

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

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

Dissertação de Mestrado

Caracterização dos minerais micáceos presentes em minérios fosfáticos do Centro-  
Sudeste do Brasil

Autora: Juliana Angélica Evangelista de Carvalho

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Coorientador: Andréia Bicalho Henriques

Agosto/2017

Juliana Angélica Evangelista de Carvalho

Caracterização dos minerais micáceos presentes em minérios fosfáticos do Centro-Sudeste do Brasil

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Coorientador: Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2017

Aos meus pais Luiz e Odália,  
ao meu marido Bruno e aos meus  
irmãos Bil, Joyce, Marcus V., Nina e ao Titico.

## **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 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 pelas orações. Aos amigos e demais familiares em especial a Tia Luzia e a Tuti pela preocupação, carinho, torcida e amizade.

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

Ao Itamar, pela amizade, pela boa vontade e por tanto me ajudar!

Aos amigos funcionários e professores da Minas pela colaboração e convivência prazerosa, mas em especial a Claudia, Gisele, Isabel, Michelle, Alberto, Carlos, Breno e

Ricardo pelo carinho, atenção e disponibilidade em me ajudar sempre. Vocês são muito especiais!

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

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

Agradeço a Ângela Avelar da VALE pela atenção e por ceder as amostras.

## RESUMO

Atualmente enfrentam-se desafios da redução dos teores de impurezas nas plantas de concentração de minérios de fósforo em várias minas. Neste trabalho, foram caracterizados minerais presentes em minérios fosfáticos dos complexos alcalinos-carbonatíficos de Araxá, Tapira e Catalão I, localizados na Província do Alto do Paranaíba (PIAP), que ocupa a região noroeste de Minas Gerais e sudeste de Goiás.

Visou-se caracterizar os minerais micáceos presentes em amostras coletadas nas três minas, enfatizando-se os filossilicatos interestratificados. O conhecimento das características físicas e químicas dos filossilicatos pode contribuir para melhoria nos processos de flotação no beneficiamento mineral.

Foram utilizadas as técnicas instrumentais de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálises químicas EDS, fluorescência de raios X e teve como método analítico principal a difratometria de raios X (DRX).

Constatou-se que todas as amostras apresentaram filossilicatos interestratificados ou filossilicatos de camadas mistas e também vermiculita.

A base para a identificação dos filossilicatos interestratificados foi o estudo de Reynolds, 1980, comparando-se os difratogramas observados e os difratogramas modelos correspondentes. Nos casos em que foi possível ter conclusões definitivas, esses filossilicatos apresentaram estratificação regular da célula unitária, sempre na sequência mica-vermiculita.

Os estudos por MEV-EDS mostraram-se consistentes com as identificações da DRX. Neste caso, o teor de  $K_2O$  foi o melhor indicador do grau de transformação entre a mica e a vermiculita, pois quanto menor este teor, maior a proporção de vermiculita na estrutura do mineral.

## ABSTRACT

Currently, challenges are being faced to reduce impurities in phosphorus ores concentration plants in various mines. In this work, minerals present in phosphate ores from the alkaline-carbonatite complexes of Araxá, Tapira and Catalão I, located in the Alto do Paranaíba Province, which occupies the northwestern Minas Gerais and southeastern Goiás regions, were focused.

The goal was to characterize the micaceous minerals present in samples collected in the three mines, emphasizing the interstratified phyllosilicates. The knowledge of the physical and chemical characteristics of the phyllosilicates can contribute to improvement in the flotation processes in mineral processing.

Scanning electron microscopy (SEM) techniques, EDS chemical microanalysis, X-ray fluorescence and X-ray diffractometry (XRD) were used, the latter as the main analytical method.

All the samples presented interstratified phyllosilicates or mixed layer phyllosilicates and also vermiculite.

The basis for the identification of the interstratified phyllosilicates was the study of Reynolds, 1980, comparing the observed samples diffractograms and the corresponding model diffractograms. In cases where it was possible to have definitive conclusions, these phyllosilicates showed regular stratification of the unit cell, always in the mica-vermiculite sequence.

The SEM-EDS studies were consistent with the XRD identifications. In the EDS case, the  $K_2O$  content was the best indicator of the degree of transformation between mica and vermiculite, since the lower this content, the greater the proportion of vermiculite in the mineral's structure.

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....                                   | 1  |
| 2. OBJETIVOS.....                                    | 4  |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                        | 5  |
| 3.1 O fósforo .....                                  | 5  |
| 3.2 Rocha fosfática.....                             | 6  |
| 3.3 Reservas, produção e consumo de fosfatados ..... | 7  |
| 3.4 Geologia Regional.....                           | 10 |
| 3.5 Complexo de Araxá.....                           | 11 |
| 3.6 Complexo de Catalão I.....                       | 12 |
| 3.7 Complexo de Tapira.....                          | 12 |
| 3.8 Filossilicatos.....                              | 13 |
| 3.8.1 Grupo das micas .....                          | 14 |
| 3.8.2 Grupo das cloritas.....                        | 15 |
| 3.8.3 Grupo dos argilominerais .....                 | 15 |
| 3.8.4 Grupo da serpentina.....                       | 16 |
| 3.8.5 Vermiculita .....                              | 17 |
| 3.8.6 Filossilicatos interestratificados .....       | 17 |
| 3.9 Apatita.....                                     | 18 |
| 3.9.1 Composição e estrutura .....                   | 18 |
| 3.9.2 Substituições nas apatitas .....               | 19 |
| 3.10 Difração de raios X – DRX.....                  | 20 |
| 4. METODOLOGIA.....                                  | 22 |
| 4.1 Amostras .....                                   | 22 |
| 4.1.1 Preparação das amostras.....                   | 26 |
| 4.2 Métodos analíticos .....                         | 26 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.2.1 | Difratometria de raios X – DRX .....  | 26 |
| 4.2.2 | Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS.....  | 29 |
| 4.2.3 | Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX .....                   | 31 |
| 5.    | RESULTADOS DAS AMOSTRAS DA MINA DE ARAXÁ .....  | 32 |
| 5.1   | Introdução .....  | 32 |
| 5.2   | Difração de raios X .....   | 32 |
| 5.3   | Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS ..... | 36 |
| 5.4   | Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX.....                    | 50 |
| 6.    | RESULTADOS DA MINA DE CATALÃO .....   | 52 |
| 6.1   | Introdução .....  | 52 |
| 6.2   | Difração de raios X .....   | 52 |
| 6.3   | Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS ..... | 55 |
| 6.4   | Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX.....                    | 66 |
| 7.    | RESULTADOS DA MINA DE TAPIRA.....   | 68 |
| 7.1   | Introdução .....  | 68 |
| 7.2   | Difratometria de raios X.....   | 68 |
| 7.3   | Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS ..... | 70 |
| 7.4   | Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX.....                    | 73 |
| 8.    | CONCLUSÕES .....  | 74 |
| 9.    | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 76 |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 77 |
| 11. ANEXOS .....                     | 83 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.1 - Origem das importações brasileiras de fosfatados (SECEX/MDIC/DNPM, 2012).....  | 09 |
| Figura 3.2 – Demanda por rocha fosfática (Fonte: British Sulphur Consultants (CRU Group)), segundo Bunge Fertilizantes, 2008.....   | 09 |
| Figura 3.3 – Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP), com a localização dos complexos plutônicos alcalino–carbonatíticos. Localização dos depósitos enfatizados (seta vermelha). Modificado de Grasso (2010), a partir de Oliveira et alii (2004)..... | 11 |
| Figura 3.4 – Estrutura da Fluorapatita (Modificado por Chula, 2004 a partir de Ribeiro, 2002).....  | 19 |
| Figura 4.1 – Imagem da amostra 1A coletada em Araxá.....  | 22 |
| Figura 4.2 – Imagem da amostra 1B coletada em Araxá.....  | 23 |
| Figura 4.3 – Imagem da amostra 3 coletada em Araxá.....   | 23 |
| Figura 4.4 – Imagem da amostra Catalão +0,037mm coletada em Catalão.....  | 24 |
| Figura 4.5 – Imagem da amostra Catalão +0,074mm coletada em Catalão.....  | 24 |
| Figura 4.6 – Imagem da amostra Catalão +0,210mm coletada em Catalão.....  | 25 |
| Figura 4.7 – Imagem da amostra Tapira coletada em Tapira.....   | 25 |
| Figura 4.8 – Difratoograma de raios X da amostra padrão linde 2 ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å).....  | 29 |
| Figura 5.1 – Difratoograma de raios X da amostra 1A ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å).....  | 33 |
| Figura 5.2 – Difratoograma de raios X da amostra 1B ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å).....  | 34 |
| Figura 5.3 – Difratoograma de raios X da amostra 3 ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å).....   | 35 |
| Figura 5.4 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1A.....  | 37 |
| Figura 5.5 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1A.....  | 38 |
| Figura 5.6 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 1A.....  | 39 |
| Figura 5.7 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 1A.....  | 40 |
| Figura 5.8 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 1A.....  | 41 |
| Figura 5.9 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 1A.....  | 42 |
| Figura 5.10 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1B.....   | 43 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.11 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 1B.....  | 44 |
| Figura 5.12 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 1B.....  | 45 |
| Figura 5.13 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1B.....                                    | 46 |
| Figura 5.14 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 3.....   | 47 |
| Figura 5.15 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 3.....   | 48 |
| Figura 5.16 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 3.....   | 49 |
| Figura 5.17 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra 3.....   | 50 |
| Figura 6.1 – Difratoograma de raios X da amostra Catalão +0,037mm ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å)..... | 53 |
| Figura 6.2 – Difratoograma de raios X da amostra Catalão +0,074mm ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å)..... | 53 |
| Figura 6.3 – Difratoograma de raios X da amostra Catalão +0,210mm ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å)..... | 54 |
| Figura 6.4 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.....                       | 56 |
| Figura 6.5 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.....                       | 57 |
| Figura 6.6 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.....                       | 58 |
| Figura 6.7 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.....                       | 59 |
| Figura 6.8 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.....                       | 59 |
| Figura 6.9 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.....                       | 60 |
| Figura 6.10 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.....                      | 61 |
| Figura 6.11 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra Catalão +0,074mm.....                          | 62 |
| Figura 6.12 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra Catalão +0,074mm.....                          | 63 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 6.13 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra Catalão +0,074mm.....                | 64 |
| Figura 6.14 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra Catalão +0,210mm.....                | 65 |
| Figura 6.15 – Imagem de elétrons secundários (SEI) da amostra Catalão +0,210mm.....                | 66 |
| Figura 7.1 – Difratoograma de raios X da amostra Tapira ( $\lambda$ K $\alpha$ Cu = 1,54060Å)..... | 69 |
| Figura 7.2 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Tapira.....                       | 70 |
| Figura 7.3 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Tapira.....                       | 71 |
| Figura 7.4 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Tapira.....                       | 72 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1 - Produção mundial de rocha fosfática, 2014 (Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS – <i>Mineral Commodity Summaries 2015</i> )......  | 08 |
| Tabela 3.2 - Características dos principais minerais do grupo das micas (Fonte: Mindat.org, <a href="http://www.mindat.org/min-6728.html">http://www.mindat.org/min-6728.html</a> ).....  | 14 |
| Tabela 3.3 - Características dos principais minerais do grupo das cloritas (Fonte: Mindat.org, <a href="http://www.mindat.org/min-1016.html">http://www.mindat.org/min-1016.html</a> ).....   | 15 |
| Tabela 3.4 - Características dos principais minerais do grupo dos argilominerais (Fonte: Mindat.org, <a href="http://www.mindat.org/min-2156.html">http://www.mindat.org/min-2156.html</a> - <a href="http://www.mindat.org/min-2011.html">http://www.mindat.org/min-2011.html</a> - <a href="http://www.mindat.org/min-2821.html">http://www.mindat.org/min-2821.html</a> )..... | 16 |
| Tabela 3.5 - Características dos principais minerais do grupo da serpentina (Fonte: Athena mineralogy, <a href="http://athena.unige.ch/bin/minfind.cgi">http://athena.unige.ch/bin/minfind.cgi</a> ).....   | 16 |
| Tabela 4.1 - Identificação e local de coleta das amostras.....  | 22 |
| Tabela 4.2 - Cálculo das diferenças entre a ficha flogopita e o padrão linde 2.....   | 28 |
| Tabela 4.3 - Cálculo das diferenças entre a ficha clorita e o padrão linde 2.....   | 28 |
| Tabela 5.1 - Resultados de difração de raios-X das amostras da Mina de Araxá. ....  | 33 |
| Tabela 5.2 – Dados de difração das amostras coletas em Araxá e do modelo de Reynolds (1980).....  | 36 |
| Tabela 5.3 - Microanálises EDS da amostra 1A.....   | 37 |
| Tabela 5.4 - Microanálises EDS da amostra 1A.....   | 38 |
| Tabela 5.5 - Microanálises EDS da amostra 1A.....   | 39 |
| Tabela 5.6 - Microanálises EDS da amostra 1A.....   | 40 |
| Tabela 5.7 - Microanálises EDS da amostra 1A.....   | 41 |
| Tabela 5.8 - Microanálises EDS da amostra 1A.....   | 42 |
| Tabela 5.9 - Microanálises EDS da amostra 1B.....   | 43 |
| Tabela 5.10 - Microanálises EDS da amostra 1B.....  | 44 |
| Tabela 5.11 - Microanálises EDS da amostra 1B.....  | 45 |
| Tabela 5.12 - Microanálises EDS da amostra 1B.....  | 46 |
| Tabela 5.13 - Microanálises EDS da amostra 3.....   | 47 |
| Tabela 5.14 - Microanálises EDS da amostra 3.....   | 48 |
| Tabela 5.15 - Microanálises EDS da amostra 3.....   | 49 |

