas, onde utiliza-se equipamento específico e delicado. É um método rápido e de baixo custo. Os ensaios permitem o estudo do mecanismo de interação entre reagentes e as superfícies minerais e o levantamento das melhores condições físico-químicas da suspensão ou polpa, pH entre outras (Costa, 2009).

Os testes de microflotação foram realizados somente nas amostras do estudo 1. A flotabilidade das amostras minerais apatita, biotita e flogopita condicionadas com o coletor foi investigada por testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado com extensor de altura. Em cada teste, 0,5g da amostra foi condicionada por 4min em 40mL de solução concentrada 1×10^{-3} KNO₃ (eletrólito de suporte) em pH ajustado. O tubo era, então, completado com água purificada por osmose reversa no pH do teste até atingir o volume desejado (310mL), correspondente à concentração final desejada. A flotação dos minerais foi realizada por 1min, com vazão de nitrogênio de $40 \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

5. RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA DE ESTUDOS

5.1 Introdução

Os resultados apresentados e discutidos nesta etapa referem-se aos estudos das amostras de minerais puros apatita, biotita e flogopita adquiridas na empresa Luiz Menezes Comércio e Exportação de Minerais Ltda (Brasil). Buscou-se testar a aplicação do coletor do óleo de patauá na flotação seletiva de apatita em sistemas com biotita e flogopita como minerais de ganga. Os resultados foram obtidos através de técnicas instrumentais de caracterização e estudos fundamentais como: difração de raios X, análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial zeta, espectrometria de infravermelho e microflotação.

5.2 Caracterização

5.2.1 Difractometria de raios X

As amostras identificadas como apatita, biotita e flogopita não apresentaram fases amorfas; essa observação foi possível devido à ausência do domo de amorfização nos difratogramas. Os difratogramas indexados destas amostras são mostrados nas Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c, respectivamente.

As fichas padrões de DRX do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD (International Centre for Diffraction Data) e o software PANalytical X'Pert HighScore versão 2011, confirmaram a pureza das amostras apatita, biotita e flogopita (Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c).

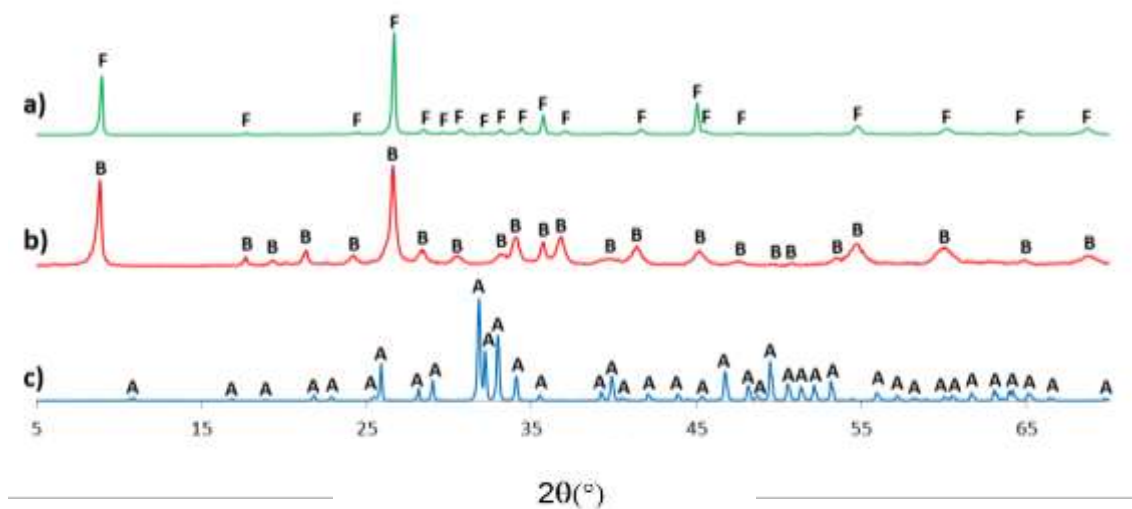


Figura 5.1: Difratogramas de raios X das amostras: a) flogopita, b) biotita e c) apatita (λ $K\alpha_1$ Cu = 1,54060Å).

5.2.2 Análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X

A composição química das amostras de apatita, biotita e flogopita em termos de óxidos equivalentes, são apresentadas na Tabela 5.1. A partir dos valores obtidos, percebe-se que a amostra apatita é composta predominantemente por óxido de cálcio e fosfato, com quantidades menores de dióxido de silício e flúor. Nota-se a presença de alto teor de óxido de ferro na amostra biotita e predominância de óxido de magnésio e dióxido de silício na amostra flogopita. Nota-se também que os minerais micáceos apresentaram a porcentagem de óxido de potássio acima de 6%, o que os caracteriza.

Os resultados das análises por DRX (Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c) são consistentes com a composição química fornecida pelas análises químicas quantitativas por FRX (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Composição química das amostras apatita, biotita e flogopita - 212 μ m + 45 μ m purificada.

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	F
Apatita	0,32	53,97	<0,01	0,19	<0,01	0,16	0,05	<0,10	39,92	1,16	<0,01	-	2,83
Biotita	11,75	0,13	<0,01	43,59	7,76	0,49	0,35	<0,10	0,03	30,20	3,41	0,01	-
Flogopita	13,60	2,14	<0,01	6,65	10,10	21,74	0,08	0,39	0,59	36,40	2,48	0,03	-

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo das 3 amostras puras, identificadas como apatita, biotita e flogopita, por microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo principal identificar a morfologia das partículas e a composição química.

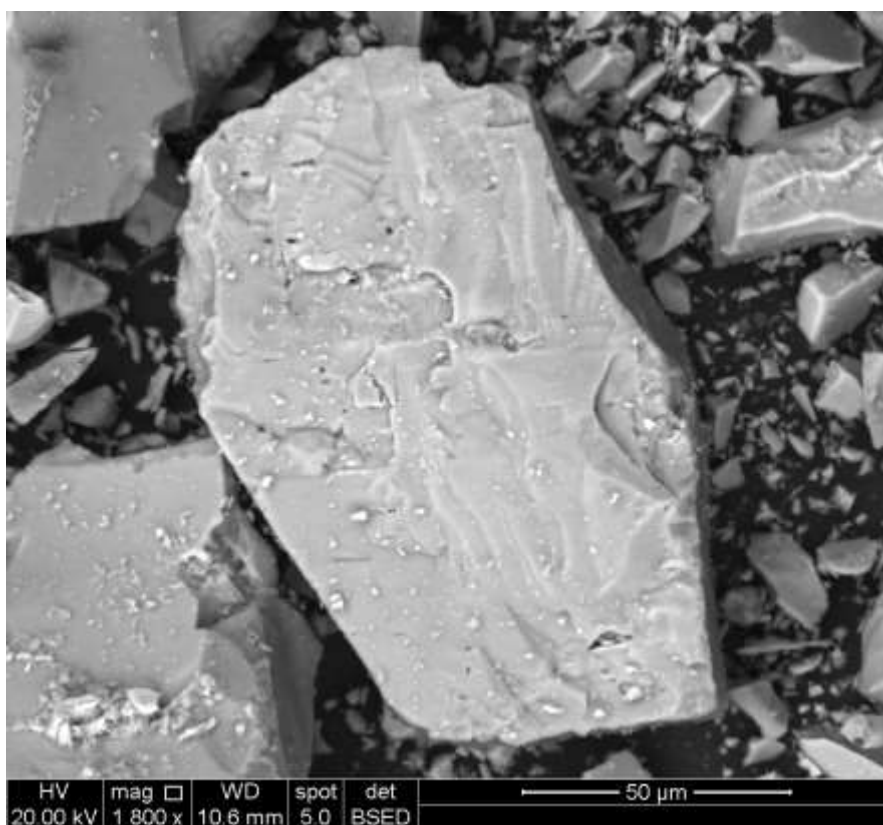


Figura 5.2: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra apatita

A Figura 5.2, mostra uma partícula central de hábito prismático. Após observação da morfologia e comparação com dados fornecidos através da análise química por FRX, pode se caracterizar como apatita.

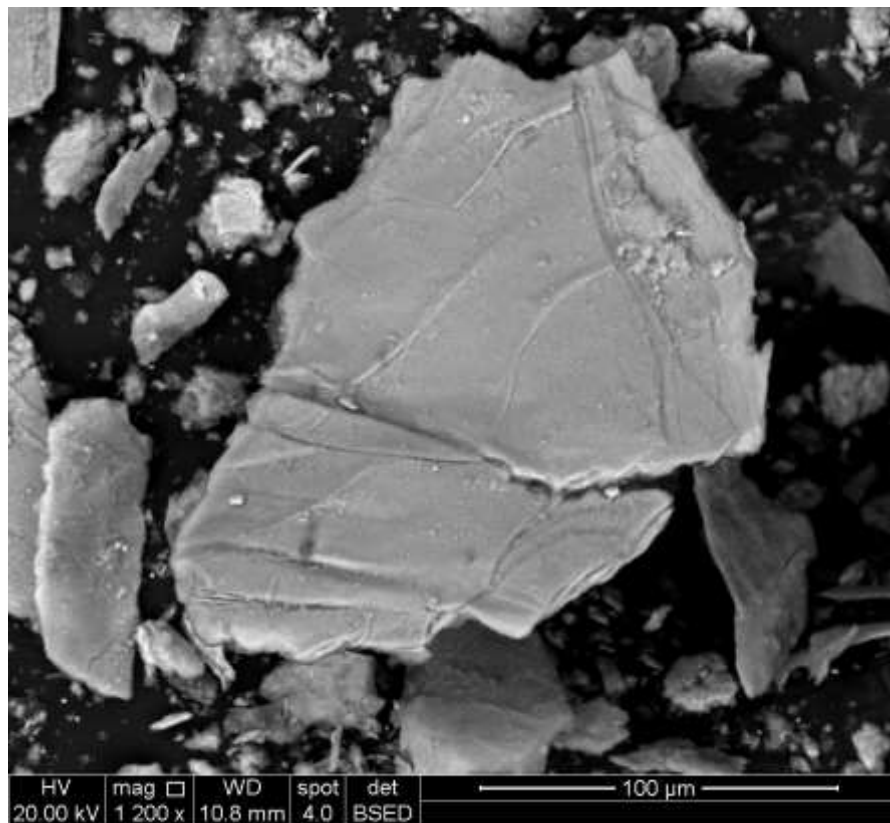


Figura 5.3: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra biotita.

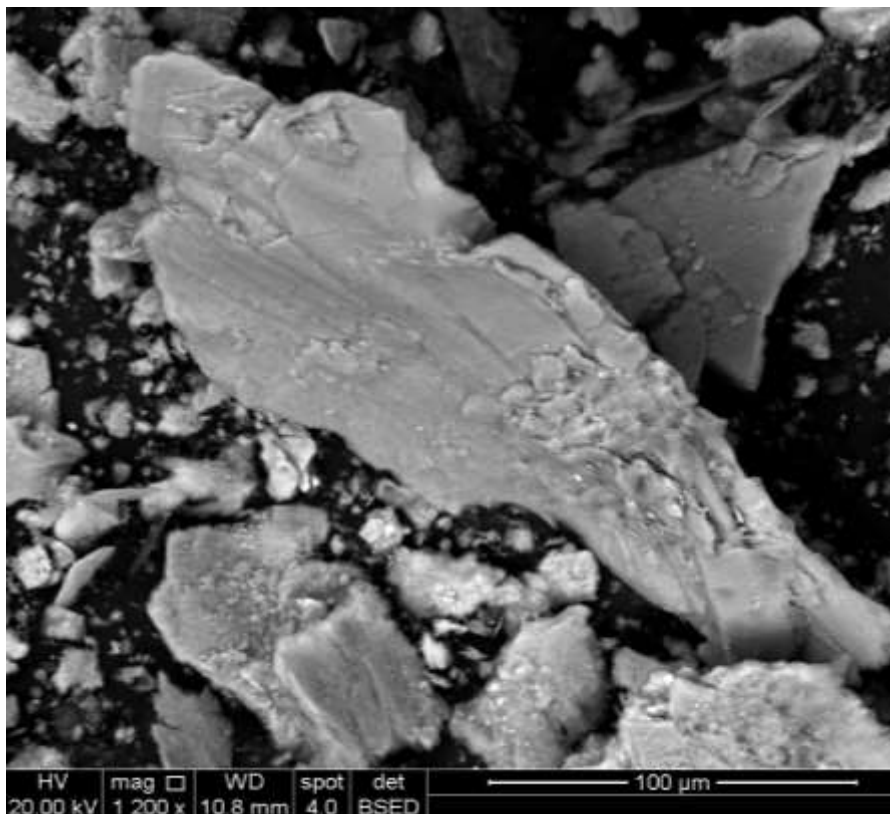


Figura 5.4: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra biotita.

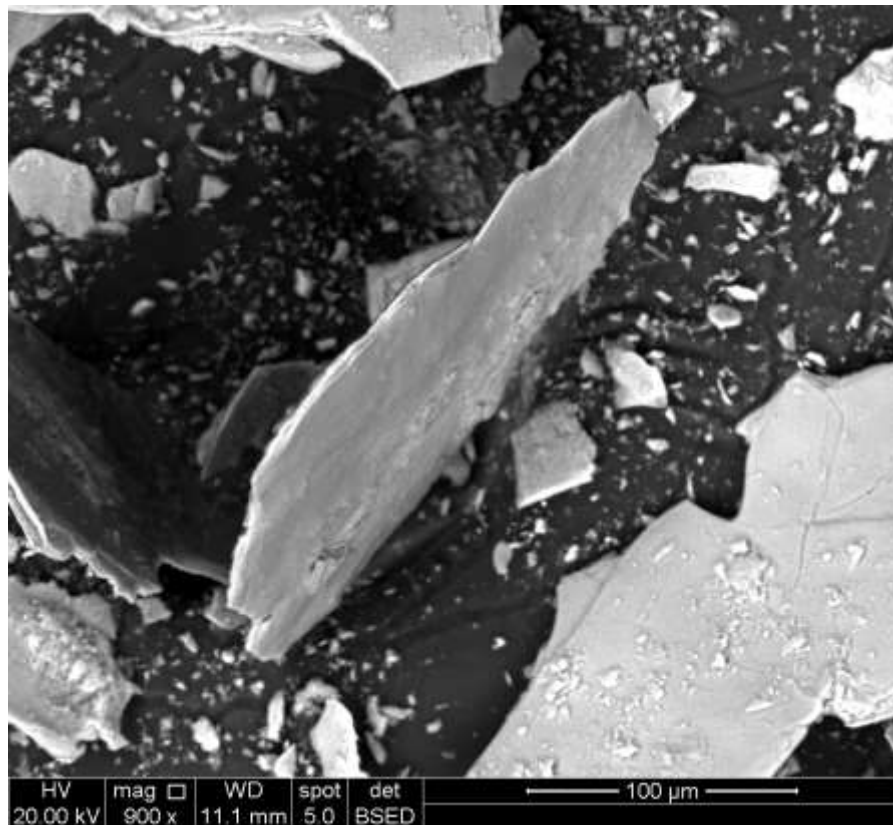


Figura 5.5: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra flogopita

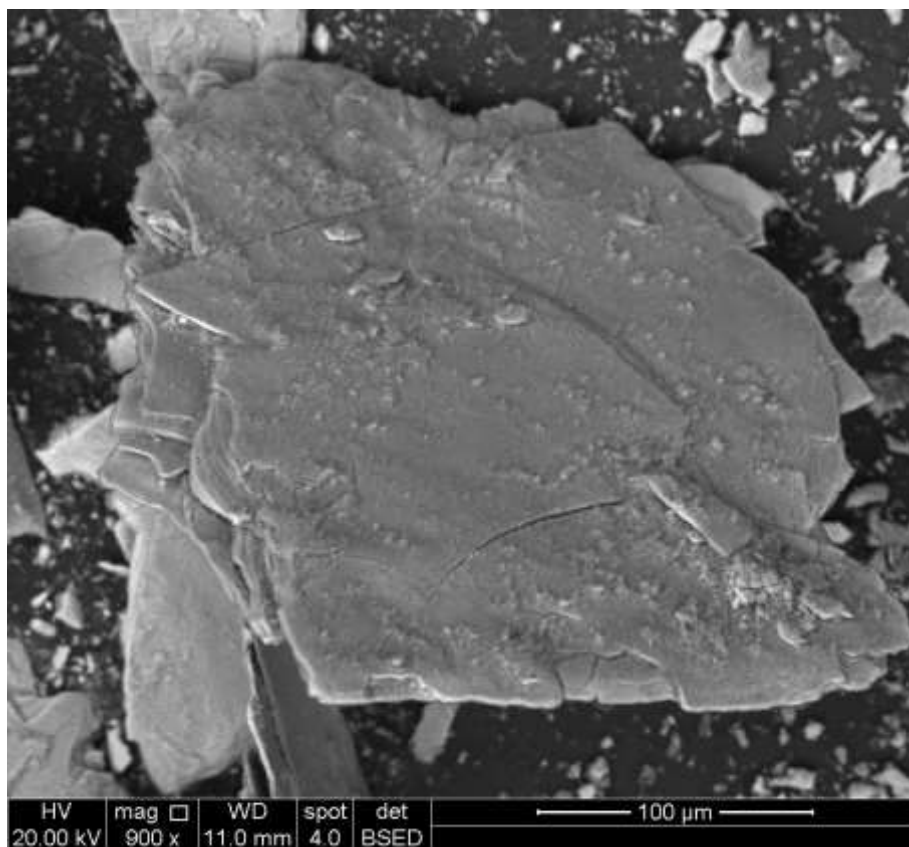


Figura 5.6: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra flogopita

As Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 mostram partículas dos minerais micáceos biotita e flogopita, em todas essas figuras é possível observar partículas com hábito lamelar e exfoliações em placas finas.