|   |    |
|---|----|
| Tabela 5.16 - Microanálises EDS da amostra 3.....   | 50 |
| Tabela 5.17 - Resultados de fluorescência de raios X das amostras da Mina de Araxá.....   | 51 |
| Tabela 6.1 - Resultados de difração de raios X das amostras da Mina de Catalão.....       | 52 |
| Tabela 6.2 - Dados de difração da amostra Catalão + 0,210mm.....                          | 55 |
| Tabela 6.3 - Microanálises EDS da amostra Catalão +0,037mm.....                           | 56 |
| Tabela 6.4 - Microanálises EDS da amostra Catalão +0,037mm.....                           | 57 |
| Tabela 6.5 - Microanálises EDS da amostra Catalão +0,037mm.....                           | 58 |
| Tabela 6.6 - Microanálises EDS da amostra Catalão +0,074mm.....                           | 62 |
| Tabela 6.7 - Microanálises EDS da amostra Catalão +0,074mm.....                           | 63 |
| Tabela 6.8 - Microanálises EDS da amostra Catalão +0,210mm.....                           | 64 |
| Tabela 6.9 - Microanálises EDS da amostra Catalão +0,210mm.....                           | 65 |
| Tabela 6.10 - Microanálises EDS da amostra catalão +0,210mm.....                          | 66 |
| Tabela 6.11 - Resultados de fluorescência de raios X das amostras da Mina de Catalão..... | 67 |
| Tabela 7.1 - Resultados de difração de raios X da amostra da Mina de Tapira.....          | 68 |
| Tabela 7.2 - Microanálises EDS da amostra Tapira.....                                     | 70 |
| Tabela 7.3 - Microanálises EDS da amostra Tapira.....                                     | 71 |
| Tabela 7.4 - Microanálises EDS da amostra Tapira.....                                     | 72 |
| Tabela 7.5 - Resultados de fluorescência de raios X da amostra da Mina de Tapira.....     | 73 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

|       |  |
|-------|--|
| CDTN  | Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear            |
| DNPM  | Departamento Nacional de Produção Mineral                  |
| DRX   | Difração e difratometria de raios X                        |
| EDS   | Espectrômetro de raios X dispersivo em energia             |
| FRX   | Espectrometria de fluorescência de raios X                 |
| IBRAM | Instituto Brasileiro de Mineração                          |
| ICDD  | <i>International Center for Diffraction Data</i>           |
| MEV   | Microscópio eletrônico de varredura                        |
| MSE   | Microsonda eletrônica                                      |
| PIAP  | Província ígnea Alto Paranaíba                             |
| USGS  | <i>United States Geological Survey</i>                     |
| USP   | Universidade de São Paulo                                  |
| WDS   | Espectrômetro de raios X dispersivo em comprimento de onda |

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo é o elemento de número atômico 15, massa atômica 31, é um não-metal, sem sucedâneo e essencial para a humanidade. Apresenta-se abundantemente distribuído no globo terrestre, seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados. Apesar da abundância o fósforo não é encontrado livre na natureza, por ser um elemento muito ativo (Lapido-Loureiro et alii., 2005).

O Brasil é o quarto consumidor de fertilizantes do mundo, ficando atrás apenas da China, da Índia e dos Estados Unidos, e o sexto maior produtor mundial de fertilizantes. É um importante *player* na indústria mineral mundial, mas apesar do seu potencial é um país dependente da importação de fertilizantes e agrominerais, ainda existem fragilidades que limitam o solo brasileiro, tornando o país responsável por somente 2% da produção mundial de fertilizantes (IBRAM, 2012).

A rocha fosfática é a única fonte de fósforo economicamente viável para produção de fertilizantes fosfatados e fosfatos para outros fins. A demanda de rocha fosfática é determinada pela produção de fertilizantes fosfatados e fosfatos para indústria agropecuária (DNPM, 2015).

No Brasil, a produção de rocha fosfática em 2014 foi de 6.514 milhões de toneladas, inferior à de 2013 que foi 6.750 milhões de toneladas, devido principalmente à exaustão da mina do Barreiro, em Araxá (MG), entrando em seu lugar a mina F4 também localizada em Araxá (MG) (DNPM, 2015).

Estudos detalhados do minério fosfático têm tido cada vez mais importância na indústria de fosfato, sendo assim, este trabalho enfatizou um estudo dos minerais micáceos presentes nos minérios fosfáticos de três dos mais importantes depósitos de fosfato: Araxá, Catalão I e Tapira.

O minério micáceo de base situa-se na parte inferior do horizonte saprolito isalterítico. É caracteristicamente livre de carbonatos e apresenta maiores quantidades de minerais

supergênicos, como anatásio, goethita, quartzo e filossilicatos interestratificados, comparativamente à rocha alterada (Grasso, 2015). Evidentemente, a apatita é o componente de importância econômica e está presente em quantidades variáveis.

Objetivando conhecer quais são os minerais presentes nas amostras, inclusive os filossilicatos interestratificados, como e por que esse processo de alteração mineral acontece, esse estudo se justifica. O conhecimento da relação entre as características físicas e químicas desses filossilicatos pode contribuir para um melhor aperfeiçoamento dos processos físico-químicos das etapas de beneficiamento mineral. É relevante, portanto, um maior detalhamento desses filossilicatos interestratificados, bem como das micas originais (família da biotita e flogopita) e dos produtos finais de sua alteração intempérica, as vermiculitas. Ressalte-se que os interestratificados são componentes intermediários deste mesmo processo geológico. Também são estudados os demais componentes da complexa composição mineralógica, especialmente frente aos desafios da redução dos teores de fosfato nas jazidas.

Por não terem uma estrutura cristalina definida e, portanto, possuírem uma célula unitária variável, os filossilicatos interestratificados 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. Para contornar este impedimento, estratégias foram propostas, mas sempre substituindo a estrutura irregular dos minerais de camadas mistas por estruturas regulares análogas. Na abordagem de Ufer et alii, (2012), usou-se programas de computador para calcular estas estruturas idealizadas análogas. Já Neumann et alii, (2011) trataram química e termicamente as amostras contendo os minerais interestratificados e vermiculitas, e assim os transformaram na mica clássica flogopita. 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.

Este trabalho de dissertação de mestrado utilizou abordagem usual de caracterização mineral, para um conhecimento adequado de amostras desses minérios complexos, enriquecidas em minerais micáceos.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os minerais presentes em amostras típicas de regiões intemperizadas de três complexos intrusivos carbonatíticos-ultrabásicos, com ênfase nos minerais micáceos, em particular os filossilicatos interestratificados, principalmente por difratometria de raios-X.

As amostras avaliadas no estudo foram provenientes das unidades da Vale Fertilizantes (Araxá, Tapira e Catalão I), localizadas na região Centro-Sudeste do Brasil.

Além dos minerais micáceos, outros minerais presentes foram objeto de identificação, principalmente a apatita.

Para esse estudo foram utilizadas técnicas instrumentais, além da difratometria de raios X, como microscopia eletrônica de varredura, microanálises químicas (EDS) e fluorescência de raios-X.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O fósforo

A palavra fósforo é derivada do grego *phosphoros*, que significa portador de luz. Há relatos que no século XII, alquimistas árabes isolaram um elemento por destilação. Colocaram a substância em um frasco de vidro transparente e perceberam que ela brilhava no escuro. Porém, o fósforo ficou conhecido cientificamente somente depois de ser isolado em 1669 pelo químico alemão Henning Brand que extraiu fósforo elementar a partir de resíduos de urina humana evaporada (Whitten et alii, 2004; Oliveira, 2007).

O fósforo é o elemento de número atômico 15, massa atômica 31, é um não-metal, sem sucedâneo e essencial para a humanidade. Apresenta-se abundantemente distribuído no globo terrestre, seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados. Apesar da abundância o fósforo não é encontrado livre na natureza, por ser um elemento muito ativo (Lapido-Loureiro et alii., 2005).

Oliveira (2007) discute a importância do fósforo no crescimento e saúde dos seres vivos. Pontua que nos homens e animais, o fósforo é componente do tecido nervoso, do protoplasma celular, dos dentes, dos ossos, da urina e do sangue. Já nas plantas, está envolvido na fotossíntese, na formação de sementes e aceleração da maturação, além de estimular o crescimento das raízes ao longo do florescimento.

Somado ao nitrogênio e o potássio, o fósforo é elemento fundamental no processo de conversão da energia solar em alimento, fibra e óleo pelas plantas. A principal utilização do fósforo é na fabricação de fertilizantes, tornando-se de suma importância na melhoria da produtividade agrícola, que é fundamental na produção de alimentos para o homem (Chula, 2004).

### 3.2 Rocha fosfática

Lopes (2013) explica que o termo concentrado fosfático é erroneamente conhecido por rocha fosfatada, devido a um erro de tradução da língua inglesa, do termo *phosphate rock*, conhecido no linguajar popular do setor brasileiro como rocha fosfática. A rocha fosfática compõe-se de ao menos um mineral de fósforo, em geral do grupo da apatita, de composição química variável.

Em termos mundiais, o concentrado fosfático está contido em depósitos de origens sedimentares, ígneos ou magmáticos e biogénéticos.

Em grande parte das reservas do mundo e do aproveitamento industrial, os concentrados mais importantes são de origem sedimentar, representando 85% da produção mundial, localizados nos Estados Unidos, Marrocos, noroeste do Saara e Oriente Médio. Reservas minerais menores, mas também importantes, e a produção nacional são caracterizadas por concentrados de depósitos de origem ígnea ou magmática que representam 15% da produção mundial, e estão localizados na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil entre outras áreas; os concentrados biogénéticos representam menos de 1% da produção mundial (Souza, 2001; Barros 2005).

Os depósitos com maior interesse econômico são os sedimentares e de origem ígnea ou magmática. Os depósitos biogénéticos devido serem concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e possuírem uma menor proporção ficam em segundo plano (Souza, 2001).

No Brasil existe predominância de depósitos de origem ígnea ou magmática, cerca de 80% das jazidas fosfatadas naturais são associados a rochas carbonatíticas com baixos teores de  $P_2O_5$  (5-15%), enquanto em termos mundiais esse percentual está em torno de 17% (Oliveira, 2007; Souza, 2001).

### 3.3 Reservas, produção e consumo de fosfatados

Reservas de minério fosfatado estão presentes em diversas partes do globo terrestre, mas a produção mundial está concentrada em sete países, onde se destacam China, Estados Unidos e Marrocos, sendo responsáveis por 73% dessa produção e o restante (27%) fica dividido entre Rússia, Tunísia, Brasil e Jordânia. O Brasil corresponde por 2% do total dessas reservas totalizando cerca 270 milhões de toneladas em reservas de minério lavrável, estando concentradas, principalmente, em Minas Gerais com 68%, seguido de Goiás com 14%, São Paulo com 6% e outros com 12% (IBRAM, 2012; DNPM, 2014).

Dados do IBRAM (2012) apontam o Brasil como um importante *player* na indústria mineral mundial, sendo o sexto maior produtor mundial de fosfato, com cerca de 6,2 milhões de toneladas de concentrado em 2011. Nos anos de 2012 e 2013 houve aumento na produção de concentrado fosfático no país sendo respectivamente 6,740 e 6,750 milhões de toneladas.

O DNPM (2014) ao comparar dados da produção do ano de 2014 que foi de 6,514 milhões de toneladas ao ano anterior 2013 que foi 6,750 milhões de toneladas (Tabela 3.1), mostra que houve queda nos resultados do cenário nacional. Pode ser visto na tabela 3.1 que houve queda na produção de rocha fosfática não apenas no Brasil, mas mundialmente. Tal retração é apontada devido a queda produtiva de dois dos principais produtores do mundo, China e Estados Unidos.

Tabela 3.1 - Produção mundial de rocha fosfática, 2014 (Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS – *Mineral Commodity Summaries 2015*.)

| Discriminação<br>Países           | Reservas ( $10^3$ t $P_2O_5$ ) | Produção ( $10^3$ t) |                     |              |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|--------------|
|                                   | 2014 <sup>(p)(1)</sup>         | 2013 <sup>(r)</sup>  | 2014 <sup>(p)</sup> | %            |
| <b>Brasil <sup>(2)</sup></b>      | <b>270.000</b>                 | <b>6.750</b>         | <b>6.514</b>        | <b>3,0</b>   |
| China                             | 3.700.00                       | 108.000              | 100.000             | 46,1         |
| Marrocos (Inclui Saara Ocidental) | 50.000.000                     | 26.400               | 30.000              | 13,8         |
| Estados Unidos da América         | 1.100.000                      | 31.200               | 27.100              | 12,5         |
| Rússia                            | 1.300.000                      | 10.000               | 10.000              | 4,6          |
| Jordânia                          | 1.300.000                      | 5.400                | 6.000               | 2,8          |
| Egito                             | 715.000                        | 6.500                | 6.000               | 2,8          |
| Tunísia                           | 100.000                        | 3.500                | 5.000               | 2,3          |
| Israel                            | 130.000                        | 3.500                | 3.600               | 1,6          |
| Arábia Saudita                    | 211.000                        | 3.000                | 3.000               | 1,4          |
| Peru                              | 820.000                        | 2.580                | 2.600               | 1,2          |
| Outros países                     | 7.471.000                      | 19.570               | 17.250              | 7,9          |
| <b>TOTAL</b>                      | <b>67.000.000</b>              | <b>225.650</b>       | <b>217.300</b>      | <b>100,0</b> |

(1) Nutrientes em  $P_2O_5$ ; (2) reserva lavrável; (r) revisado; (p) dado preliminar.

De acordo com o relatório da USGS – *Mineral Commodity Summaries* (2016) haverá um crescimento significativo de produção mundial de rocha fosfática entre 2015 e 2019. As principais áreas de crescimento serão na África e no Oriente Médio. Em Marrocos, o esperado é dobrar a produção devido à expansão das minas existentes e o desenvolvimento de um novo complexo de mineração. Na Arábia Saudita, um novo complexo de 5,3 milhões de toneladas de mineração e processamento de fosfato está em construção com conclusão até o final de 2016.

O Brasil é o quarto maior consumidor mundial de fertilizantes e apesar do seu potencial produtivo, é dependente da importação de fertilizantes e agrominerais, devido a fragilidades que limitam o solo brasileiro. As importações brasileiras têm origem dos países fornecedores Estados Unidos, Marrocos, Rússia, Israel, China e outros (Figura 3.1) (IBRAM, 2012).