5.2.4 Potencial Zeta

A Figura 5.7 apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH dos minerais apatita, biotita e flogopita. Observa-se que na maioria das condições investigadas o potencial zeta em função do pH foram negativos (Figura 5.7). O ponto isoelétrico das amostras de flogopita e biotita ocorre em pH 2,1 e 3, respectivamente, conforme observado em estudos prévios (Stenstrom, 1989; Wang e Heiskanen, 1992; Rath e Subramanian, 1997; Filippov et., 2012; Bray et al., 2014).

O pH_{iep} encontrado para a apatita foi 2, ocorrendo dentro da ampla faixa de pH descrita para diferentes amostras de apatita (Hu e Xu, 2003; Filippov et., 2012; Merma, 2013; Owens et al., 2019). O papel do eletrólito de suporte nas medições de potencial zeta é fornecer íons e contra-íons suficientes para dupla camada difusa e não deve interferir nos valores de pH_{iep} obtidos. Se um eletrólito de suporte tem tal efeito, este deve ser considerado como íon determinante do potencial e ser substituído (Fuerstenau e Pradip, 2005). A Tabela 5.2 compara os valores de pH_{iep} encontrados para os minerais desse estudo e alguns valores de pH_{iep} de referência encontrados na literatura.

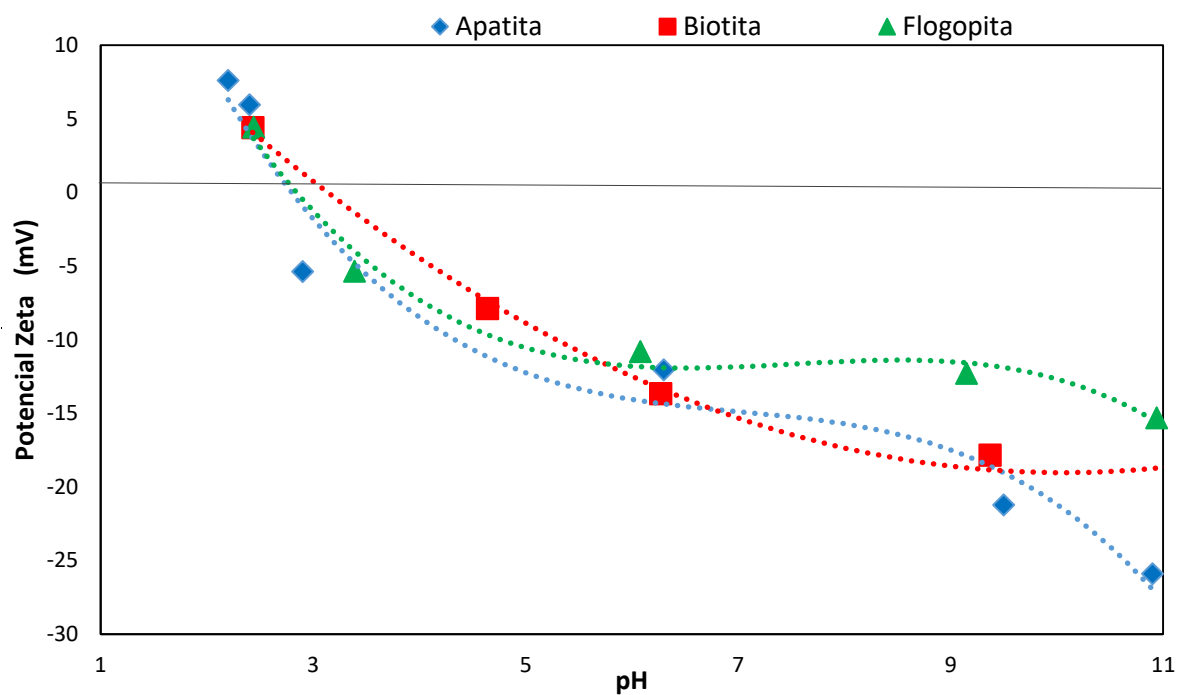


Figura 5.7: Curvas dos potenciais zeta determinados para os minerais apatita, biotita e flogopita.

Tabela 5.2: Valores de pH encontrados para apatita, biotita e flogopita

Mineral	Ocorrência	Referências
Apatita	2	3 (Hu e Xu, 2003)
		1-2 (Filippov et al., 2012)
		< 2,5 (Merma et al., 2013)
		2 (Filippova et al., 2014)
Biotita	3	< 4 (Stenstrom, 1989)
		2,6 (Rath e Subramanian, 1997)
		2 (Filippov et al., 2012)
Flogopita	2,1	3 (Bray et al., 2014)
		2,1 (Wang e Heiskanen, 1992)

5.3 Caracterização do óleo vegetal

5.3.1 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos obtido para a amostra de óleo de patauá é apresentado na Tabela 5.3. Os valores das quantidades de ácidos graxos mostram que a amostra em estudo, apresenta um perfil de ácidos graxos que, predominantemente, corresponde aos níveis de ácidos graxos estabelecidos pela empresa fornecedora. O perfil da amostra é aquele característico da variedade do óleo vegetal (Firestone, 2013), com forte predominância de ácido oleico.

Tabela 5.3: Perfil em ácidos graxos do óleo de patauá (%)

Ácido graxo	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
	0,7	0,5	12,4	0,9	4,5	73,0	7,1	0,4	0,3
AOCS*			9,0		6,0	81,0	4,0		

(*Firestone, 2013)

5.3.2 Propriedades químicas do óleo - índice de iodo, índice de saponificação e índice de acidez

A Tabela 5.4 apresenta os valores obtidos para os parâmetros químicos do óleo de patauá estudado e os mesmos parâmetros para um óleo de referência (AOCS).

Tabela 5.4: Parâmetros químicos do óleo de patauá

Parâmetros químicos	Método direto	Método indireto	Amazon Oil	AOCS*
Índice de iodo ($\text{g I}_2 \text{g}^{-1}$)	$78,4 \pm 2,7$	77,0	75-78	75 -80
Índice de saponificação (mg KOH.g^{-1})	$200,3 \pm 2,8$	193,3	192 – 209	190 – 196
Índice de acidez (mg KOH.g^{-1})	$28,3 \pm 0,4$		< 20,0	

(*Firestone, 2013)

Os índices de iodo e saponificação são, respectivamente, indicativos do grau de insaturação e do tamanho relativo das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos presentes em uma amostra de óleo e/ou gordura (De Oliveira, 2017). Os valores obtidos analiticamente para esses índices correspondem à composição em ácidos graxos do óleo em estudo, o que é comprovado pelos valores teóricos, encontrados a partir dessa composição.

O índice de iodo e o índice de saponificação (Tabela 5.4) estão de acordo com as especificações do óleo, refletindo a composição em ácidos graxos da amostra. As pequenas variações observadas são típicas de materiais de origem biológica e são consequência de variações naturais de fatores como localidade, temperatura, umidade, entre outros, durante o desenvolvimento dos frutos.

O índice de acidez é um parâmetro que indica a quantidade de ácidos graxos na forma livre presentes no óleo e um alto valor é desejável para sua utilização na obtenção de coletores para sistemas de flotação. A presença inicial de ácidos graxos livres no sistema de saponificação favorece a formação inicial de sais de ácidos graxos que atuam como catalizadores na reação (Poulenat, 2003; Woollatt, 1985), de tal modo que o valor mais elevado observado na amostra (Tabela 5.4) em relação ao especificado é considerado vantajoso.

5.4 Obtenção e caracterização do reagente coletor

5.4.1 Grau de saponificação

Os espectros relativos ao óleo vegetal e do produto da reação de saponificação (coletor) são apresentados na Figura 5.8, com ênfase nas bandas associadas ao grupo carboxilato. É possível observar o desaparecimento das bandas do grupo em 1744 e 1711cm^{-1} (curva a), típicas dos triglicerídeos e ácidos graxos livres, respectivamente e o surgimento de uma banda em 1558cm^{-1} (curva b), característica dos sais sódicos de ácidos graxos (Mirghani et al., 2002; Schulz e Baranska, 2007). Essa substituição indica a grande extensão da reação de saponificação, que ocorreu de forma completa ou quase completa.

As outras bandas presentes no espectro são relativas às cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos do óleo e do coletor.

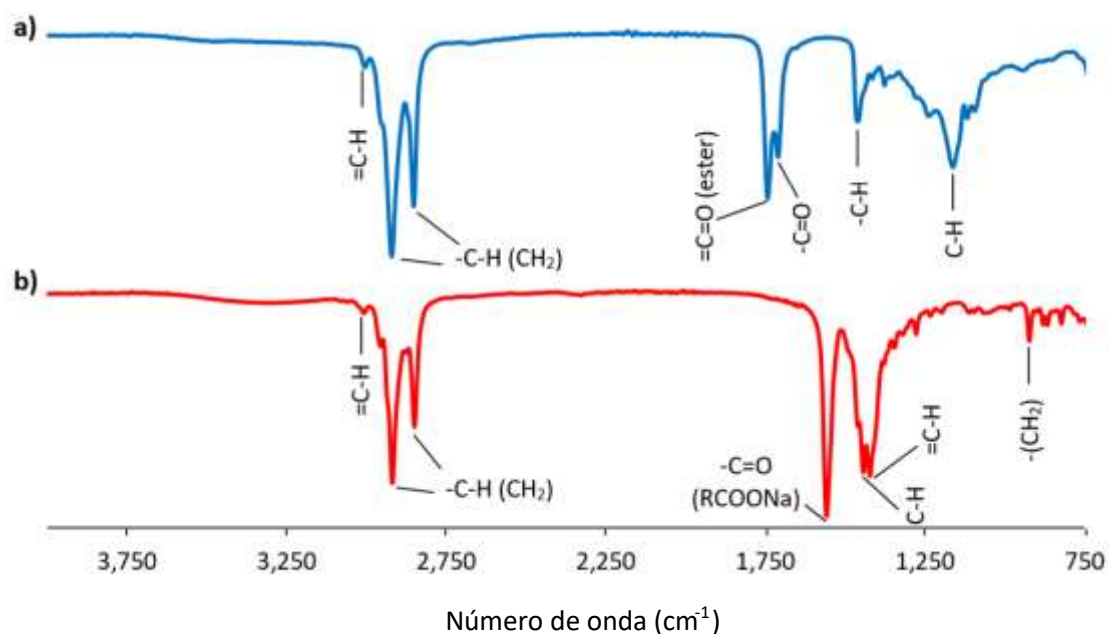


Figura 5.8: Espectros de infravermelho obtidos para: a) óleo de pataúá e b) coletor

5.5 Estudos fundamentais

5.5.1 Microflotação

5.5.1.1 Variação da concentração de coletor

A Figura 5.9 apresenta a variação na recuperação dos minerais apatita, biotita e flogopita em função da concentração de reagente coletor. Observa-se que o reagente mostrou-se eficiente na recuperação de apatita.

Com relação à concentração do coletor, foi observada grande seletividade com baixa concentração de POC (2 mg.L^{-1}) e pode ser até aprimorado em concentrações mais altas sem efeitos prejudiciais sobre a flotabilidade dos minerais micáceos. Enquanto a

recuperação máxima da apatita resultou em aproximadamente de 98% apatita, a flogopita e a biotita apresentaram recuperação respectivamente de no máximo 15 e 13%.

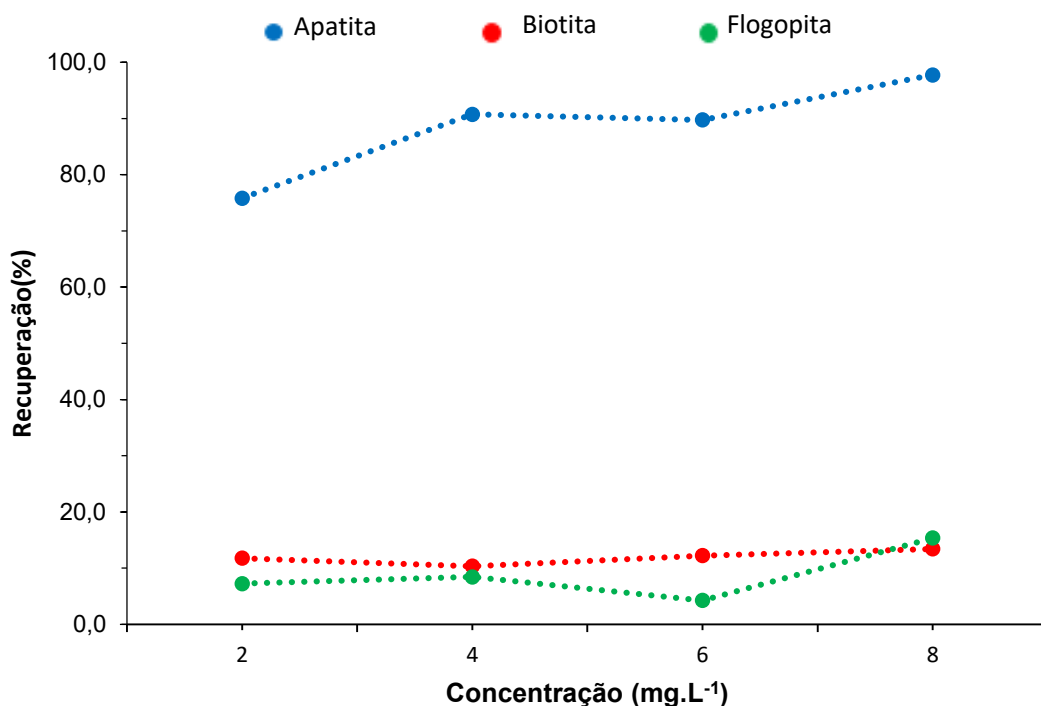


Figura 5.9: Recuperação dos minerais em função da concentração do coletor

5.5.1.2 Variação do pH

As recuperações obtidas para a apatita, biotita e flogopita nos testes de microflotação, em função do pH são apresentados na figura 5.10. O pH teve efeito pequeno na janela de seletividade entre a apatita e as micas, sendo os valores máximos em pH 9, diminuindo em pH neutro e mais alcalino em pH 11 a melhor e a pior condições, respectivamente.

Como todos os minerais apresentaram valores de potencial zeta negativos ao longo de toda faixa de pH estudada, mecanismos de caráter químico provavelmente são responsáveis pela adsorção do coletor nas amostras minerais, a formação do sal insolúvel de carboxilato de cálcio na interface mineral-solução é o mecanismo responsável pela adsorção de coletores de ácidos graxos em sistemas de flotação de minerais portadores de

cálcio e, portanto, da apatita (Vučinić et al., 2010). Como consequência da especiação do reagente, que possui pKa (constante de dissociação iônica de um ácido) em torno de 4 (Joseph-Soly et al., 2015), à medida que o pH aumenta mais espécies ionizadas ficam disponíveis para a interação com os íons cálcio em superfície e em solução, formando mais carboxilatos (e dicarboxilatos) de cálcio, aumentando a recuperação de apatita.

Em pH aproximadamente 9, além das espécies iônicas, há também os complexos iono-moleculares, que auxiliam na diminuição da repulsão entre os grupos polares das moleculares de coletores e reforçam a hidrofobicidade da superfície partícula adsorvente. Em valores de pH mais alcalinos, contudo, ocorrem também as espécies diméricas que, mesmo que resultem em maior densidade de adsorção do reagente, ao expor grupos polares para a solução, podem ocasionar a diminuição do nível de hidrofobicidade das partículas minerais (Ackerman et al., 1987; Jung et al., 1987; Vučinić et al., 2010; Cao et al., 2015). Sob esta condição, também é provável que a competição entre grupos hidroxila e íons oleato na superfície do mineral aumente, resultando em íons carboxilato como micelas em solução, em vez de carboxilatos de metal, que podem diminuir a recuperação mineral (Quast, 2016, 2012; Joseph-Soly et al., 2015; Da Silva e Waters, 2018).

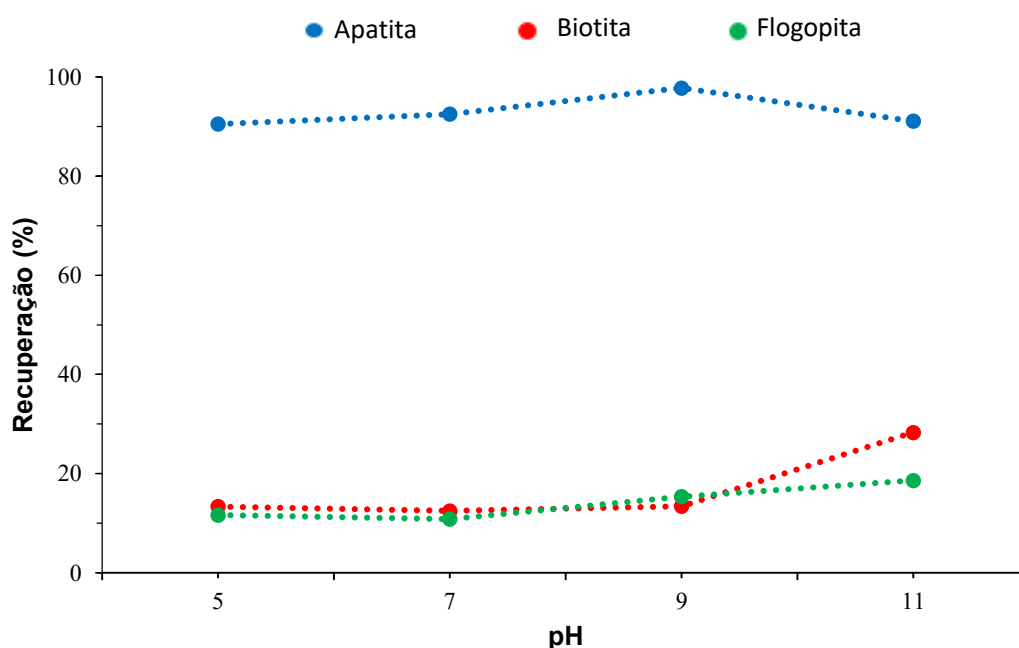


Figura 5.10: Gráfico da recuperação dos minerais em função pH

Com relação aos minerais micáceos a baixa recuperação pode decorrer da baixa densidade de adsorção do coletor nos sítios de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} , pelos quais o reagente tem grande afinidade química. Pela estrutura da flogopita e da biotita, os átomos de Mg ocorrem localizados nas camadas octaédricas (McKeown et al., 1999), dentro da cela unitária, de tal modo que estariam indisponíveis para a interação com os grupos polares do coletor. Já o cálcio, entre outros elementos, pode ocorrer como cátion intercamada, coordenado às folhas tetraédricas e em substituição aos íons K^+ (Klein and Dutrow, 2012). A sua posição nas superfícies de clivagem favorece a sua interação com o reagente e, embora em quantidade pouco significativa, possivelmente possibilitou a adsorção do surfatante e promoveu a baixa recuperação de ambos minerais.

5.5.2 Espectrometria no infravermelho (EIV)

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam os espectros das amostras minerais apatita, biotita e flogopita respectivamente. Enfatizou-se a região entre 2000 e 400cm^{-1} . As bandas típicas dos minerais puros são apresentadas nas curvas 5.11a, 5.12a e 5.13a (Balan et al., 2011; Berzina-Cimdina e Borodajenko, 2012; Farmer, 1974; Fleet, 2009; Zendah et al., 2012; van der Marel e Beutelspacher, 1976; Bassett, 1960). Na região de 3100 e 2800cm^{-1} , picos típicos das cadeias hidrocarbônicas foram observados, mas não estão presentes na figura, pois estão fora da área enfatizada, que é a de maior relevância para o estudo. Picos relativos às vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 foram localizados em 2922 e 2853 e 2963cm^{-1} (Kou et al., 2010; Lerma-Garcia et al., 2010; De Oliveira et al., 2019), indicando a adsorção do POC na superfície de todos os minerais, com maiores intensidades na apatita em comparação com a biotita e a flogopita.

O dubleto em 1572 e 1536cm^{-1} é característico do sal dicarboxilato de cálcio, que adsorveu em multicamadas ou como sais precipitados (Mielczarski et al., 1993; Lu & Miller, 2002; Kou et al., 2010), sendo a espécie dominante na interface da superfície hidrofobizada da apatita (Figura 5.11).

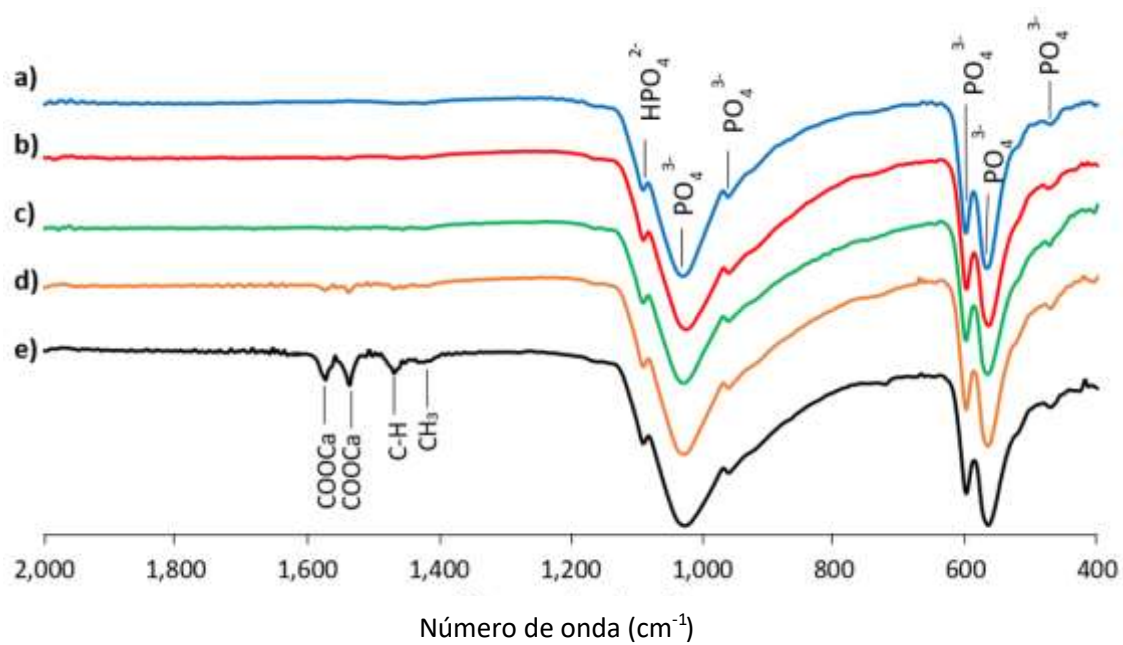


Figura 5.11: Espectro de infravermelho da amostra apatita: a) pura e após condicionamento com o coletor POC em pH b) 5, c) 7, d) 9 e e) 11.

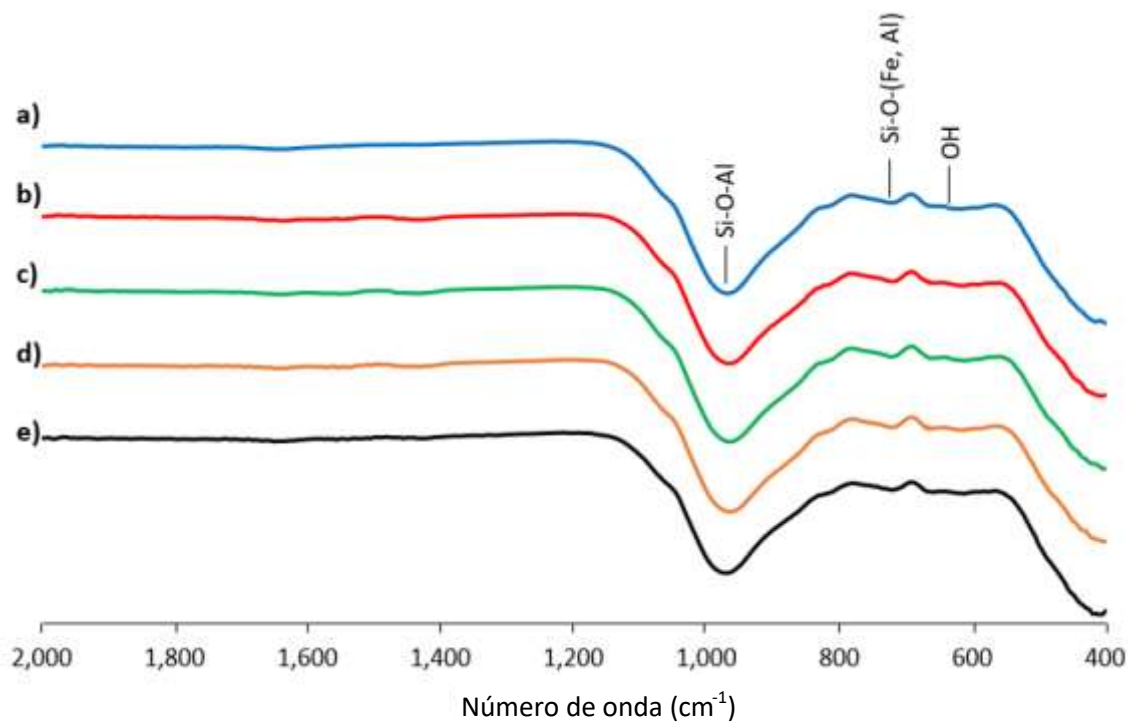


Figura 5.12: Espectro de infravermelho da amostra biotita: a) pura e após condicionamento com o coletor POC em pH b) 5, c) 7, d) 9 e e) 11.

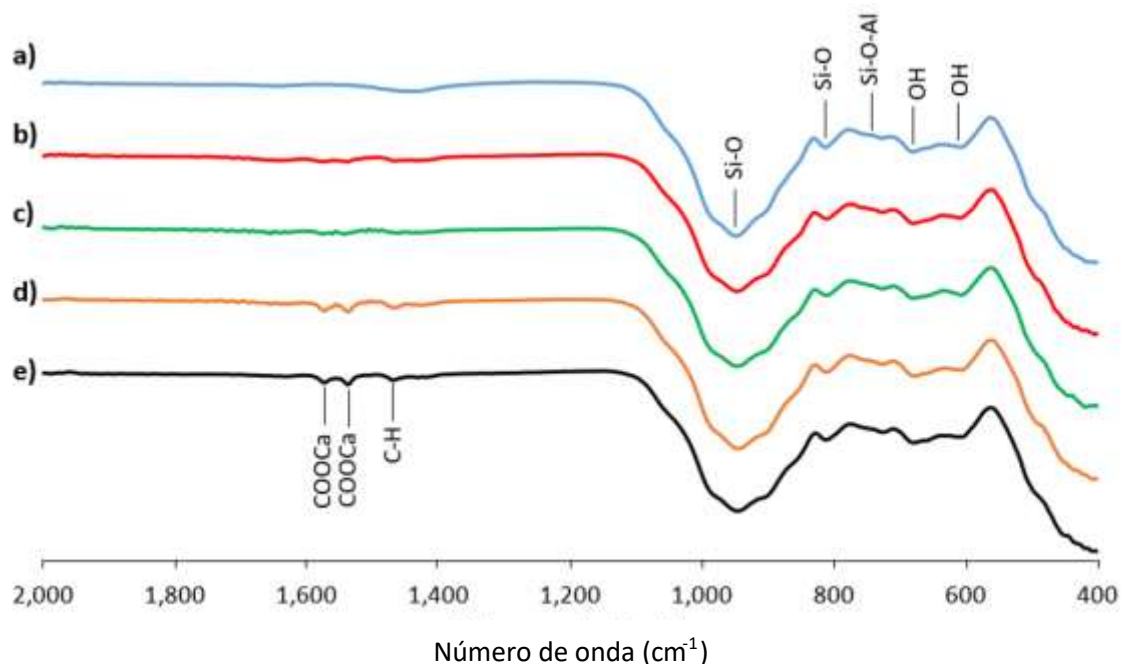


Figura 5.13: Espectro de infravermelho da amostra flogopita: a) pura e após condicionamento com o coletor POC em pH b) 5, c) 7, d) 9 e e) 11.

Um duplete do dicarboxilato de cálcio é observado no espectro da flogopita (Figura 5.13), indicando a interação do POC com íons de cálcio intercadas, como discutido anteriormente. Recuperações semelhantes foram obtidas para a biotita, não foram observados carboxilatos em seus espectros (Figura 5.11), substituições de íons de potássio também podem ocorrer em intercadas levando as interações do POC com diferentes cátions, como o bário, que é normalmente observado para biotita (Klein e Dutrow, 2012; Deng et al., 2019).

Nos espectros da apatita e da flogopita, foram observados aumento na intensidade de picos de carboxilato com aumento do pH. Como citado anteriormente, quanto mais alcalino o meio, mais espécies ionizadas pelo POC ficarão disponíveis para serem adsorvidas nas superfícies minerais. As espécies ionizadas, no entanto, consistem em espécies monoméricas e diméricas (Vučinić et al., 2010), que não são possíveis

diferenciar utilizando as análises de FTIR, pois elas ancoram de forma semelhante na superfície dos minerais e geram os mesmos picos. Nos espectros da biotita, a ausência de picos na região do carboxilato pode ser resultado de uma baixa densidade de adsorção, pois os resultados da microflotação indicam que a adsorção de POC não está completamente ausente.

6. RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA DE ESTUDOS

6.1 Introdução

Os resultados apresentados e discutidos nesta etapa referem-se aos estudos das amostras de minério micáceo coletadas na Mosaic Fertilizantes, em Araxá e Yara Brasil Fertilizantes, em Salitre. As amostras foram identificadas como: Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1. Buscou-se caracterizar os minerais presentes nas amostras, com foco nos filossilicatos interestratificados ou de camada mista, na apatita e também nas vermiculitas. Os resultados foram obtidos através de várias técnicas instrumentais de caracterização como: difração de raios X, análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise química (EDS e WDS) e análises termogravimétricas.

6.2 Caracterização

6.2.1 Difractometria de raios X

As amostras identificadas como Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1, foram submetidas a análise qualitativa por difração de raios X. As fichas padrões de DRX do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD (International Centre for Diffraction Data) e o software PANalytical X'Pert HighScore versão 2011, confirmaram a presença dos minerais de maior interesse no estudo: vermiculita e apatita, já para os filossilicatos interestratificados, devido à variação da célula unitária, não existe ficha para identificação no ICDD. A identificação dos filossilicatos interestratificados, foi baseada na comparação entre os difratogramas totais observados e difratogramas modelos para camadas mistas ou interestratificadas, segundo dados de Reynolds (1980) e Moore & Reynolds (1997) (Figura 6.1). Identificou-se também a presença de outras fases minerais nas três amostras, essas fases estão apresentadas na Tabela 6.1, através de resultados qualitativos. Os

padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação das fases minerais foram:

- I. Apatita: ficha número 87-2027
- II. Dolomita: ficha número 84-2065
- III. Ilmenita: 79-1838
- IV. Quartzo: ficha número 88-2302
- V. Vermiculita: ficha número 77-0022
- VI. Diopsídio: ficha número 19-239
- VII. Magnetita: ficha número 89-0691
- VIII. Flogopita: ficha número 85-2275

As amostras identificadas como Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1 não apresentaram fases amorfas, uma vez que não são observados domos de amorfização em seus difratogramas. Os difratogramas destas amostras são mostrados nas Figuras 6.1, 6.2, e 6.3, respectivamente.

Na Tabela 6.2, observa-se os valores recalculados das raias diagnósticas do mineral vermiculita e do filossilicato interestratificado, presentes nas amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1. As raias foram recalculadas, pois como citado anteriormente no tópico 4.2.1 na difratometria de raios X, pode haver desalinhamento do goniômetro deslocando as raias.