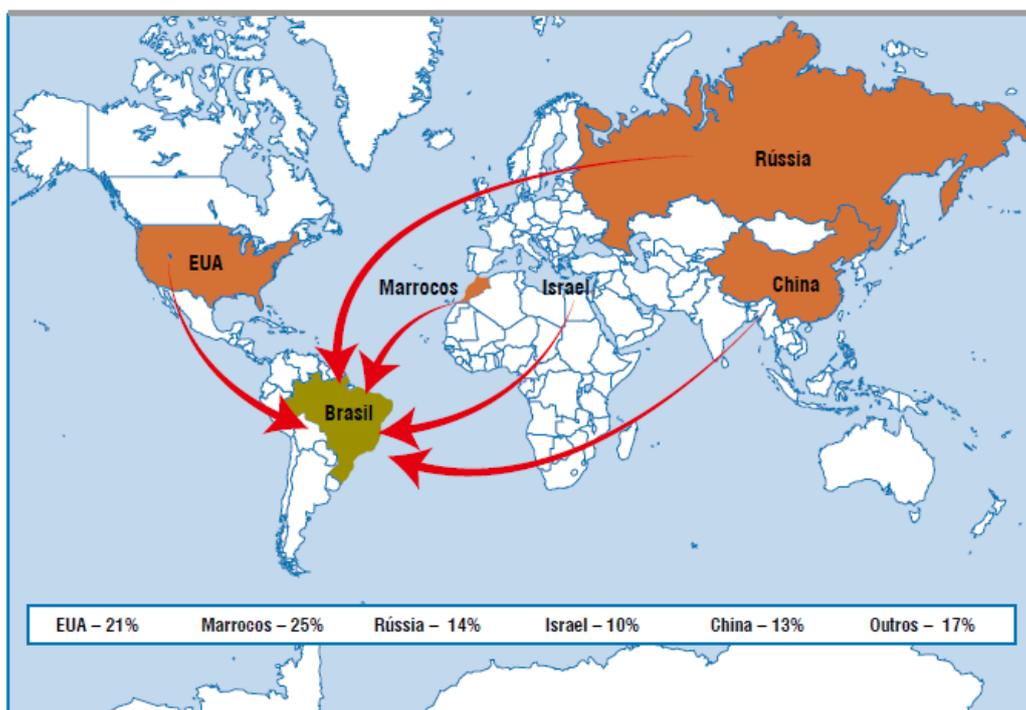


Figura 3.1 - Origem das importações brasileiras de fosfatados (Fonte: SECEX/MDIC/DNPM, 2012)

Pode ser visto na figura 3.3 que a rocha fosfática tem como principal destino a indústria de fertilizantes, embora seja usada na fabricação de sabão, detergentes, diversos produtos de limpeza, bebidas, alimentos e na nutrição animal (IBRAM, 2012).

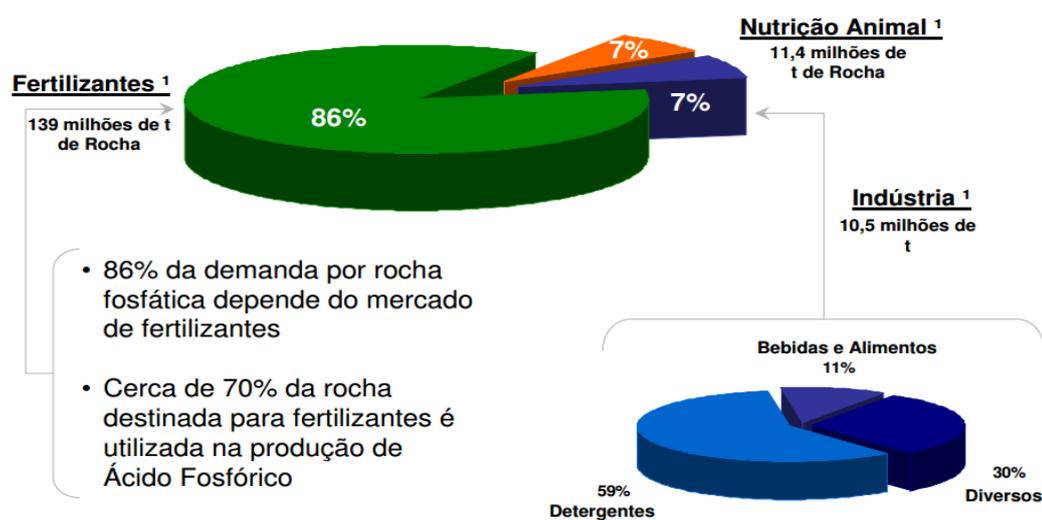


Figura 3.2 – Demanda por rocha fosfática (Fonte: British Sulphur Consultants (CRU Group)), segundo Bunge Fertilizantes, 2008.

### 3.4 Geologia Regional

Os complexos alcalinos-carbonatíticos de Araxá, Catalão I e II, Tapira, Serra Negra e Salitre I, II e III estão localizados na Província Ígnea do Alto do Paranaíba (PIAP), que ocupa a região noroeste de Minas Gerais e sudeste de Goiás.

A Província do Alto do Paranaíba é basicamente constituída por kamafugitos, 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 lavras piroclásticas (Brod et alii, 2004; Grasso, 2010).

Gomide (2011) destaca que os complexos carbonatíticos do PIAP são intrusões multifásicas formadas por rochas das séries bebedourítica, carbonatítica e fosforítica. Grasso (2010) cita que nos complexos descritos acima ocorrem flogopita-picrito, dunitos, bebedouritos, sienitos, carbonatitos e foscoritos.

Todos os complexos da Província Ígnea do Alto do Paranaíba são intrusivos em rochas metassedimentares da Faixa de Brasília (proterozóicos) ocorrentes na margem sudoeste 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 2km de espessura (Neumann, 1999).

Segundo Ribeiro et alii (2014), a PIAP é conhecida por conter diversos depósitos minerais de grandes dimensões. Os depósitos desta província são pelo menos uma ordem de magnitude maiores do que os demais, bem conhecidos de commodities estratégicas.

Os complexos alcalinos-carbonatíticos, que tiveram maior ênfase nesta pesquisa, são de Araxá, Catalão I e Tapira, os quais são explorados para fosfato (Figura 3.3).

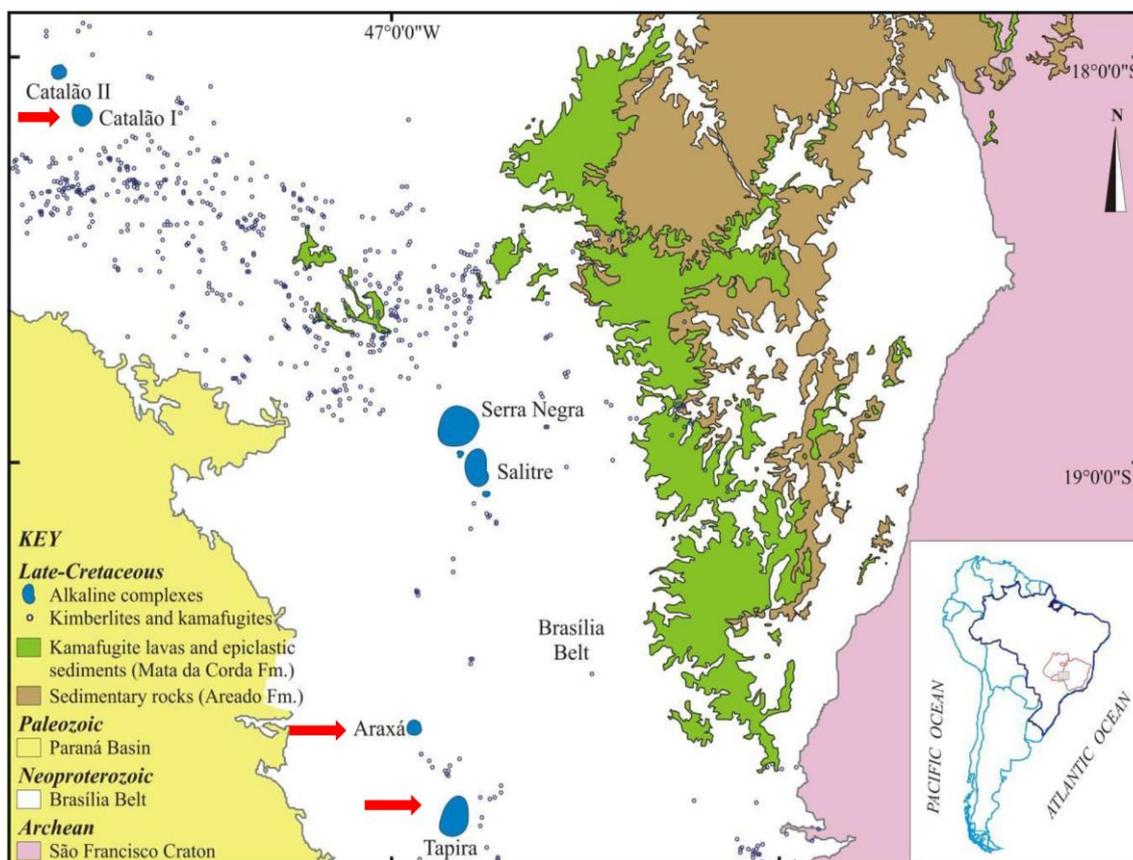


Figura 3.3 - Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP), com a localização dos complexos plutônicos alcalino-carbonatíticos. Localização dos depósitos enfatizados (seta vermelha). Modificado de Grasso (2010), a partir de Oliveira et alii (2004).

### 3.5 Complexo de Araxá

O complexo de Araxá localiza-se no estado de Minas Gerais, na região do Triângulo Mineiro, na cidade de Araxá, 9km a sul do centro urbano. Suas coordenadas geográficas são: 19°38' de latitude sul e 46°56' de longitude oeste. O complexo de Araxá iniciou suas atividades em 1971 na mineração de fosfato. Possui capacidade produtiva de 1.650.00t/ano de rocha fosfática e 693.000t/ano de ácido sulfúrico (Torres, 2008; Vale, 2016).

Segundo Schobbenhaus (2001), o complexo de Araxá é constituído por glimeritos, foscoritos (flogopita, carbonato, apatita e magnetita) e carbonatitos. Os carbonatitos são principalmente do tipo beforsito, tendo a dolomita como mineral principal, a calcita e

ankerita inferiores, além de barita, apatita, magnetita, perovskita, flogopita, pirita, anfibólio sódico, isokita, estroncianita e bário-pirocloro.