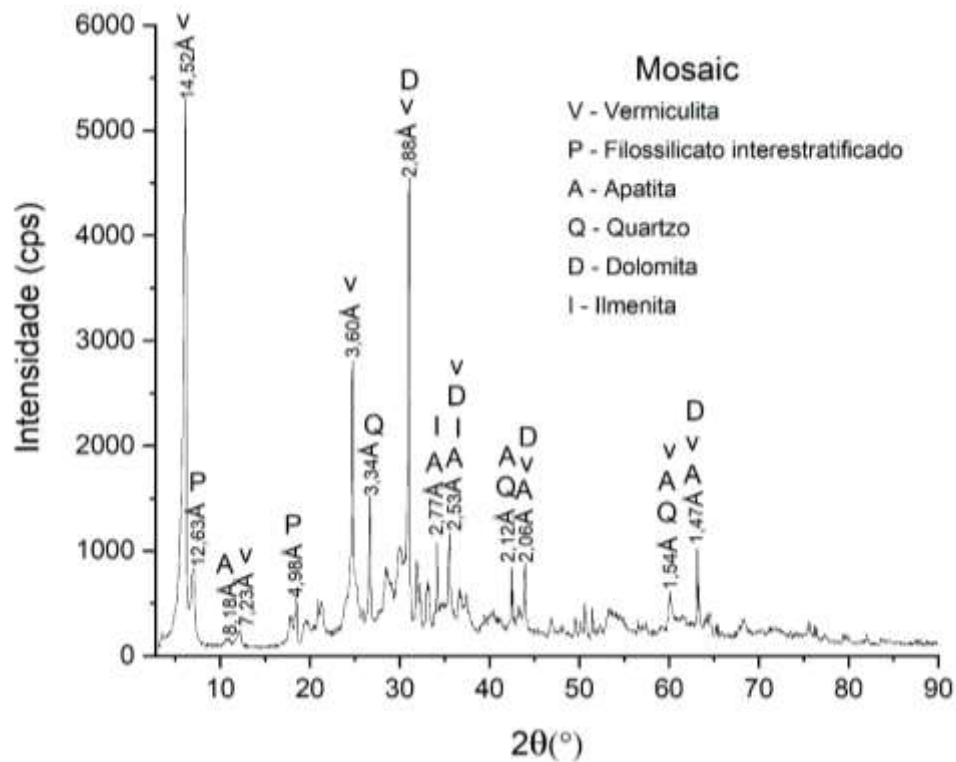


Figura 6.1: Difratoograma de raios-X da amostra Mosaic (λ $K\alpha_1$ Cu = 1,54060Å).

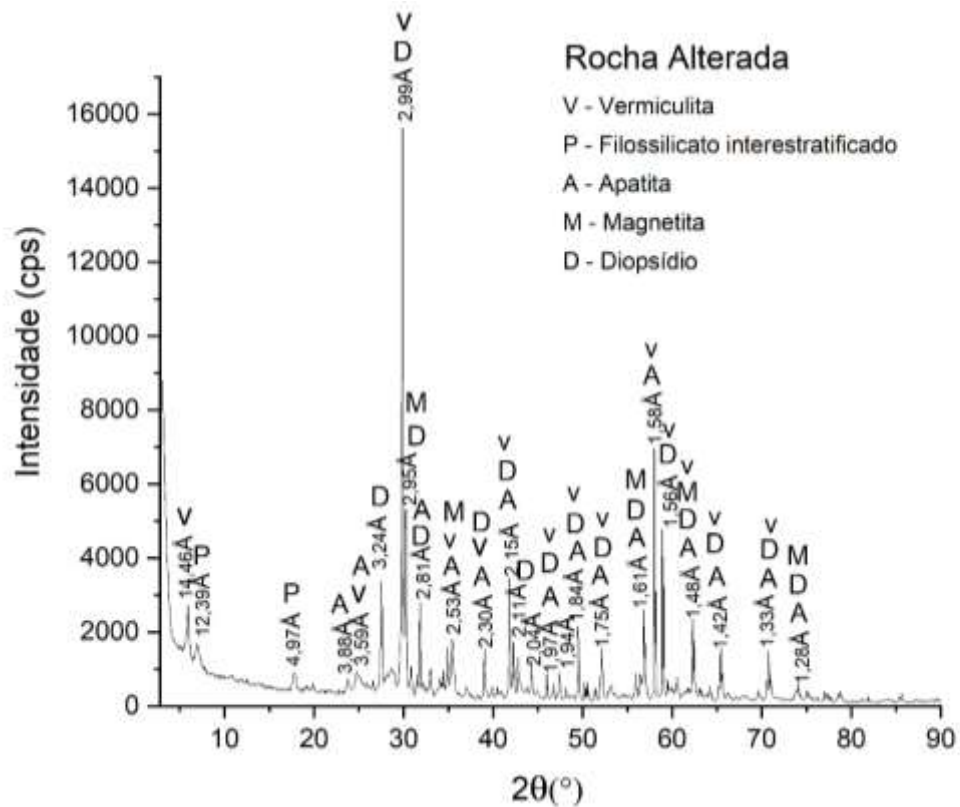


Figura 6.2: Difratoograma de raios-X da amostra Rocha Alterada (λ $K\alpha_1$ Cu = 1,54060Å).

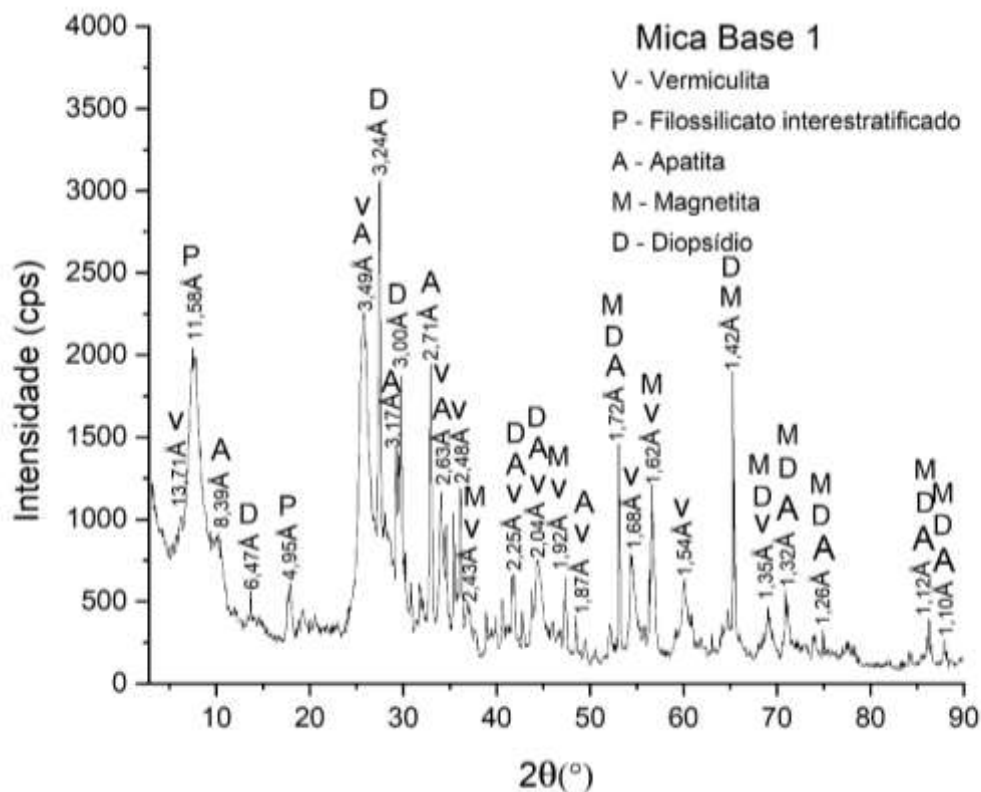


Figura 6.3: Difratoograma de raios-X da amostra Mica Base 1 (λ $K\alpha_1$ Cu = 1,54060Å).

Tabela 6.1: Minerais identificados por difração de raios X nas amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1.

Minerais identificados	
Mosaic	Apatita, dolomita, ilmenita, quartzo, vermiculita, filossilicatos interestratificados
Rocha Alterada	Apatita, diopsídio, ilmenita, magnetita, vermiculita, filossilicatos interestratificados
Mica Base 1	Apatita, diopsídio, magnetita, vermiculita, filossilicatos interestratificados

Tabela 6.2: Resultados de difração de raios X corrigidos dos filossilicatos.

Amostra	Raia diagnóstica vermiculita	Raia diagnóstica filossilicato
Mosaic	14,52469	12,63467
Rocha Alterada	14,46992	12,39227
Mica Base 1	13,71376	11,58987

Nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 estão indicadas somente as fases: filossilicato interestratificado, apatita e vermiculita. Identificou-se como raia diagnóstica do filossilicato interestratificado na amostra Mosaic, a raia 12,63Å, na amostra Rocha Alterada, a raia 12,39Å e na amostra Mica Base 1, a raia 11,58Å. As demais fases minerais identificadas nas amostras são apresentadas na Tabela 6.1. A Figura 6.2 difere das Figuras 6.1 e 6.3 em relação à quantidade relativa dos minerais presentes, pois a quantidade do filossilicato interestratificado é menor, o que é evidente pela intensidade da raia diagnóstica a 12,39Å.

Na Tabela 6.3, observa-se os dados do modelo de Reynolds (1980) e os dados de difração de raios X das amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1. De acordo com os valores apresentados por Reynolds (1980), observou-se que na amostra Mosaic o filossilicato interestratificado presente corresponde a uma estrutura mista do tipo mica/vermiculita, sendo camadas ordenadas, compostas por 40% de mica e 60% de vermiculita. Para a amostra Rocha Alterada, a estrutura mista é do mesmo tipo, as camadas são ordenadas e os percentuais de mica e de vermiculita são iguais (50%). Já para a amostra Mica Base 1, a estrutura mista é a mesma das demais amostras, as camadas são ordenadas e os percentuais de mica e vermiculita são 30% e 70%, respectivamente.

Tabela 6.3: Dados de difração das amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1 e do modelo de Reynolds (1980)

	Filossilicato Interestratificado		Reynolds		Amostra	
	Mica	Vermiculita	1ª raia Å	2ª raia Å	1ª raia Å	2ª raia Å
Mosaic	40%	60%	12,6	3,49	12,63	3,44
Rocha Alterada	50%	50%	12,3	3,47	12,39	-
Mica Base 1	70%	30%	11,6	3,43	11,58	3,43

A difração de raios X, combinada com as propriedades características da expansão da distância interplanar basal de alguns filossilicatos pela adição de substâncias orgânicas, como por exemplo, o etilenoglicol e de transformações térmicas de cada filossilicato, permite que os principais grupos sejam identificados (Chula, 2004).

As Figuras 6.4, 6.5 e 6.6 apresentam difratogramas antes e após tratamento com etilenoglicol na faixa de 3 a 14Å, onde é possível observar as principais raias dos filossilicatos.

Verificam-se pelos resultados que todas as amostras apresentam filossilicatos do tipo camadas mistas, identificados pela presença de reflexão entre 11,58Å e 12,63Å nos difratogramas de raios-X das amostras originais. Essa identificação foi baseada na comparação entre os difratogramas totais observados e difratogramas modelos para camadas mistas, segundo dados de Reynolds (1980).

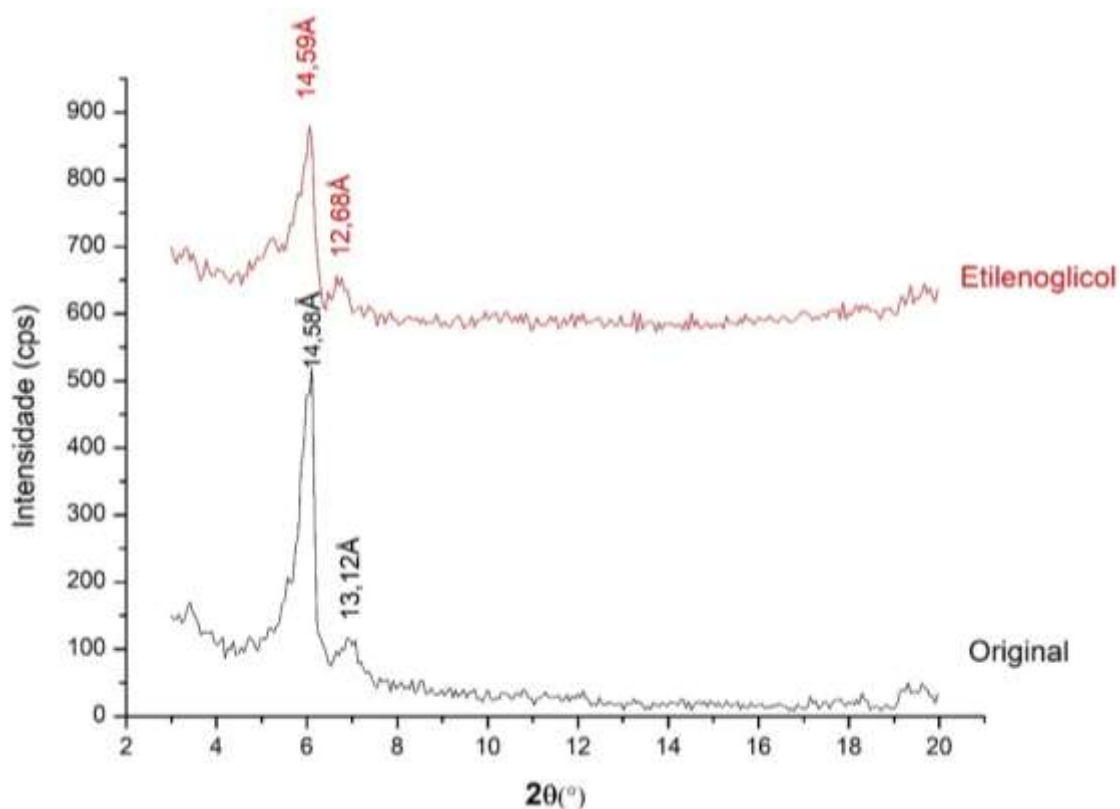


Figura 6.4: Difratogramas de raios X da amostra Mosaic: original e etilenoglicol (λ $K\alpha_1$ Cu = 1,54060Å).

A Figura 6.4 apresenta os difratogramas da amostra Mosaic original e após o tratamento clássico com etilenoglicol. Na amostra original, observa-se um pico em 13,12Å e outro em 14,58Å. No tratamento com etilenoglicol não houve expansão das distâncias interplanares basais e os picos praticamente não sofreram alteração, 12,68Å e 14,59Å.

Dessa forma, não foram detectadas argilas do grupo das esmectitas. As esmectitas apresentam o espaçamento (001) entre 12 e 15Å, deslocando-se para próximo de 17Å com etilenoglicol. Confirma-se, assim, a identificação de vermiculita e do filossilicato interestratificado nesta amostra.

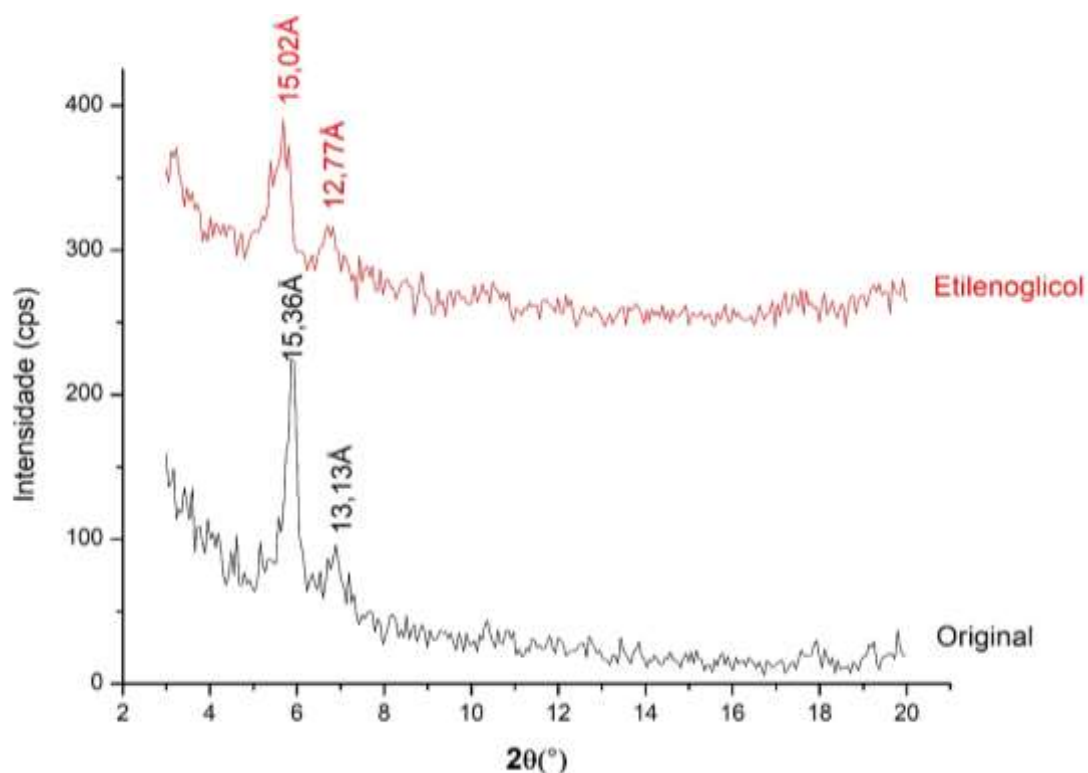


Figura 6.5: Difratogramas de raios X da amostra Rocha Alterada: original e etilenoglicol (λ $K\alpha$ Cu = 1,54060Å).

A Figura 6.5 apresenta os difratogramas da amostra Rocha Alterada original e após o tratamento com etilenoglicol. Na amostra original observa-se um pico em 13,13Å e outro em 15,36Å. No tratamento com etilenoglicol não houve expansão das distâncias interplanares basais, os picos praticamente não sofreram alteração, 12,77Å e 15,02Å. Então, conclui-se que não foram detectadas argilas do grupo das esmectita, mas sim vermiculita e um filossilicato interestratificado.

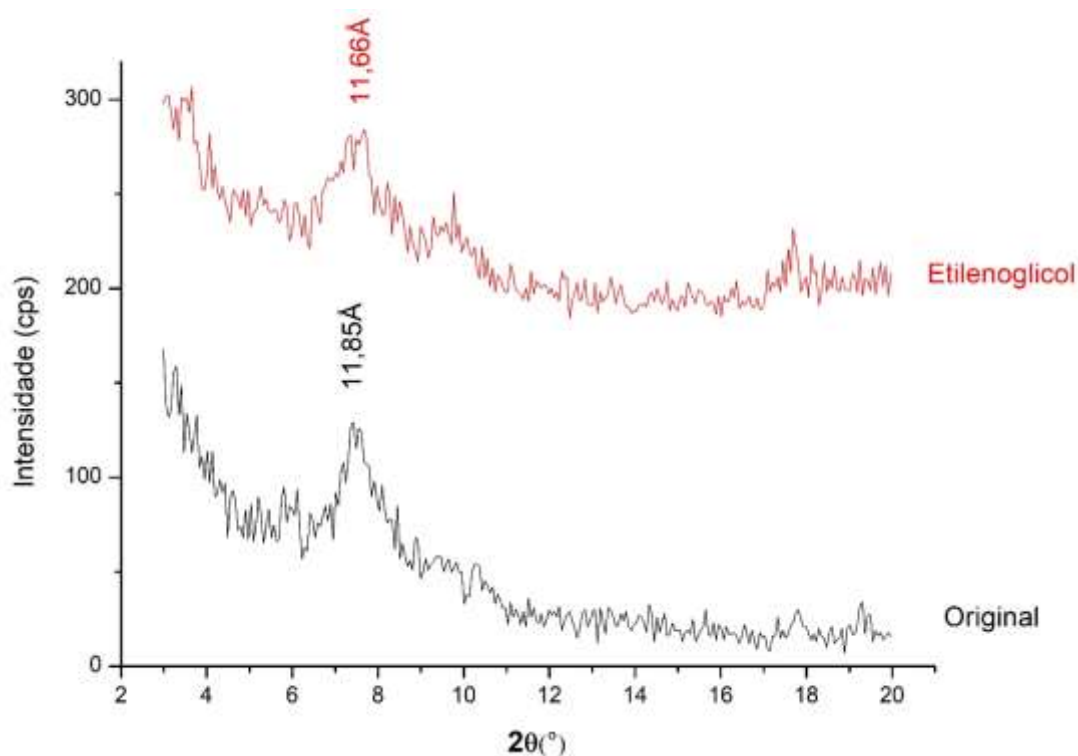


Figura 6.6: Difratomogramas de raios X da amostra Mica Base 1: original e etilenoglicol (λ $K\alpha$ Cu = 1,54060Å).

A Figura 6.6 apresenta os difratogramas da amostra Mica Base 1 original e após o tratamento com etilenoglicol. Na amostra original observa-se um pico em 11,85Å. No tratamento com etilenoglicol não houve expansão do plano basal, o pico (11,85Å) praticamente não sofreu alteração, 11,66Å com o etilenoglicol. Observou-se que não foi detectada nenhuma argila do grupo das esmectitas. Então, conclui-se pela presença do filossilicato interestratificado e de quantidade bem pequena de vermiculita.

6.2.2 Análises químicas quantitativas por fluorescência de raios X

As composições químicas das amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1 em termos de óxidos equivalentes, é apresentada na Tabela 6.4. A partir dos valores obtidos, percebe-se que as amostras são compostas predominantemente por dióxido de silício e óxido de ferro, com quantidades menores de óxido de cálcio, magnésio e alumínio.

Ao comparar as fichas padrões do ICDD, as raias dos difratogramas e as análises químicas por FRX (Tabela), percebeu-se que nas amostras Mosaic e Rocha Alterada, as porcentagens de ferro, juntamente com as porcentagens de titânio indicam o mineral ilmenita, como sugerido por Neumann et al, 2017. Percebeu-se também, a presença do mineral diopsídio nas amostras Rocha Alterada e Mica Base 1, segundo as porcentagens de cálcio e magnésio, conforme observado por Chula, 2004.

Nota-se que as razões $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ indicam a presença do mineral fluorapatita. Nota-se também altos teores de SiO_2 e Fe_2O_3 e teores médios de Al_2O_3 e MgO , caracterizando filossilicatos interestratificados, além de teores baixos de K_2O que podem tanto caracterizar vermiculita, mica e filossilicatos interestratificados.

Tabela 6.4: Composição química das amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1.

Composição (%)	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	F	BaO	SrO
Mosaic	6,72	10,22	0,02	16,12	0,84	8,78	0,31	-	5,73	33,89	4,44	0,10	0,33	<0,01	0,15
Rocha Alt.	2,50	18,25	<0,01	16,63	0,86	11,85	0,19	0,68	3,56	36,29	5,51	0,01	0,49	<0,01	0,22
Mica Base 1	6,31	16,36	<0,01	14,93	3,56	9,61	0,21	0,29	2,09	35,68	6,19	0,27	0,38	<0,01	0,12

6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura, microanálises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

O estudo das amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1 por microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo principal um maior detalhamento dos filossilicatos interestratificados, das micas e das vermiculita, observando principalmente os teores de K_2O fornecidos pelas microanálises EDS e análises globais WDS. Também verificar a morfologia e a composição química das amostras e associações com os demais minerais, em especial a apatita.

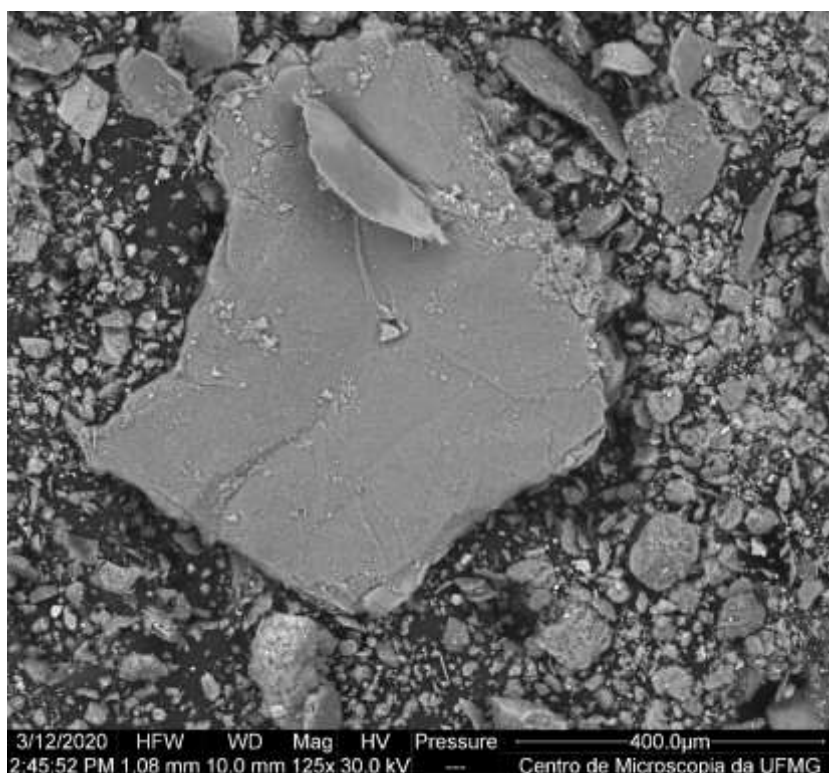


Figura 6.7: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mosaic

Tabela 6.5: Microanálise EDS da amostra Mosaic

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mineral
Mosaic	23,74	1,48	21,78	5,75	10,57	0,00	33,59	0,00	3,08	Filossilicato interestratificado

Foi realizada microanálise EDS (Tabela 6.5) na partícula principal mostrada na Figura 6.7, que forneceu teores altos de óxidos de silício, ferro e alumínio, teor médio de óxido de magnésio e baixos de cálcio e titânio. O teor de óxido de potássio (5,75%), juntamente com a morfologia da partícula principal, caracteriza filossilicato interestratificado tendendo à mica.

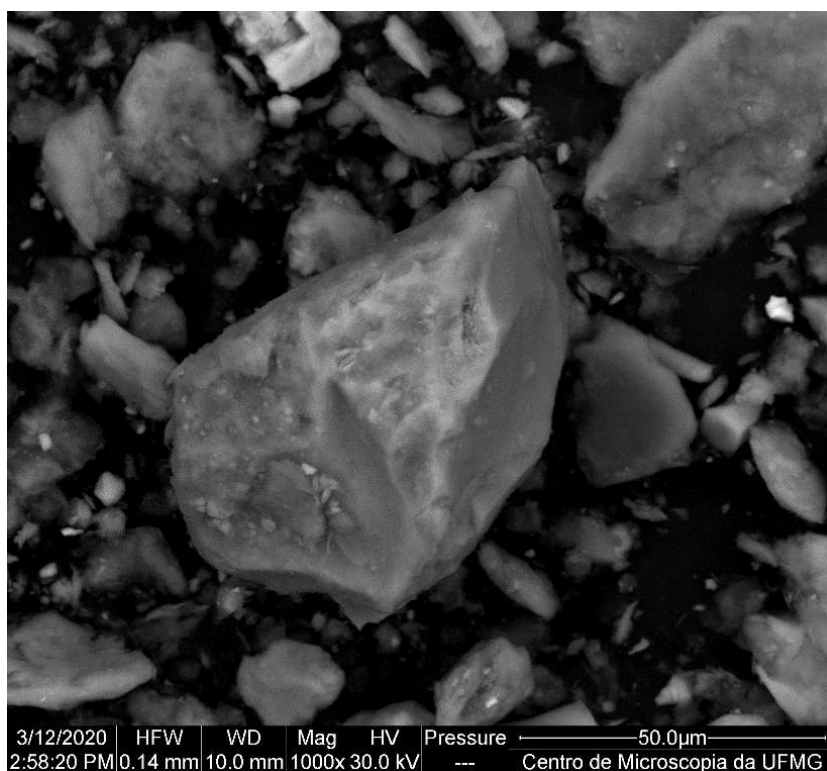


Figura 6.8: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mosaic

Tabela 6.6: Microanálise EDS da amostra Mosaic

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mineral
Mosaic	0,00	38,50	0,00	0,00	0,00	0,00	4,92	56,58	0,00	Apatita

A imagem da Figura 6.8 mostra uma partícula central onde realizou-se microanálise EDS (Tabela 6.6). Nota-se uma partícula maior de apatita, devido aos altos teores de cálcio e fósforo.

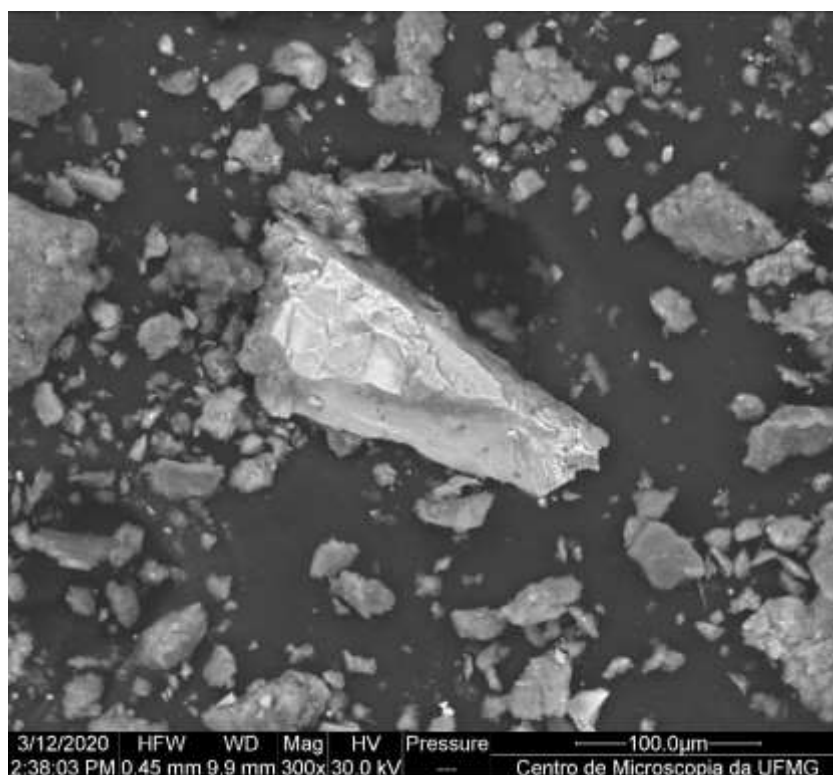


Figura 6.9: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mosaic

Tabela 6.7: Microanálise EDS da amostra Mosaic

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mineral
Mosaic	2,27	0,17	77,43	0,00	2,43	0,80	2,60	0,00	14,30	Ilmenita

Realizou-se microanálise EDS (Tabela 6.7) na partícula central da imagem 6.9. Observou-se um alto teor de óxido de ferro e teor médio de óxido de titânio, o que é sugestivo do mineral ilmenita.

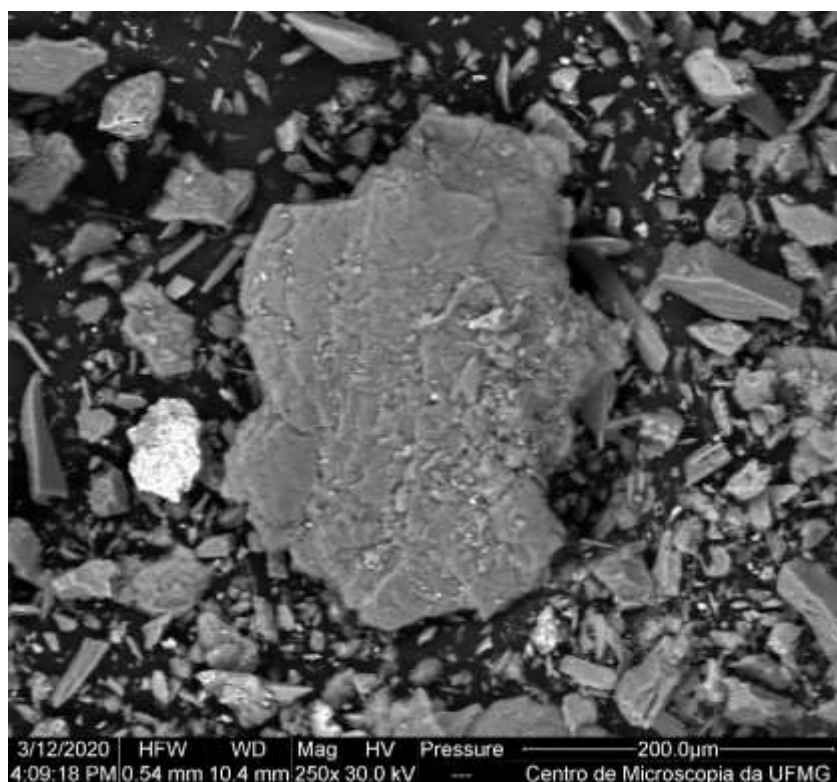


Figura 6.10: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Rocha Alterada

Tabela 6.8: Microanálise EDS da amostra Rocha Alterada

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mineral
Rocha Alterada	18,77	1,58	21,67	7,80	16,87	0,00	30,68	0,00	2,63	Mica

A Figura 6.10 mostra partícula lamelar. Pela microanálise (Tabela 6.8), realizada no centro da partícula, identifica-se como mineral micáceo, pelo teor de K₂O intermediário entre filossilicato interestratificado e mica, ou seja, acima de 6,0%, porém menor que 9,2%. A conclusão é que se trata de uma biotita, pelo teor de Fe₂O₃, com alteração incipiente.