Brod et alii (2004) descrevem que o complexo de Araxá é uma intrusão de 4,5km de diâmetro de formato circular. Relatam que Araxá pode ser visto como exemplo entre os complexos do Alto do Paranaíba, quando se trata da predominância de dolomita-carbonatitos, da intensidade de alteração das rochas ultramáficas, da extensão da auréola de fenitização nas encaixantes e das reservas contidas.

### **3.6 Complexo de Catalão I**

O Complexo Mineralógico de Catalão tem capacidade produtiva de 1.080.000t/ano de rocha fosfática, reúne uma mineração de fosfato e um terminal rodoferroviário de manuseio de concentrados e expedição de rochas, em operação desde 1982.

O complexo está situado no município de Catalão, no sudeste do Estado de Goiás às margens da BR-050, distante 300 km de Brasília e 720 km de São Paulo. As coordenadas geográficas do centro médio desta área são respectivamente 18°08' de latitude sul e 47°48' de longitude W (Ribeiro, 2008; Vale, 2016).

Azzone e Ruberti (2010) descrevem que em Catalão I os tipos de rochas com maior predominância são flogopititos e carbonatitos. Com uma relevância menor, ocorrem as rochas vulcanoclásticas, dunitos, piroxenitos e foscoritos. Discutem que as rochas de Catalão I estão totalmente intemperizadas e o perfil de alteração laterítica é grandemente complexo, compondo-se de quantidade significativa de apatita, pirocloro, monazita, minerais de titânio (perovskita, ilmenita e anatásio) e vermiculita.

### **3.7 Complexo de Tapira**

O complexo ultramáfico-carbonatítico-alcálico de Tapira iniciou suas atividades em 1979 e produz concentrados de rocha fosfática convencional e ultrafino. Está localizado no município de Tapira, estado de Minas Gerais, a 35 km da cidade de Araxá. Suas

coordenadas geográficas são 19°52' de latitude sul e 46°50' de longitude W, ocupando uma área de 78.000.000 m<sup>2</sup>, contemplando atividades de lavra a céu aberto, beneficiamento de minério (via flotação), operação de mineroduto e instalações de suporte (Santos, Sobral, Araújo & Equipe técnica da Fosfertil/CTM, 2002; Vale, 2016).

Segundo dados da Vale (2016), o complexo de mineração de Tapira é a maior mineração de rocha fosfática da América Latina, com capacidade produtiva de 2.170.000 t/ano de rocha fosfática.

Brod et alii (2004), afirmam que o complexo de Tapira possui 35km<sup>2</sup> de área, é aproximadamente elíptico, e constitui-se de clinopiroxenito e bebedourito, com menores quantidades de carbonatito, foscorito, dunito serpentizado, flogopitito, sienito, melilitolito e flogopita-picrito.

### 3.8 Filossilicatos

O nome filossilicato deriva do grego *phylon*, que significa lâmina, folha. Os filossilicatos formam um grupo de minerais 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 dependerem delas, 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).

Os membros dos filossilicatos se diferenciam pelo modo ao qual as folhas são empilhadas, a maioria tem hábito foliado ou lamelar, clivagem pronunciada em uma direção paralela ao plano das folhas, estruturas monoclinicas. Alguns são triclinicos 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 folhas octaédricas, adicionadas à folha tetraédrica. Nestas, Al<sup>+3</sup> ou Mg<sup>+2</sup> coordenam seis (OH)<sup>-</sup>, resultando em uma

configuração octaédrica. A folha tetraédrica normalmente descrita como *t* e octaédrica, como *o*. A ligação entre os dois tipos de folha se dá pela substituição de parte das hidroxilas das folhas octaédricas, pelos oxigênios livres nas folhas tetraédricas. Os filossilicatos se dividem em quatro grupos, sendo eles, grupo das micas, grupo das cloritas, grupo dos argilominerais e grupo da serpentina (Sgarbi, 2007; Klein & Dutrow, 2012).

### 3.8.1 Grupo das micas

As micas existem em abundância na natureza e apresentam perfeição cristalina. São caracterizadas por possuir clivagem bem marcada em uma direção, pela delgada espessura das lâminas clivadas e pela resistência e elasticidade das lamelas de clivagem. A estrutura da mica consiste em camadas 2:1 negativamente carregadas que são mantidas em conjunto por cátions entre estas camadas (Reynolds, 1980; Sgarbi, 2007).

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 |
| Ferroceldonita             | $K(Fe^{2+},Mg)(Fe^{3+},Al)(Si_4O_{10})(OH)_2$                 | Monoclínico |
| Margarita                  | $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$                                | Monoclínico |
| <b>Sub-grupo biotita</b>   |   |             |
| 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 |
| <b>Sub-grupo moscovita</b> |   |             |
| 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>

### 3.8.2 Grupo das cloritas

O grupo das cloritas é extenso e complexo, pois todos os minerais incluídos possuem propriedades químicas, físicas e cristalográficas semelhantes. O nome clorita vem do grego, *chloros* que significa verde. Estes minerais têm aparência similar à das micas, mas se diferenciam porque suas folhas não são elásticas. São em grande parte de origem secundária, formadas às expensas de silicatos anteriormente existentes, que contenham alumínio, ferro e magnésio (Sgarbi, 2007; 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 | $\text{Mn}^{2+}_5 \text{Al} (\text{AlSi}_3 \text{O}_{10}) (\text{OH})_8$  | 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>

### 3.8.3 Grupo dos argilominerais

Os argilominerais formam um grupo de minerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio, que podem conter em certas quantidades teor de elementos alcalinos (K, Na, Li) e alcalino-terrosos (Ca, Mg). Quando queimados, os argilominerais 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 minerais do grupo 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>

### 3.8.4 Grupo da serpentina

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). A serpentina ocorre em rochas comuns e metamórficas, pode aparecer em certas quantidades que perfazem a massa total da rocha. Possui sensação ao tato gordurosa e maciez e ocorre em várias cores. É um mineral secundário, formado pela alteração de silicatos magnesianos. Dentre os três minerais polimorfos que ocorrem no grupo das serpentinas, a lizardita e a antigorita possuem hábito lamelar e maciço e granulometria fina e a crisotila possui hábito fibroso e é usada como asbesto (Reynolds, 1980; Sgarbi, 2007; Klein & Dutrow, 2012).

Tabela 3.5 Características dos principais minerais do grupo da serpentina

| Mineral    | Fórmula Química                                   | Sistema              |
|------------|---|----------------------|
| Crisotila  | $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ | 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>

### 3.8.5 Vermiculita

A vermiculita,  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Al})_3((\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ocorre no sistema monocínico, tem clivagem basal (001), estrutura cristalina micácea, lamelar. É um mineral hidratado, produto da alteração de micas.

Quando aquecidas rapidamente a temperaturas de cerca de 1000°C, as lamelas de vermiculita se expandem para volumes aparentes de até 25 vezes o original. Nesta condição a vermiculita têm inúmeras aplicações em diversas áreas, devido à baixa densidade, baixa condutividade térmica e acústica, carácter quimicamente inerte, elevada capacidade de absorção dos líquidos entre outros (Parente e Oliveira, 1986).

Os minerais frequentemente associados à vermiculita são: biotita, hidrobiotita, apatita, anfibólio, flogopita, diopsídio, clorita, serpentina, talco e minerais argilosos. Tem sua gênese por intemperismo, em zonas de falhas ou por alteração hidrotermal em baixa temperatura, uma vez que acima de 350°C apresenta-se instável (DNPM, 2015).

Dados do DNPM (2015) apontam o Brasil como detentor de 10% das reservas mundiais de vermiculita, ocupando assim a terceira posição mundial. As reservas de vermiculita no país estão concentradas no Estado de Goiás (66,7%), nos Estados da Paraíba (19,1%), Bahia (13,3%), Piauí (0,9%) e Pernambuco (0,05%).

### 3.8.6 Filossilicatos interestratificados

Reynolds (1980) descreve a ocorrência de camadas mistas ou interestratificação, como estruturas de filossilicatos em que dois ou mais tipos de camadas ocorrem em uma sequência de empilhamento vertical. 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.

Segundo Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997) 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 o tipo de camada envolvida, por isto, o tipo de camada mais abundante é designada primeiro. Para as espécies parcialmente ordenadas, ainda não existe consenso na literatura a respeito de suas denominações.

Tipos de camadas que estão descaradamente envolvidos em interestratificação incluem clorita, vermiculita, esmectita, illita, glauconita, biotita, serpentina, caulinita e talco. De todas as camadas citadas, as mais encontradas geralmente são illita, esmectita, vermiculita e clorita (Sudo, 1954 *apud* Reynolds, 1980).

### **3.9 Apatita**

#### **3.9.1 Composição e estrutura**

A apatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$  é o único mineral de minério de fósforo com interesse econômico. É o mineral mais importante e mais abundante do grupo dos fosfatos, inclusive nos depósitos de concentrado fosfático do Brasil. Ocorre em várias cores, tem brilho vítreo a sub-resinoso, dureza cinco, densidade entre 3,15 a 3,2  $\text{g/cm}^3$ , hábito prismático alongado, não possui clivagem distinta e é quebradiça. A apatita cristaliza em prismas hexagonais, cujas terminações são arredondadas, possui fratura conchoidal, mostra fluorescência amarela-laranjada e termoluminescência branco-azulada (DNPM, 2001; Klein & Dutrow, 2012).