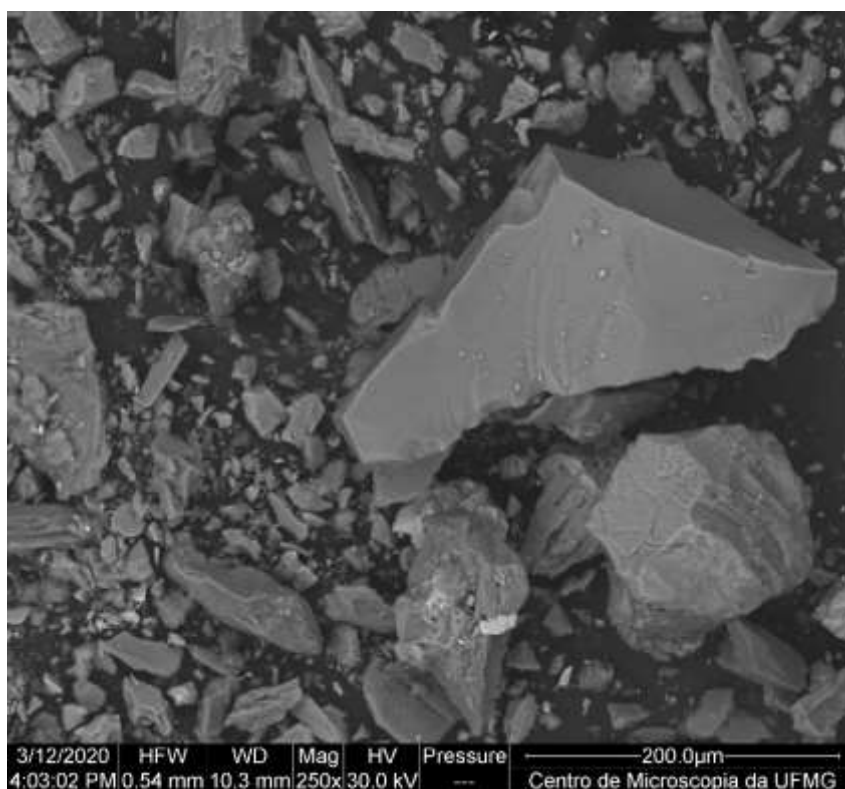


Figura 6.11: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Rocha Alterada

Tabela 6.9: Microanálise EDS da amostra Rocha Alterada

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Mineral
Rocha Alterada	0,00	3,02	0,00	0,00	0,00	1,63	0,00	88,96	6,39	Fluorapatita

Na Figura 6.11, observa-se uma partícula em destaque, a qual apresenta hábito prismático alongado irregular, indicativo da apatita. A microanálise de área da partícula é informada na Tabela 6.9. Devido ao alto teor de fósforo e teor médio de flúor, identifica-se o mineral como fluorapatita.

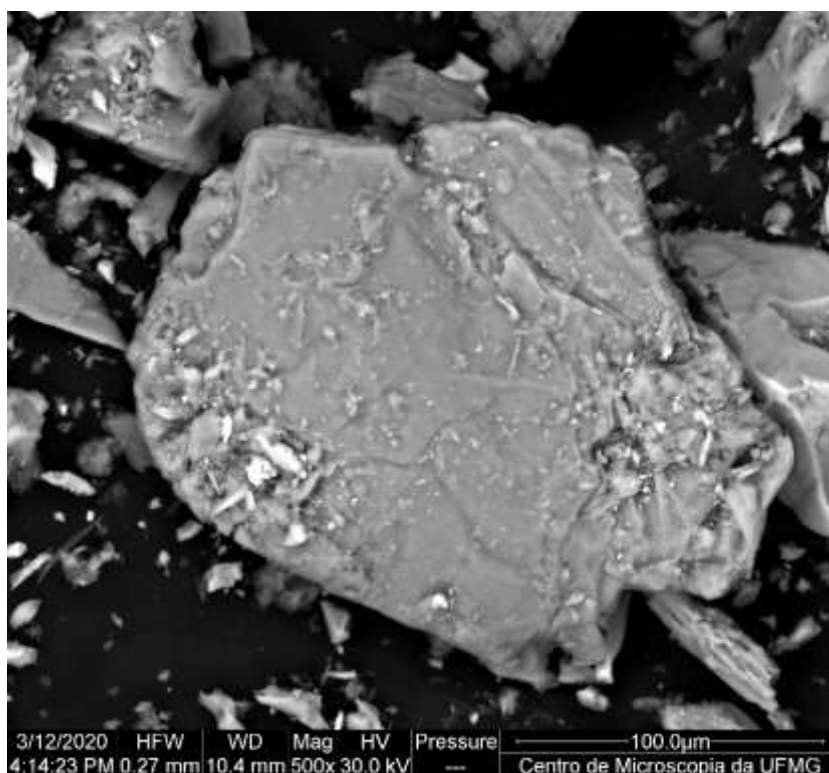


Figura 6.12: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Rocha Alterada

Tabela 6.10: Microanálise EDS da amostra Rocha Alterada

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mineral
Rocha Alterada	18,36	2,04	19,30	8,08	18,01	0,00	31,72	0,00	2,49	Mica

Foi realizada microanálise EDS (Tabela 6.10) na partícula ilustrada na Figura 6.12, que forneceu teores altos de óxidos de silício, ferro, magnésio e alumínio e teores baixos de cálcio e titânio. O teor de óxido de potássio (8,08%), juntamente com a morfologia da partícula, caracteriza essa partícula como mica.

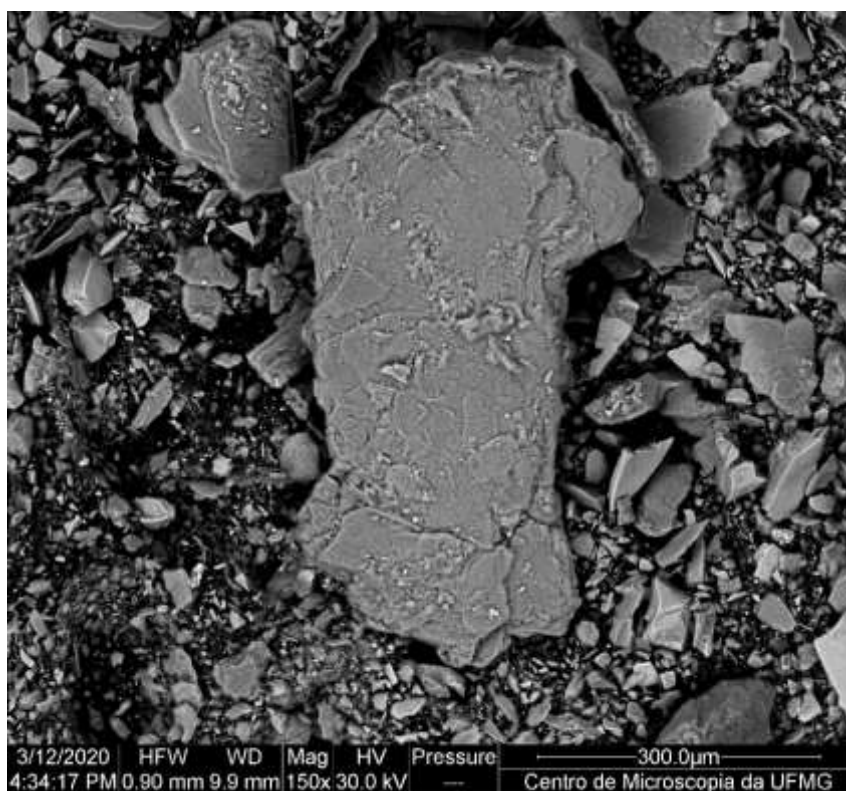


Figura 6.13: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mica Base 1

Tabela 6.11: Microanálise EDS Mica Base 1

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mineral
Mica Base 1	16,85	0,85	29,79	9,06	11,71	0,18	29,51	0,00	2,05	Mica

Na Figura 6.13 nota-se uma partícula lamelar no centro da imagem. Realizou-se a microanálise (Tabela 6.11) no centro da partícula. Nota-se a presença de mica original, devido à porcentagem de K₂O entre 9.2% e 11.8%. O teor de Fe₂O₃ é sugestivo da mica biotita.

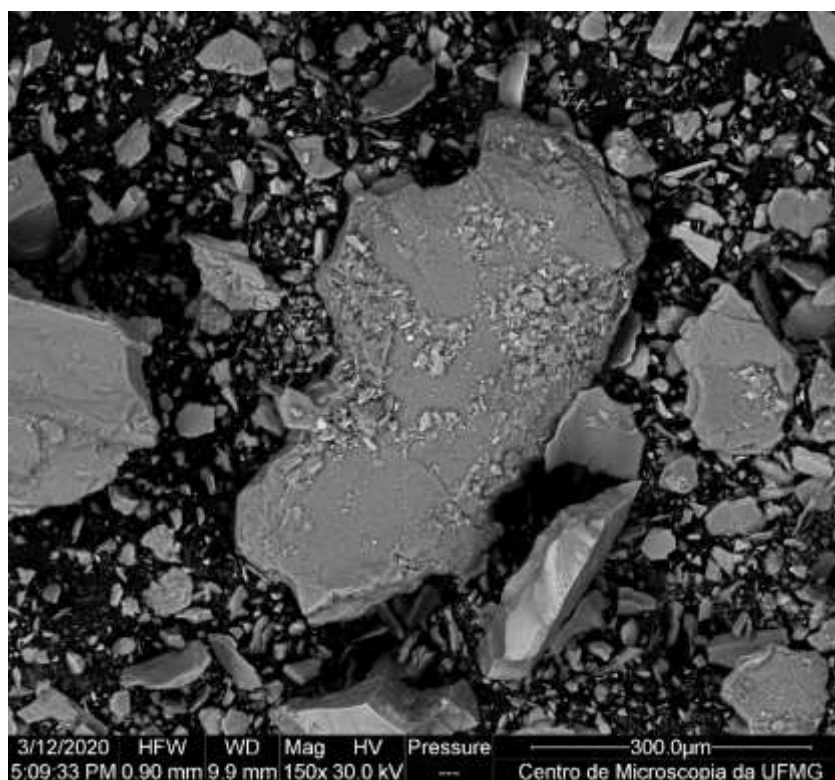


Figura 6.14: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Mica Base 1

Tabela 6.12: Microanálise EDS Mica Base 1

Composição (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mineral
Mica Base 1	19,03	0,64	28,95	9,58	12,35	0,00	27,63	0,00	1,82	Mica

A partícula ilustrada na Figura 6.14 apresenta hábito lamelar. A microanálise EDS (Tabela 6.12) mostra a presença de mica original, devido à porcentagem de K₂O (9,58%). O teor de Fe₂O₃ é sugestivo da mica biotita.

6.3 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas das amostras Mosaic, Rocha Alterada e Mica Base 1 são, respectivamente, apresentadas nas figuras 6.15, 6.16 e 6.17, onde as regiões de perdas de massas estão explicitadas.

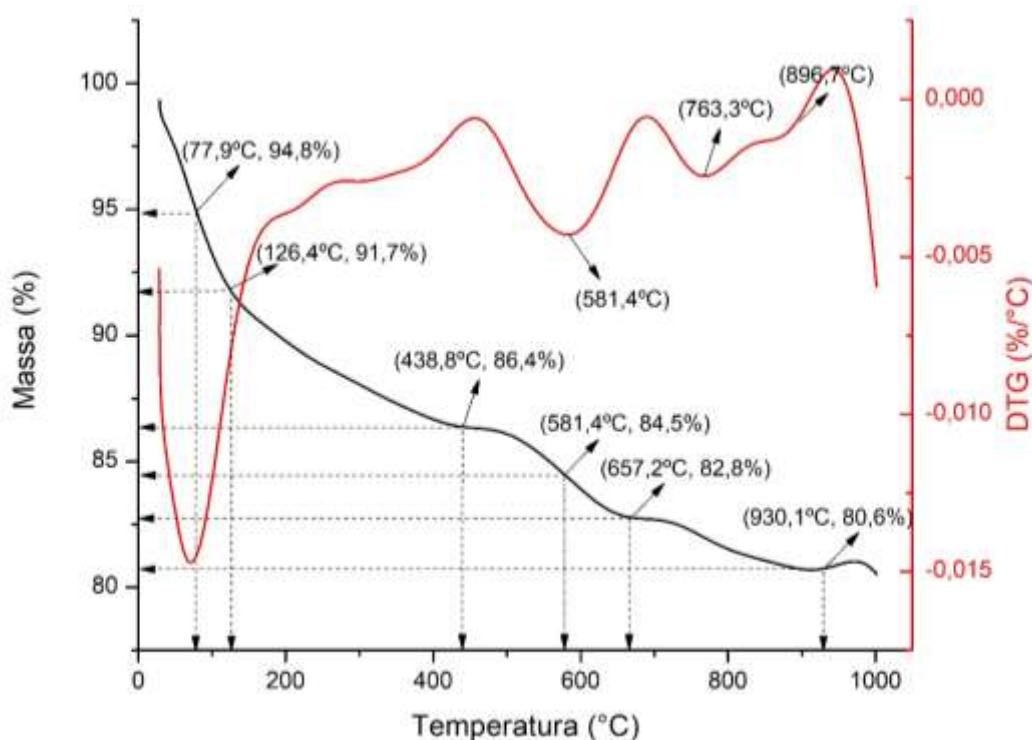


Figura 6.15: Resultado da análise termogravimétrica TG e DTG da amostra Mosaic.

Tabela 6.13: Termogravimetria da amostra Mosaic

Atribuição	T inicial °C	T final °C	Perda %
Umidade	25	100-126	8,3
Vermiculita H ₂ O	126	439	5,3
Interestratificado H ₂ O	500	657	3,6
Dolomita CO ₂	700	897	2,2

Perda de massa total: 19,4%

O resultado da termogravimetria (TG) da amostra Mosaic estão na Figura 6.15 e Tabela 6.13. Os dados de temperatura e perda de massa mostram-se consistentes com a

composição de minerais que sofrem pirólise na faixa de temperatura estudada (Speyer, 1993; Földvári, 2011). Nesta amostra, estes minerais foram vermiculita, interestratificado e dolomita.

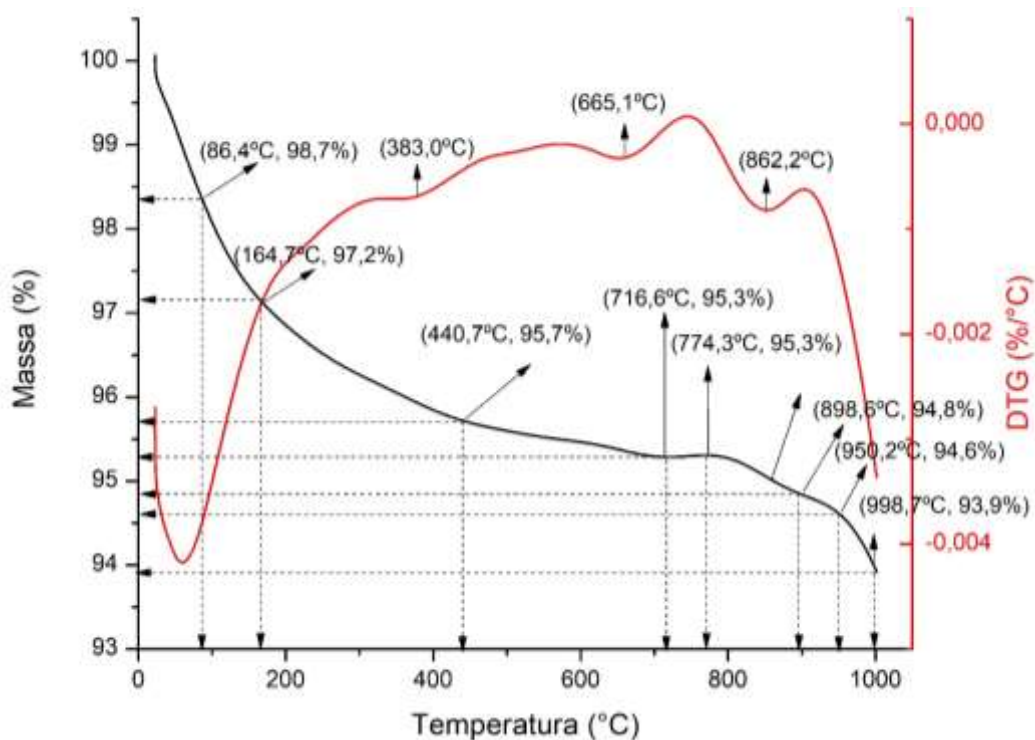


Figura 6.16: Resultado da análise termogravimétrica TG e DTG da amostra Rocha Alterada.

Tabela 6.14: Termogravimetria da amostra Rocha Alterada

Atribuição	T inicial °C	T final °C	Perda %
Umidade	25	100	1,5
Vermiculita H ₂ O	100	717	3,2
Interestratificado H ₂ O	774	950	0,7
Dolomita CO ₂	950	999	0,7

Perda de massa total: 6,1%

A Figura 6.16 e a Tabela 6.14 mostram a análise termogravimétrica da amostra Rocha Alterada. Os minerais que sofrem pirólise são o interestratificado e a vermiculita.

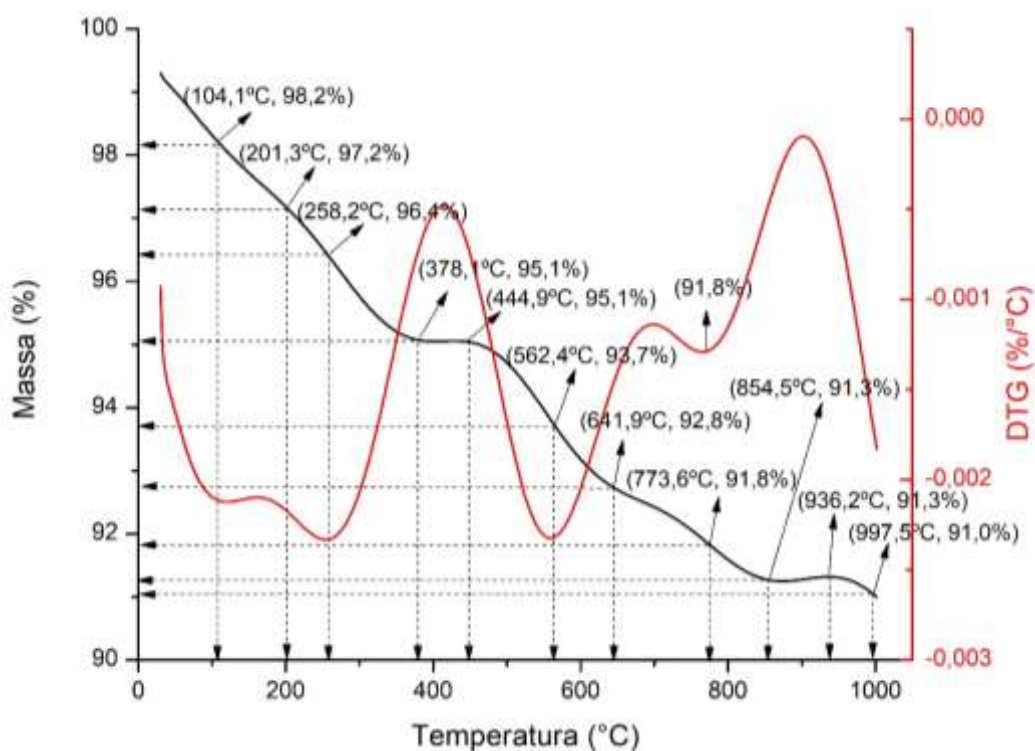


Figura 6.17: Resultado da análise termogravimétrica TG e DTG da amostra Mica Base 1.

Tabela 6.15: Termogravimetria da amostra Mica Base 1

Atribuição	T inicial °C	T final °C	Perda %
Umidade	25	104	1,8
Vermiculita H ₂ O	104	378	3,1
Interestratificado H ₂ O	445	855	3,8
Dolomita CO ₂	936	997	0,3

Perda de massa total: 9,0%

Os dados termogravimétricos da amostra Mica Base 1, mostrados na Figura 6.17 e na Tabela 6.15, demonstram que, também aqui, o interestratificado e a vermiculita são os que perdem massa, como H₂O.

Os resultados da termogravimetria são consistentes com os dados coletados nas outras análises. No caso da amostra Mica Base 1, que tem o maior teor do interestratificado, a TG mostrou a maior perda relativa, com 3,8%, comparativamente a perda da vermiculita, que foi de 3,1%.

Em duas amostras, observou-se duas faixas nas temperaturas mais altas, onde houve perda de massa. Ambas são atribuídas ao filossilicato interestratificado, da seguinte maneira: na faixa mais baixa, a pirólise seria da H₂O das camadas de vermiculita e na faixa mais alta, a perda seria devida às hidroxilas das camadas de mica.

7. CONCLUSÕES

Conclusões geradas a partir do estudo 1:

- O estudo 1 gerou um artigo cujo título é: Selective flotation of apatite from micaceous minerals using patauá palm tree oil collector, publicado em periódico de classificação A1, em 2020;
- O estudo mostrou que um coletor seletivo de sal de ácido graxo para flotação de apatita pode ser sintetizado a partir do óleo de palma patauá, uma abundante fonte de óleo vegetal encontrada na região amazônica;
- O coletor possui grande potencial para aplicação na flotação de minérios de fosfato com ganga com teor significativo de minerais micáceos;
- O uso do óleo de patauá na indústria de reagentes pode contribuir para o crescimento econômico na região amazônica;
- Testes de flotação de bancada devem ser realizados com amostras de minério para investigar o desempenho do coletor.

Conclusões geradas a partir do estudo 2:

- O estudo 2 gerou um artigo cujo título é: Characterization of micaceous minerals occurring in phosphate ores in Brazil: emphasis on the interstratified phyllosilicates, submetido na Revista da Escola de Minas (REM);
- As análises químicas quantitativas, DRX, TG/DTG e MEV/EDS indicaram as seguintes composições mineralógicas para as amostras estudadas:
 - Mosaic: apatita, dolomita, ilmenita, quartzo, vermiculita, filossilicatos interestratificados;
 - Rocha alterada: apatita, diopsídio, ilmenita, magnetita, vermiculita, filossilicatos interestratificados;
 - Mica base 1: apatita, diopsídio, magnetita, vermiculita, filossilicatos interestratificados.
- O ensaio de glicolação na DRX provou a não ocorrência de esmectitas nas três amostras estudadas;

- As análises específicas por DRX permitiram determinar a estratificação específica, isto é, a sequência do empilhamento das camadas de mica e de vermiculita, nos 3 tipos de filossilicatos de camadas mistas identificados nas amostras, que foram sempre ordenadas (regulares), de acordo com o modelo de Reynolds (1980). Os resultados são:
 - Mosaic: apatita, dolomita, ilmenita, quartzo, vermiculita, filossilicato interestratificado, este com 40% de mica e 60% de vermiculita;
 - Rocha Alterada: apatita, diopsídio, ilmenita, magnetita, vermiculita, filossilicato interestratificado, com 50% de mica e 50% de vermiculita;
 - Mica Base 1: apatita, diopsídio, magnetita, vermiculita, filossilicato interestratificado, este com 70% de mica e 30% de vermiculita.
- O teor de potássio, reportado como K_2O , é o único parâmetro microquímico para distinguir o filossilicato específico, nas microanálises por EDS.
 - a) quando a % de K_2O é muito baixa ou tende para zero, trata-se de vermiculita;
 - b) quando este teor situa-se entre 1,0 e 8,5%, isto caracteriza o filossilicato de camadas mistas ou interestratificado;
 - c) a mica original ou mesmo pouco alterada teria os teores de K_2O variando de 9,2 a 11,8%.

8. RELEVÂNCIA DOS ESTUDOS

A partir dos dados obtidos no estudo 1, conseguiu-se comprovar a eficiência do coletor de óleo de patauá na flotação seletiva de apatita em sistemas com biotita e flogopita como minerais de ganga. Esse estudo foi relevante, pois apesar de existirem muitos trabalhos com coletores obtidos a partir de óleos vegetais em sistemas com apatita e calcita, dolomita e quartzo, pesquisas sobre a seletividade dos ácidos graxos em sistemas envolvendo apatitas e micas são escassos.

O estudo 2 objetivou a caracterização precisa dos minerais micáceos, com principal foco nos filossilicatos interestratificados. O principal método diagnóstico foi a difratometria de raios-X. Contudo, destaca-se a ênfase para o teor de potássio, reportado como K_2O , que é o único parâmetro microquímico para distinguir o filossilicato específico, nas microanálises por EDS, sendo possível assim diferenciar vermiculita, filossilicato interestratificado e mica original.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se como continuidade dos estudos, que sejam realizados testes de flotação de bancada nas amostras de minérios micáceos que foram caracterizados nesta tese. Como foi testado no estudo 1, a aplicação do coletor de óleo de patauá na flotação seletiva de apatita em sistemas com biotita e flogopita como minerais de ganga, seria de grande interesse utilizar este coletor na flotação para teste com as amostras de minério micáceo (estudo 2). Estes estudos teriam como objetivo definir as condições de flotação para cada amostra. A partir dos resultados obtidos, seria possível sugerir ajustes nas condições operacionais da unidade industrial de flotação, em função do minério alimentado, buscando obter uma separação mais eficiente da apatita com relação aos minerais micáceos, inclusive os filossilicatos interestratificados.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUZEID, A.Z.M., 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. *Int. J. Miner. Process.* 85, 59–84. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.001>.
- ACKERMAN, P.K., HARRIS, G.H., KLIMPEL, R.R., APLAN, F.F., 1987. Evaluation of Flotation Collectors for Copper Sulfides and Pyrite, II. Non-Sulphydryl Collectors. *Int. J. Miner. Process.* 21, 129–140.
- ADDISON, J. 1994. Vermiculite: A Review of the Mineralogy and Health Effects of Vermiculite Exploitation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 21, 397-405 (1995).
- ALBUQUERQUE, R.O., PERES, A.E.C., AQUINO, J.A., PRAES, P.E., PEREIRA, C.A., 2012. Pilot scale direct flotation of a phosphate ore with silicate-carbonate gangue. *Procedia Eng.* 46,105–110.
- AL-THYABAT, S., HARAREH, M., TARAWNEH, K., AL-ZOUBI, H., 2012. Preliminary investigations into the use of jojoba oil as a possible collector in phosphate flotation, in: Zhang, P., Miller, J., El-Shall, H. (Eds.), *Beneficiation of Phosphates: New Thought, New Technology, New Development*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Englewood, pp. 343–352.
- ANH, J. H., PEACOR, D. R., 1986. Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays and clay minerals*, vol. 34, nº2, 165-179.
- AVELAR, A. N.; Caracterização dos minerais do grupo da apatita e carbonatos no minério sílicocarbonatado de Catalão, GO, e sua relevância no processo de flotação. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 207p. 2018.
- ASSIS, S. M. Aspectos fundamentais da seletividade da flotação apatita / minerais micáceos da jazida de Tapira, MG. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 211p. 1996.
- ATHENA MINERALOGY. Disponível em: <http://athena.unige.ch/athena/mineral/search.html> Acesso em: 10 de novembro de 2018.
- AZZONE, R.G., RUBERTI, E. Evolução composicional dos filossilicatos no perfil intempérico do complexo ultramáfico alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO). *Revista do Instituto de Geociências – USP. Série Científica* v.10 (2), p23-43. 2010.
- BAILEY, S. W.; BANFIELD, J. F.; BARKER, W. W.; KATCHAN, G. Dozyite, a 1:1 regular interstratification of serpentine and chlorite, *American Mineralogist*, 1995, 65-77.
- BALAN, E.; DELATTRE, S.; ROCHE, D.; SEGALIN, L.; MORIN, G.; GUILLAUMET, M.; BLANCHARD, M.; LAZZERI, M.; BROUDER, C.; SALJE, E.K.H. Line-broadening effects in the powder infrared spectrum of apatite, *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 2011. p.111-122.

BALICK, M.J., GERSHOFF, S.N., 1981. Nutritional evaluation of the *Jessenia bataua* palm: Source of high quality protein and oil from tropical America. *Econ. Bot.* 35, 261–271. <https://doi.org/10.1007/BF02859117>.

BARBOSA, E. S. R.; BROD, J. A.; CORDEIRO, P. F. O.; JUNQUEIRA-BROD, T. C.; SANTOS, R.V.; DANTAS, E.L. Phoscorites of the Salitre I complex: Origin and petrogenic implications, *Chemical Geology* 535 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119463>.

BARROS, L.A.F. Caracterização tecnológica de minério fosfático de Salitre Patrocínio – MG. Universidade Federal de Minas, Belo Horizonte, 2005.483p. Tese de Doutorado. 2005.

BASSETT, W.A., 1960. Role of hydroxyl orientation in mica alternation. *Bulletin of the Geological Society of America* 71, 449–456.

BENEDICTUS, A., BERENDSEN, P., HAGNI, A. Quantitative characterisation of processed phlogopite ore from Silver City Dome District, Kansas, USA, by automated mineralogy. *Minerals Engineering*, vol.21, p.1083-1093, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.01.012>.

BERZINA-CIMDINA, L., BORODAJENKO, N., 2012. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in: Theophile, T. (Ed.), *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech, Rijeka, pp. 123–148. <https://doi.org/10.5772/36942>.

BIAN, Z; KAWI, S. Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review, *Catalysis Today* 339 (2020) 3-23 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.030>.

BRANDÃO, P. R. G., ARAUJO, A. C. de & PERES, A. E. C. Espectrofotometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas. In: *Simpósio EPUSP de Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral*, 1990, São Paulo. Anais. São Paulo: coord. Técnica de H. Kahn, 1990. p. 211-230.

BRANDÃO, P.R.G., CAIRES, L.G., QUEIROZ, D.S.B., 1994. Vegetable lipid oil-based collectors in the flotation of apatite ores. *Miner. Eng.* 7, 917–925. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90133-3](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90133-3).

BRANDÃO, P. R.G. Notas de aula da disciplina Métodos de Instrumentação e análise. Escola de Engenharia da UFMG, 2016.

BRAY, A.W., BENNING, L.G., BONNEVILLE, S., OELKERS, E.H., 2014. Biotite surface chemistry as a function of aqueous fluid composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.002>.

BROD, J.A., RIBEIRO, C.C., GASPAR, J.C., JUNQUEIRA-BROD, T.C., BARBOSA, E.S.R., RIFFEL, B.F., SILVA, J.F., CHABAN, N., FERRARRI, A.J.D. Geologia e Mineralizações dos Complexos Alcalino-Carbonatíticos da Província Ígnea do Alto

Paranaíba. In: 42º Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, Minas Gerais, Excursão. 29 p. 2004.

CAIRES, L. G. (1992). Óleos vegetais como matérias-primas para coletores. Belo Horizonte: UFMG, 251p. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

CAO, Q., CHENG, J., WEN, S., LI, C., BAI, S., LIU, D., 2015. A mixed collector system for phosphate flotation. *Miner. Eng.* 78, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.020>.

CALLISTER, W.D. Ciência e engenharia de materiais uma introdução. Sétima edição. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 49-52, 2007.

CHEN, M., GRAEDEL, T.E., 2015. The potential for mining trace elements from phosphate rock. *J. Clean. Prod.* 91, 337–346.

CHULA, A. M. D.; Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de Tapira, MG. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 378p. 2004.

COSTA, J.L. Seletividade na flotação de minérios ferríferos dolomíticos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais. 136p. 2009.

DA SILVA, G.R., WATERS, K.E., 2018. The effects of microwave irradiation on the floatability of chalcopyrite, pentlandite and pyrrhotite. *Adv. Powder Technol.* 29, 3049–3061. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.07.025>

DENG, J., LIU, C., YANG, S., LI, H., LIU, Y., 2019. Flotation separation of barite from calcite using acidified water glass as the depressant. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 579, 123605.

DE OLIVEIRA, P. Caracterização do óleo de pataua e utilização para obtenção de um reagente coletor para a flotação de minério fosfático. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais. 154p. 2017.

DE OLIVEIRA, P., MANSUR, H., MANSUR, A., DA SILVA, G., PERES, A., 2019. Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector. *J. Mater. Res. Technol.* 8, 4612–4619. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.005>.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. *Minerais constituintes das rochas – uma introdução*. Tradução de Luis E. Nabais Conde. Fundação Calouste Gulbenkian, Soc. Ind. Gráfica Telles da Silva Ltda. Lisboa, Portugal, 558p. 1981.

DUBINSKI, J. Sustainable development of mining mineral resources. *J Sustain Min* 2013;12:1–6, <http://dx.doi.org/10.7424/jsm130102>

EBERL, D.D., S' RODON', J., LEE, M., NADEAU, P.H., AND NORTHROP, H.R. (1987) Sericite from Silverton caldera, Colorado : correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. *American Mineralogist*, 72, 914–934.

EROSHCHEV-SHAK, V.A., 1970. *Sedimentology* – Elsevier Publishing Company, Amsterdam – Printed in The Netherlands. Mixed-layer biotite-chlorite formed in the course of local epidinosis in the weathering crust of a biotite gneiss. Volume 15, 115-121.

ESCAMILLA-ROA, E., HERNÁNDEZ-LAGUNA, A., SAINZ-DÍAZ, C. I., 2013. *American Mineralogist*. Cation arrangement in the octahedral and tetrahedral sheets of cis-vacant polymorph of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by quantum mechanical calculations. Volume 98, 724-735.

FANG, G., JUN, L., 2011. *Mining Science and Technology (China)* Selective separation of silica from a siliceous e calcareous phosphate rock. *Min. Sci. Technol.* 21, 135-139. <https://doi.org/10.1016/j.mstc.2010.12.018>.

FARMER, V.C., RUSSELL, J.D., HADNI, A., LAZAREV, A.N., WHITE, W.B., MOENKE, H.H.W., GRIFFITH, W.P., RYSKIN, Y.I., ROSS, S.D., STRENS, R.G.J., HENNING, O., FREUND, F., PARKE, S., 1974. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London.

FERRARI, V. C. Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 241p. 2000.

FILIPPOV, L.O., DUVERGER, A., FILIPPOVA, I.V., KASAINI, H., THIRY, J., 2012. Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: The role of non-ionic reagent on cationic flotation. *Miner. Eng.* 36–38, 314–323. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.013>.

FILIPPOVA, I.V., FILIPPOV, L.O., DUVERGER, A., SEVEROV, V.V., 2014. Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH. *Miner. Eng.* 66, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.009>.

FIRESTONE, D., 2013. *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes*, 3rd, Ed. ed. AOCS Press, Urbana, Illinois.

FLEET, M.E., 2009. Infrared spectra of carbonate apatites: v₂-Region bands. *Biomaterials* 30, 1473–1481. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.007>

FÖLDVÁRI, M. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Geological Institute of Hungary. Budapest, 2011, 180 p.