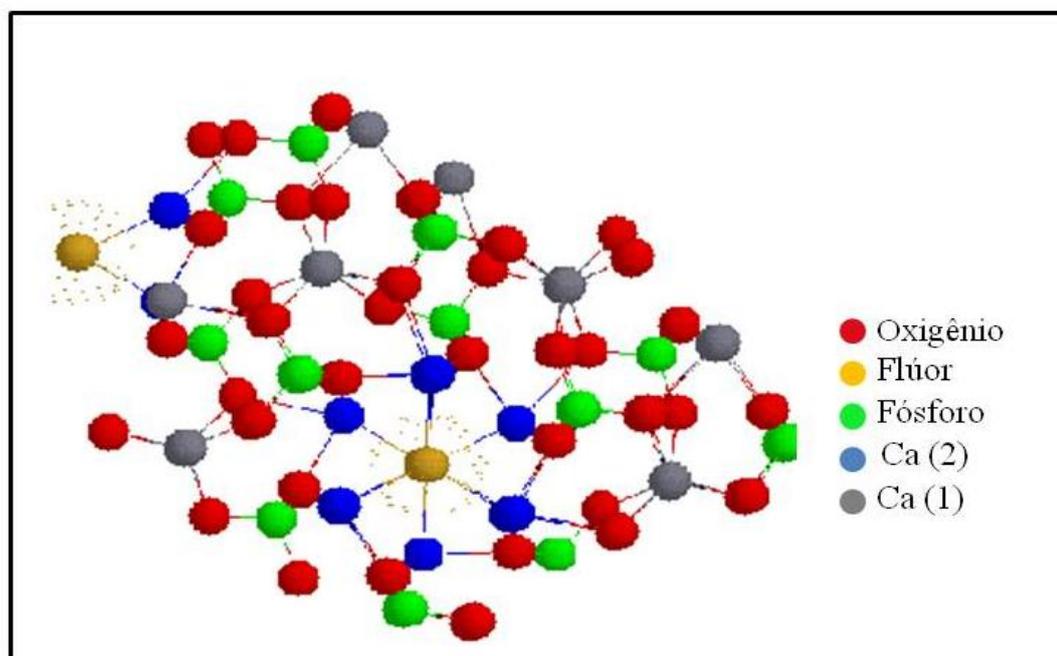


Figura 3.4 - Estrutura da fluorapatita (Modificado por Chula, 2004 a partir de Ribeiro, 2002)

Em pegmatitos e em calcários metamorfizados intercalados com xistos, a apatita ocorre em grandes cristais; em rochas ígneas e em muitas rochas metamórficas, ocorre como cristais microscópicos. A apatita em crostas de pequenas massas e nódulos sem forma é conhecida como fosforito (Sgarbi, 2007).

### 3.9.2 Substituições nas apatitas

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).

As variedades mais comuns de apatita são:

- fluorapatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , ocorre principalmente como apatita de origem ígnea, com substituições importantes do  $\text{F}^-$  por  $\text{OH}^-$ , e com teores variados em  $\text{CO}_3^{2-}$  (em substituição ao  $\text{PO}_4^{3-}$  e não ao  $\text{F}^-$ ), mais baixos que em apatita sedimentar.
- hidroxiapatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , 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  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  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  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$  típica de ambientes sedimentares, com  $\text{F}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  acima de 1% em peso.
- carbonatohidroxiapatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$  ocorre principalmente como a matéria mineral de ossos e dentes fósseis e atuais (Toledo & Pereira, 2001).

### 3.10 Difração de Raios X – DRX

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização mineralógica de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na Engenharia e Ciências de Materiais, engenharias Metalúrgica, Química e de Minas, além de Geociências, dentre outros (Kahn, 2015).

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (Formoso, 1984). Os primeiros observadores do fenômeno de difração de raios X foram von Laue e seus alunos em 1912. Em 1913, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, 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. Eles propuseram que para o fenômeno de difração ocorrer, o feixe difratado deve obedecer a Lei de Bragg:

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

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 a unidade,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios 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 disponível 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.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Amostras

Neste trabalho foram estudadas amostras ricas em minerais micáceos, coletadas nas minas dos complexos de Araxá, Tapira, MG e Catalão, GO.

Tabela 4.1 - Identificação e local de coleta das amostras

| <b>Amostra</b>   | <b>Local de coleta</b> |
|------------------|------------------------|
| 1A               | Araxá/MG               |
| 1B               | Araxá/MG               |
| 3                | Araxá/MG               |
| Catalão +0,037mm | Catalão/GO             |
| Catalão +0,074mm | Catalão/GO             |
| Catalão +0,210mm | Catalão/GO             |
| Tapira           | Tapira/MG              |



Figura 4.1 – Imagem da amostra 1A coletada em Araxá



Figura 4.2 – Imagem da amostra 1B coletada em Araxá



Figura 4.3 – Imagem da amostra 3 coletada em Araxá

As amostras 1A e 1B da mina de Araxá consistiam de material intemperizado, onde macroscopicamente notava-se presença nítida de filossilicatos micáceos milimétricos a centimétricos, porém não majoritários. A amostra 3 de Araxá tinha aspecto mais terroso, com minerais micáceos de granulação bem mais fina, submilimétrica.



Figura 4.4 – Imagem da amostra Catalão +0,037mm coletada em Catalão



Figura 4.5 – Imagem da amostra Catalão +0,074mm coletada em Catalão



Figura 4.6 – Imagem da amostra Catalão +0,210mm coletada em Catalão



Figura 4.7 – Imagem da amostra Tapira coletada em Tapira

As amostras das minas de Catalão e Tapira consistiam quase exclusivamente de minerais micáceos com dimensões centimétricas.

#### 4.1.1 Preparação das amostras

As amostras 1A, 1B e 3 coletadas na mina de Araxá foram submetidas à britagem primária em um britador de mandíbulas; depois foram cominuídas em moinho de panela até uma granulometria abaixo de  $106\mu\text{m}$ ; e em seguida foram pulverizadas em grau de ágata até uma granulometria abaixo de  $38\mu\text{m}$ .

As amostras Catalão +0,037mm, Catalão +0,074mm, Catalão +0,210mm e Tapira coletadas nas minas de Catalão e Tapira, consistiam de granulometria fina. Foram pulverizadas em grau de ágata até uma granulometria abaixo de  $38\mu\text{m}$ .

### 4.2 Métodos analíticos

#### 4.2.1 Difractometria de raios X – DRX

Utilizou-se a difração de raios X para identificação das estruturas cristalinas dos minerais. As amostras de minerais micáceos dos complexos de Araxá, Catalão I e Tapira foram submetidas a análises semiquantitativas por difratometria de raios X (DRX), em um difratômetro de raios X para amostras em pó, marca PANalytical, sistema Empyrean, com os detectores tipo proporcional de Xe selado e de estado sólido X'Celerator, com tubo de cobre ( $Z=29$ ),  $\lambda K\alpha$  médio =  $1,54184\text{\AA}$  e  $\lambda K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$ . As condições instrumentais foram: alimentação elétrica de 40kV e 40mA, varredura de 3 a  $90^\circ$  em  $2\theta$ , passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) e tempo de contagem de 20 segundos.

O método de análise foi baseado na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades das raias nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software PANalytical X'Pert HighScore versão 2011.

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 flogopita 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.

Então calculou-se através de fichas padrões do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD 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  $10,1380\text{Å}$ . Calculou-se a diferença entre a raia principal da ficha do ICDD e o valor respectivo encontrado em cada padrão analisado. Nas tabelas 4.2 e 4.3, observam-se estas diferenças. Após a determinação destas diferenças (aqui denominadas 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 amostras estudadas.

Tabela 4.2: Cálculo dos deltas entre as fichas flogopita e o padrão linde

| Padrão                    | Amostras analisadas entre os padrões linde I e linde II | Raia principal flogopita | $\Delta$ flogopita-linde | Média linde I – linde II |
|---------------------------|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Flogopita (Ficha 85-2275) | -   | 10,13800                 | -                        | -                        |
| Linde I*                  | 1A-1B (Araxá)   | 10,03052                 | 0,10748                  | 0,11137                  |
| Linde II*                 | 1A-1B (Araxá)   | 10,02274                 | 0,11526                  |                          |
| Linde I*                  | 3 (Araxá)   | 10,04031                 | 0,09769                  | 0,10132                  |
| Linde II*                 | 3 (Araxá)   | 10,03305                 | 0,10495                  |                          |
| Linde I*                  | Tapira (Tapira)   | 10,03661                 | 0,10139                  | 0,10086                  |
| Linde II*                 | Tapira (Tapira)   | 10,03768                 | 0,10032                  |                          |
| Linde I*                  | Catalão ( todas as 3)                                   | 10,04371                 | 0,09429                  | 0,10049                  |
| Linde II*                 | Catalão ( todas as 3)                                   | 10,03132                 | 0,10668                  |                          |

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

Tabela 4.3: Cálculo dos deltas entre as fichas clorita e o padrão linde

| Padrão                  | Amostras analisadas entre os padrões linde I e linde II | Raia principal clorita | $\Delta$ clorita-linde | Média linde I – linde II |
|-------------------------|---|------------------------|------------------------|--------------------------|
| Clorita (Ficha 83-1381) | -   | 14,24970               | -                      | -                        |
| Linde I*                | 1A-1B (Araxá)   | 14,19152               | 0,05818                | 0,07484                  |
| Linde II*               | 1A-1B (Araxá)   | 14,15820               | 0,09150                |                          |
| Linde I*                | 3 (Araxá)   | 14,17635               | 0,07335                | 0,08583                  |
| Linde II*               | 3 (Araxá)   | 14,15140               | 0,09830                |                          |
| Linde I*                | Tapira (Tapira)   | 14,15038               | 0,09932                | 0,09929                  |
| Linde II*               | Tapira (Tapira)   | 14,15043               | 0,09927                |                          |
| Linde I*                | Catalão ( todas as 3)                                   | 14,12579               | 0,12391                | 0,11719                  |
| Linde II*               | Catalão ( todas as 3)                                   | 14,13924               | 0,11046                |                          |

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

Um dos difratogramas da amostra padrão linde está indexado na figura 4.1. Este difratograma é mostrado como exemplo para observar a presença das fases minerais do padrão linde.