FORMOSO, M.L.L; TRESCASES, J.J; DUTRA, C.V; GOMES, C.B. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. Secretaria de Estado da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. São Paulo, p. 3-5, 1984.

FUERSTENAU, D.W., PRADIP, 2005. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Adv. Colloid Interface Sci.* 114–115, 9–26.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006>.

GUIMARÃES, R.C., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C., 2005. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Miner. Eng.* 18, 199–204.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.022>

GUIMARÃES, R.C., PERES, A.E.C., 1999. Interfering Ions in the flotation a phosphate ore in a bath colum. *Miner. Eng.* 12, 757–768.

GOMIDE, C. S. Isótopos de enxofre de complexos alcalino-carbonatíticos na margem da Bacia do Paraná-Goiás, Minas Gerais e São Paulo. 2011. Dissertação de mestrado n° 275, Universidade de Brasília, Brasil.

GRASSO, C.B. Petrologia do complexo alcalino-carbonatítico de Serra Negra, MG. Universidade de Brasília, Brasília, 2010. Dissertação de mestrado, n° 271.

GRUNER, J.W. The Structures of Vermiculites and their Collapse by Dehydration. *Journal of the Mineralogical Society of américa*, v.19, n° 12, p. 557-575, 1934.

GUNSTONE, F.D. Oils and fats: sources and constituents. IN: *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses.* Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2004. p.1-35.

HARRAZ, H. Z., HAMDY, M. M., 2010. *Journal of African Earth Sciences.* Interestratified vermiculite-mica in the gneiss-metapelite-serpentine rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering. *Journal of African Earth Sciences.*58, 305–320.

<https://doi:10.1016/j.jafrearsci.2010.03.009>

HENDRICKS, S., TELLER, E., 1942. *The Journal of Chemical Physics.* X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices. *The Journal of Chemical Physics* vol. 10, 147-167.

HILLIER, S., 1993. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in devonian lacustrine mudrocks orcadian basin, Scotland. *Clays and clay minerals*, vol. 41, 240-259.

HORTA, D., BEZERRA, M., MONTE, D.M., LEAL, D.S., 2016. *International Journal of Mineral Processing* The effect of dissolution kinetics on fl otation response of apatite with sodium oleate. *Int. J. Miner. Process.* 146, 97–104.

<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.12.003>

HU, Y., XU, Z., 2003. Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium containing minerals and selective flotation. *Int. J. Miner. Process.* 72, 87–94.

[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00089-9).

ICDD - International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, PDF 2, 2011.

JOSEPH-SOLY, S., QUAST, K., CONNOR, J.N., 2015. Effects of Eh and pH on the oleate flotation of iron oxides. *Miner. Eng.* 83, 97–104.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.08.014>.

JUNG, R.F., JAMES, R.O., HEALY, T.W., 1987. Adsorption, precipitation, and electrokinetic processes in the iron oxide (Goethite)-oleic acid-oleate system. *J. Colloid Interface Sci.* 118, 463–472.

[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90482-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90482-6)

KAHN, H. *Difração de raios-X – Ciência dos materiais*. Universidade Federal de São Paulo, 2015.

KLEIN, C. & HURLBUT, C. S., JR. *Manual of Mineralogy - after J.D. Dana*. John Wiley & Sons Inc, 1993, 21st edition. 681p.

KLEIN, C. & DUTROW, B. *Manual de ciência dos minerais*. 23ª edição. 724p. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. 724p. 2012.

KOU, J., TAO, D., XU, G., 2010. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D. *Int. J. Miner. Process.* 95, 1–9.

<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.03.001>

LERMA-GARCÍA, M.J., RAMIS-RAMOS, G., HERRERO-MARTÍNEZ, J.M., SIMÓ-ALFONSO, E.F., 2010. Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Food Chem.* 118, 78–83.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.092>

LIU, X., RUAN, Y., LI, C., CHENG, R. *International Journal of Mineral Processing Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite / dolomite flotation system*. *Int J Miner Process* 2017;167:95–102. doi:10.1016/j.minpro.2017.08.006

LU, Y., MILLER, J.D., 2002. Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 256, 41–52.

<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8112>

MAO M., ALEXEI S. RUKHLOV, STEPHEN M. ROWINS, JODY SPENCE, LAURENCE A. COOGAN. *Apatite Trace Element Compositions: A Robust New Tool for Mineral Exploration*. *Economic Geology*. v.111 (5), p. 1187-1222, 2016.

MARCOS, C., ARGUELLES, A., RUTZ-CONDE, A., SÁNCHEZ-SOTO, P.J., BLANCO, J.A., 2003. Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases. *Mineralogical Magazine*. December 2003, vol. 67, 1253-1268.

DOI: 10.1180/0026461036760163

MCKEOWN, D.A., BELL, M.I., ETZ, E.S., 1999. Raman spectra and vibrational analysis of the trioctahedral mica phlogopite. *Am. Mineral.* 84, 970–976. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-633>

MERMA, A.G., TOREM, M.L., MORÁN, J.J.V., MONTE, M.B.M., 2013. On the fundamental aspects of apatite and quartz flotation using a Gram positive strain as a bioreagent. *Miner. Eng.* 48, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.018>

MIELCZARSKI, J.A., CASES, J.M., BOUQUET, E., BARRES, O., DELON, J.F., 1993. Nature and Structure of Adsorption Layer on Apatite Contacted with Oleate Solution. 1. Adsorption and Fourier Transform Infrared Reflection Studies. *Langmuir* 9, 2370–2382. <https://doi.org/10.1021/la00033a020>

MINDAT. ORG. Disponível em: <http://www.mindat.org/>

MIRGHANI, M.E.S., CHE MAN, Y.B., JINAP, S., BAHARIN, B.S., BAKAR, J., 2002. FTIR spectroscopic determination of soap in refined vegetable oils. *JAOCS. J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 111–116. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0443-4>.

MOHAMMADKHANI, M., NOAPARAST, M., SHAFAEI, S.Z., AMINI, A., AMINI, E., ABDOLLAHI, H., 2011. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. *Int. J. Miner. Process.* 100, 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.06.001>.

MONTÚFAR, R., LAFFARGUE, A., PINTAUD, J.C., HAMON, S., AVALLONE, S., DUSSERT, S., 2010. *Oenocarpus bataua* Mart. (arecaceae): Rediscovering a source of high oleic vegetable oil from Amazonia. *JAOCS. J. Am. Oil Chem. Soc.* 87, 167–172. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1490-4>.

MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Second edition. New York: Oxford University Press, 1997.

MORAIS, L.R.B. *Química de oleaginosas: valorização da biodiversidade amazônica*. Belém, PA: Ed. do Autor, 2012.

NADEAU, P.H., WILSON, M.J., MCHARDY, W.J., AND TAIT, J.M. (1984) Interstratified clays as fundamental particles. *Science*, 225, 923–925.

NDLOVU, B., FORBES, E., FARROKHPAY, S., MEGAN, B., BRADSHAW, D., DEGLON, D. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Minerals Engineering*, vol.55, p.190-200, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.004>

NEUMANN, R. *Caracterização tecnológica dos potenciais minérios de terras-raras de Catalão I, GO*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. São Paulo, SP. 222p. 1999.

NEUMANN, R., COSTA, G.E.L., GASPAR, J.C., PALMIERI, M., SILVA, E.S. The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation Exchange. *Minerals Engineering*, vol.24, no.12, p.1323-34. October 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.017>

OWENS, C.L., NASH, G.R., HADLER, K., FITZPATRICK, R.S., ANDERSON, C.G., WALL, F., 2019. Apatite enrichment by rare earth elements : A review of the effects of surface properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* 265, 14–28.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01>.

PARKS, G.A., 1975. Adsorption in The Marine Environment. In: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, London, pp. 241–308.

PASERO M.; KAMPF, A. R.; FERRARIS C.; PEKOV I.V.; RAKOVAN J.; WHITE T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Journal of Mineralogy*, v. 21, p. 10731080, 2010.

PEREIRA, R.P.; MANTOVANI, M.S.M. Inversão de dados geofísicos do Complexo Alcalino Carnonático. *Revista do Instituto de Geociências – USP, Série Científica*, volume 12. São Paulo. Agosto 2012. p.11-30.

PLANÇON, A., 1981. Diffraction by layer structures containing diferente kinds of layers and stacking faultes. *J. Appl. Cryst.* 14, 300–304. DOI: 0021-8898/81/050300-05.

POULENAT, G., SENTENAC, S., MOULOUNGUI, Z., 2003. Fourier-Transform Infrared Spectra of Fatty Acid Salts - Kinetics of High-Oleic Sunflower Oil Saponification. *J. Surfactants Deterg.* 6, 305–310.

<https://doi.org/10.1007/s11743-003-0274-1>.

QUAST, K., 2016. The use of zeta potential to investigate the pKa of saturated fatty acids. *Adv. Powder Technol.* 27, 207–214.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.12.003>.

QUAST, K., 2012. Effect of 25 %Goethite on the Hydrophobicity and Oleate Flotation of Hematite. *Int. J. Min. Eng. Miner. Process.* 1, 31–37.

<https://doi.org/10.5923/j.mining.20120102.02>.

RATH, R.K., SUBRAMANIAN, S., 1997. Studies on adsorption of guar gum onto biotite mica. *Miner. Eng.* 10, 1405–1420. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00130-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00130-1).

REYNOLDS, R.C., 1980. Interstratified Clay Minerals. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, pp. 249–304.

RIBEIRO, C.C., BROD, J.A., JUNQUEIRA-BROD, T.C., GASPAR, J.C., PALMIERI, M., CORDEIRO, P.F.O., TORRES, M., GRASSO, C.B., BARBOSA, E.S., BARBOSA, P.A.R., FERRARI, A.J.D., GOMIDE, C.S. Potencial e controles metalogenéticos de ETR, Ti e Nb

em províncias alcalino-carbonatíticas brasileiras. In: Metalogênese das províncias tectônicas brasileiras. CPRM, Belo Horizonte, 2014, p.559-589.

ROMANO, A.W., ARAUJO, C., 2018. Agalmatolito e talco. In: Recursos minerais de Minas Gerais. CODEMGE, Belo Horizonte. 22p.
<http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/agalmatolito/>

RUSSEL, JOHN B. *Química Geral*, 2ª edição, 2 vols. Traduzido por: Márcia Guekezian; Maria Cristina Ricci; Maria Elizabeth Brotto; Maria Olívia A. Mengod; Paulo César Pinheiro; Sonia Braunstein Faldini; Wagner José Saldanha. São Paulo: Makron, 1268p. 1994.

SANTOS, P.S. Ciência e tecnologia de argilas; Aplicada às argilas brasileiras. Edgard Blucher Ltda, 2ª ed., v.1. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 408p, 1989.

SAMSON, B., SANDI, G., LIONEL, F., ROSEMARY, F., MPHO, M., 2013. International Journal of Mining Science and Technology Electrostatic concentration of phosphate flotation concentrate. Int. J. Min. Sci. Technol. 23, 403–406.
<https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2013.05.013>

SCHREYER, W., MEDENBACH, O., ABRAHAM, K., GEBERT, W., MULLER, W. F., Kulkeite, a new metamorphic phyllosilicate mineral: Ordered 1:1 Chlorite / talc mixed-layer. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1982, 80, 103-109.

SCHOBENHAUS, C.; DARDENNE, M.A. *Metalogênese do Brasil*.392p. CPRM. Editora Universidade de Brasília – Brasília, 2001.

SCHREYER, W., MEDENBACH, O., ABRAHAM, K., GEBERT, W., MULLER, W. F., Kulkeite, a new metamorphic phyllosilicate mineral: Ordered 1:1 Chlorite / talc mixed-layer. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1982, 80, 103-109.

SCHULZ, H., BARANSKA, M., 2007. Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. Vib. Spectrosc. 43, 13–25.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.06.001>.

SEER, H.J., DE MORAES, L.C., 2013. Within plate, arc, and collisional Neoproterozoic granitic magmatism in the Araxá Group, Southern Brasília belt, Minas Gerais. Brazil. Brazilian J. Geol. 43, 333–354. <https://doi.org/10.5327/Z2317-48892013000200010>

SGARBI, G.N.C. Petrografia, macroscópica das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Universidade Federal de Minas Gerais. Editora UFMG – Belo Horizonte. 2007.

SIS, H., CHANDER, S., 2003. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. Miner. Eng. 16, 577–585. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00131-6).

SPEYER, R.F., Thermal Analysis of Materials –CRC Taylor & Francis, Boca Raton, 1993, 285 p.

STENSTROM, T.A., 1989. Bacterial Hydrophobicity, an Overall Parameter for the Measurement of Adhesion Potential to Soil Particles. *Appl. Environ. Microbiol.* 55,142–147.

STRAATEN P.V. Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa, 0-88955-512-5, (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya (2002), pp. 7-24. 338 pp.

RUNGENSKI, A. Investigação Geofísica dos Complexos Alcalinos do Sul e Sudeste do Brasil. Tese de Doutorado. Universidade de Federal de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísicas e Ciências Atmosféricas. São Paulo, cap.XII.2006.

TOLEDO, M. C. M.; PEREIRA, V. P. *A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos*. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, v. 22, p27-64. 2001.

TORRADO, P. V.; MACIAS, F.; CALVO, R.; DE CARVALHO, S. G.; SILVA, A. C. Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentizadas no sudoeste de Minas Gerais. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*. p. 523-541. 2006.

TORRES M. G. Composição química superficial e nanotopográfica da apatita do protominério da mina do Barreiro, Araxá, MG. Tese de Doutorado nº89, Universidade de Brasília, Instituto de Geociências (IG). Brasília, DF. 2008, 270p.

UFER, K., KLEEBERG, R., BERGMANN, J., DOHRMANN, R. Rietveld refinement of disordered illite-smectite mixed-layer structures by a recursive algorithm. *Clays and Clay Minerals*, vol.60, no.5. p.507-552. 2012.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C.A. Vermiculita. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Freitas (Org.). *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. cap. 32, p. 677-698.

UGARTE, J. F. O.; MONTE, M.B.M. Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. cap. 32, p. 677-698.

ULIANA, D.; KANH, H.; BRAZ, A. B. Caracterização tecnológica dos tipos de minério de fosfato do Complexo Alcalino de Salitre, MG - Área Fosfertil. *Rem: Rev. Esc. Minas* vol.62 no.4 Ouro Preto Oct./Dec. 2009.

ULIANA, D. Caracterização tecnológica dos tipos de minério de fosfato do Complexo Alcalino de Salitre, MG - Área Fosfertil. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Dissertação de Mestrado. 210p.

USGS. United Geological Survey. Phosphate rock. Mineral Commodity Summaries. Reston, 2018. Acesso: 02 de janeiro de 2019. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>

VAN DER MAREL, H.W., BEUTELSPACHER, H., 1976. Admixtures. In: van der Marel, H.W., Beutelspacher, H. (Eds.), *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 241–274.

VEBLEN, D.R., GUTHRIE, G.D., AND LIVI, K.J.T. (1990) High-resolution transmission electron microscopy and electron diffraction of mixed-layer illite/smectite: Experimental results. *Clays and Clay Minerals*, 38, 1–13.

VUČINIĆ, D.R., RADULOVIĆ, D.S., DEUŠIĆ, S.Đ., 2010. Electrokinetic properties of hydroxyapatite under flotation conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 343, 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.024>.

WANG, Q., HEISKANEN, K., 1992. Dispersion selectivity and heterocoagulation in apatite/hematite-phlogopite fine particle suspensions I. Dispersion of single minerals. *Int. J. Miner. Process.* 35, 121–131. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(92\)90008-K](https://doi.org/10.1016/0301-7516(92)90008-K).

WANG, L., XU, H., 2006. Geochemical chaos: Periodic and nonperiodic growth of mixed-layer phyllosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 70, 1995–2005. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.002>

WEBMINERAL. Acesso: 14 de junho 2017. Disponível em: <https://webmineral.com/>

WOOLLATT, E., 1985. *Manufacture of soaps, other detergents and glycerine*. E. Horwood, Chichester.

XU, H., VEBLEN, D. R., Interstratification and other reaction microstructures in the chlorite-berthierine series. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, 124, 291–301.

XU, H., ZHANG, Y., VEBLEN, D. R., Periodic and nonperiodic interstratification in the chlorite-biotite series. *American Mineralogist*. 1996, 81, 1396–1404.

YUAN H. BISH D.L. (2010a) NEWMOD+, a new version of the NEWMOD program for interpreting X-ray powder diffraction patterns from interstratified clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 58, 318 – 326.

ZENDAH, H., KHATTECH, I., JEMAL, M., 2012. Synthesis, characterization, and thermochemistry of acid attack of “B” type carbonate fluorapatites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 109, 855–861. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1858-1>

ZHANG, P., WIEGEL, R.; EL-SHALL, H. *Phosphate Rock*. IN: KOGEL, J.E.; TRIVEDI, N.C.; BARKER, J.M.; KRUKOWSKI, S.T. *Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets and Uses*. Littleton: SME, 2006. p.704–722.