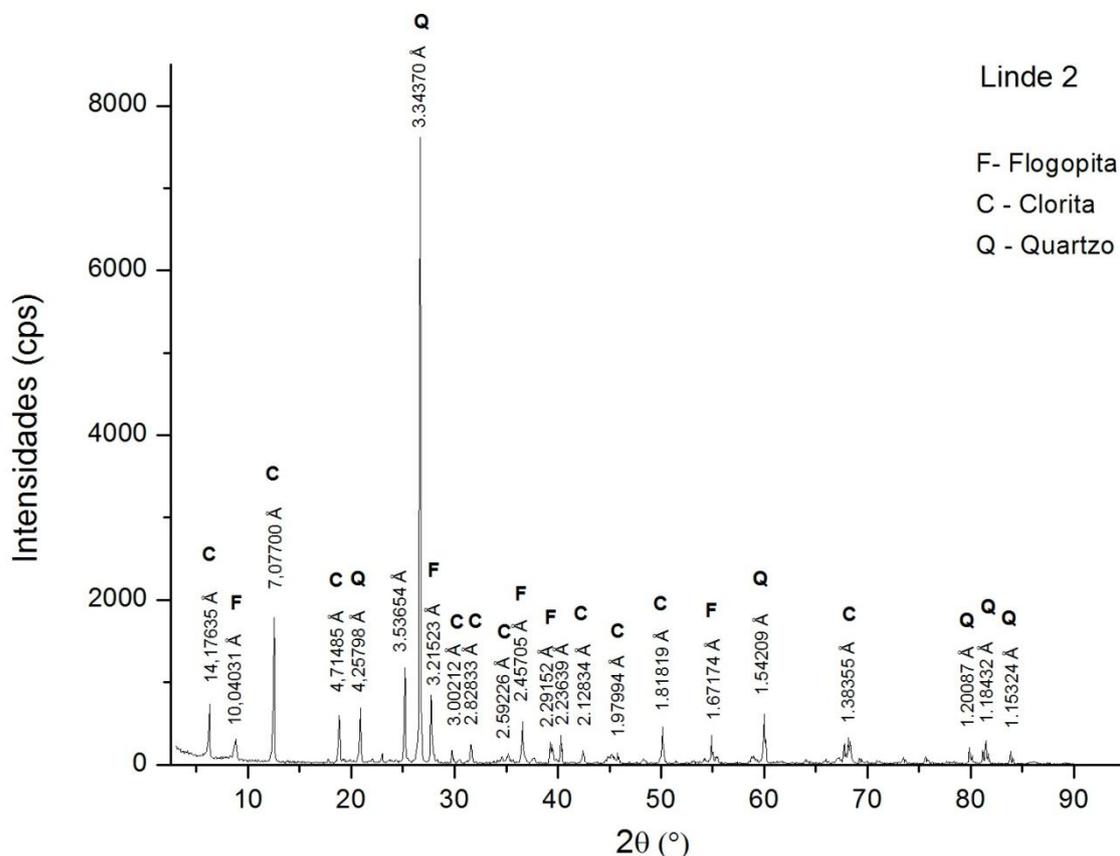


Figura 4.8 – Difratograma de raios X da amostra padrão linde ( $\lambda$  K $\alpha$  Cu = 1,54060Å)

#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. O princípio do MEV resume-se em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para examinar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a um monitor digital cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente (Dedavid et alii, 2007).

Na técnica de MEV, a riqueza da interação entre o feixe de elétrons e a amostra permite muito mais do que somente a avaliação morfológica. O MEV é empregado para obter informações da superfície do material e da composição das fases constituintes. Os aumentos usados vão desde pequenos até muito grandes e com grande profundidade de foco. Um complemento importantíssimo é a microanálise química. Neste estudo, foi usada a microanálise via espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS).

A preparação das amostras minerais foi feita por partícula solta, sobre uma fita condutora de carbono. Foram recobertas por um filme condutor de platina (Pt), examinadas e as imagens obtidas em dois MEVs:

1) microscópio eletrônico de varredura (MEV) com fonte de filamento de tungstênio, de alto e baixo vácuo, marca Jeol, modelo JSM-6360LV, com espectrômetro de raios X dispersivo em energia (EDS), marca Thermo Noran, modelo Quest, programa EDS SpectraPlus;

2) microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI, constituído de microscópio dual com feixe iônico e eletrônico, com canhão de elétrons de emissão por efeito de campo (FEG), com resolução 0,8nm para o feixe eletrônico e de 10nm para o feixe iônico, com alto e baixo vácuo; microanalisador EDS marca Bruker, modelo Nano X Flash Detector 5010, programa Esprit.

Em ambos MEVs, foram obtidas imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, e microanálises nos estudos microestruturais das amostras.

Esta técnica não analisa de forma semiquantitativa elementos leves tais como nitrogênio (N), carbono (C) e boro (B). Os elementos de número atômico  $\geq 8$ , oxigênio (O), serão analisados qualitativamente e semiquantitativamente. Os resultados serão obtidos pela normalização do espectro de contagens de raios X versus energia (Henriques, 2012).

### **4.2.3 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX**

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica de análise química elementar, amplamente utilizada para análise geoquímica de rotina da maioria dos elementos químicos, e para análise de um largo número de elementos significativos em amostras de minérios e na prospecção, exploração, beneficiamento e acompanhamento de lavra (Valadão e Araújo, 2012; Pereira e Brandão, 2001).

Foram realizadas análises semiquantitativas por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS) nas amostras estudadas. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Philips-PANalytical PW 2400, com tubo de anodo de ródio.

## 5. RESULTADOS DAS AMOSTRAS DA MINA DE ARAXÁ

### 5.1 Introdução

Os resultados apresentados e discutidos nesta etapa referem-se ao estudo das amostras coletadas na Mina de Araxá, identificadas como 1A, 1B e 3. O estudo foi feito para caracterizar os minerais presentes nas amostras, com foco nos filossilicatos interstratificados ou de camada mista e também na vermiculita.

### 5.2 Difração de raios X

As amostras identificadas como 1A, 1B e 3 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 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente.

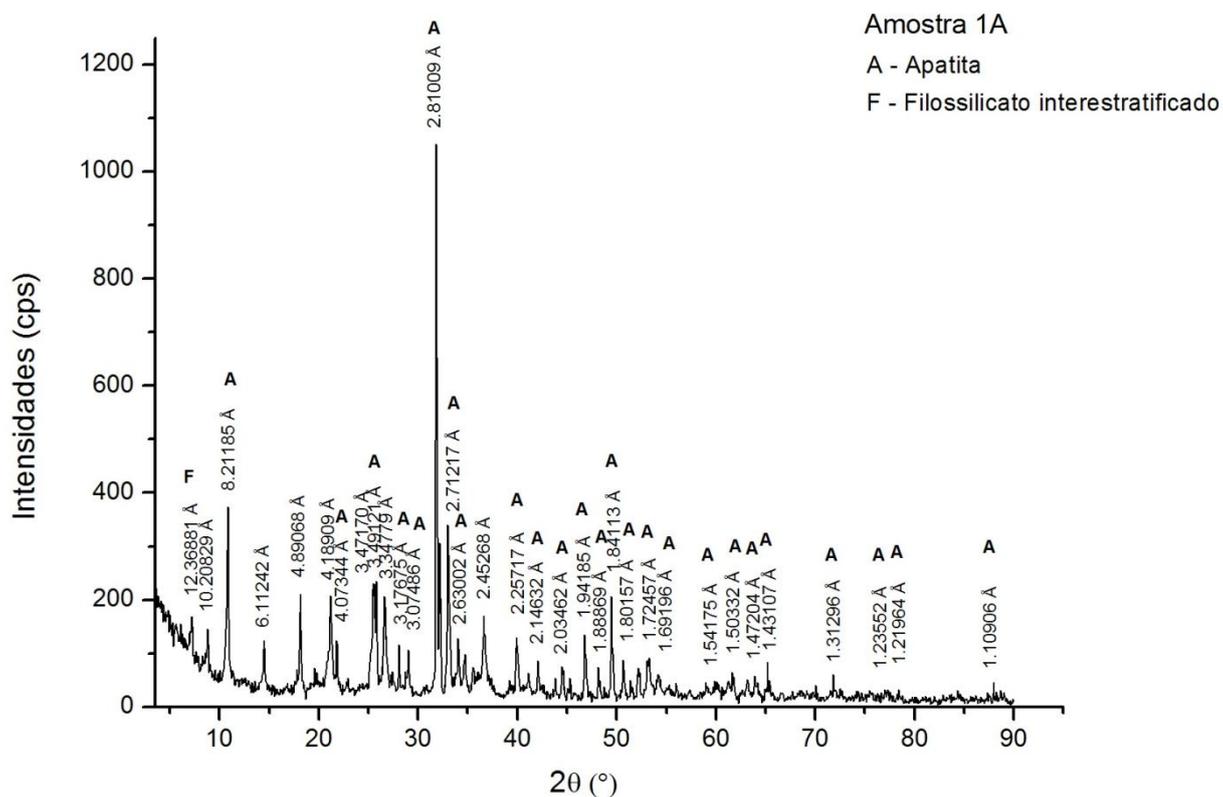
As fases minerais identificadas por DRX nas amostras 1A, 1B e 3 são apresentadas na tabela 5.1, através de resultados qualitativos. Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação foram:

- i. flogopita: ficha número 85-2275;
- ii. apatita (fluorapatita): ficha número 87-2027;
- iii. boemita: 88-2110
- iii. gibbsita: 76-1782
- iii. goethita: 81-0462;
- iv. pirocloro: 83-1381
- v. quartzo: ficha número 88-2302;
- vi. vermiculita: ficha número 77-0022;
- vii. flogopita: ficha número 85-2275.

Para os filossilicatos interstratificados, devido à variação da célula unitária, não existe ficha para identificação no ICDD.

Tabela 5.1 – Resultados de difração de raios X das amostras da Mina de Araxá

| Amostra | Minerais Identificados  |
|---------|---|
| 1A      | Apatita, flogopita, boemita, goethita, gibbsita, filossilicato interestratificado, quartzo, flogopita   |
| 1B      | Apatita, goethita, gibbsita, filossilicato interestratificado, boemita, vermiculita, flogopita, quartzo |
| 3       | Vermiculita, pirocloro, filossilicato interestratificado  |

Figura 5.1 – Difratograma de raios X da amostra 1A ( $\lambda$  K $\alpha$  Cu = 1,54060Å)

Na figura 5.1 estão indicadas somente as fases: filossilicato interestratificado (foco principal) e a apatita que apareceu em abundância na amostra 1A. Identificou-se como raia diagnóstica do filossilicato interestratificado, aquela a 12,3688Å. As demais fases minerais identificadas são apresentadas na tabela 5.1.

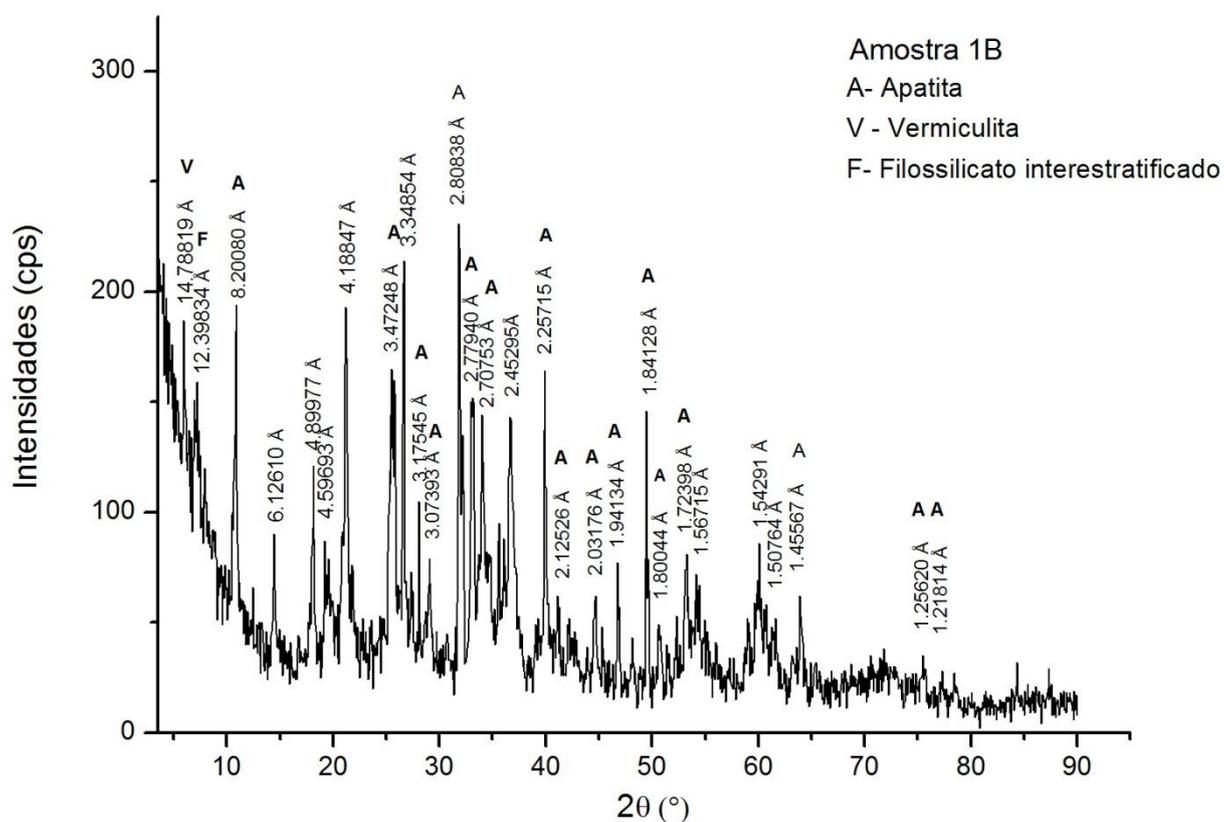


Figura 5.2 – Difratoograma de raios X da amostra 1B ( $\lambda$  K $\alpha$  Cu = 1,54060Å)

Na figura 5.2 estão identificadas somente as fases: filossilicato interestratificado (foco principal), vermiculita e a apatita que apareceu como fase majoritária na amostra 1B. Identificou-se como raia diagnóstica do filossilicato interestratificado 12,3983Å, e como raia diagnóstica da vermiculita 14,7881Å. As demais fases minerais identificadas são apresentadas na tabela 5.1.

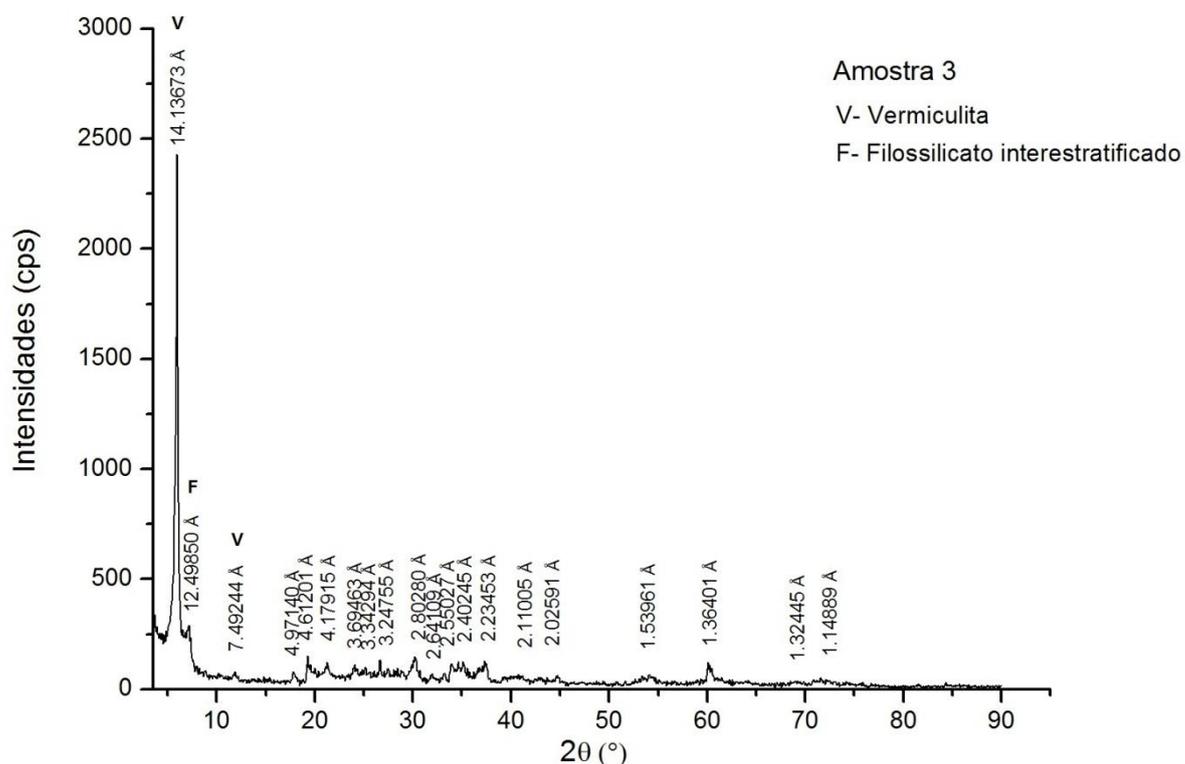


Figura 5.3 – Difratoograma de raios X da amostra 3 ( $\lambda$  K $\alpha$  Cu = 1,54060Å)

Na figura 5.3 estão indicadas somente as fases: filossilicato interestratificado (foco principal) e a vermiculita que apareceu como fase majoritária na amostra 3. A raia 12,4985Å foi identificada como diagnóstica do filossilicato interestratificado, e como diagnóstica da vermiculita, a raia 14,1367Å. As demais fases minerais detectadas estão na tabela 5.1.

Verifica-se que, todas as amostras coletadas em Araxá apresentam filossilicatos interestratificados, identificados pela presença de raias entre 12,36Å e 12,50Å nos difratogramas de raios X. Essa identificação foi baseada na comparação entre os difratogramas totais observados e difratogramas modelos para camadas mistas ou interestratificadas, segundo dados de Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997).

Na tabela 5.2, observam-se os dados do modelo de Reynolds (1980) e os dados de difração de raios X das amostras 1A e 1B. Nota-se que, nestas amostras, estão presentes filossilicatos interestratificados correspondentes a uma estrutura mista do tipo

mica/vermiculita, com estratificação ordenada e composta por 50% de mica e 50% de vermiculita.

Tabela 5.2 – Dados de difração das amostras coletadas em Araxá e do modelo de Reynolds (1980)

| % Mica | 1A        |           | 1B        |           | Reynolds  |           |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        | 1ª raia Å | 2ª raia Å | 1ª raia Å | 2ª raia Å | 1ª raia Å | 2ª raia Å |
| 50     | 12,36     | 3,47      | 12,39     | 3,47      | 12,3      | 3,47      |

Na amostra 3, as raias de difração são muito baixas, com exceção da raia diagnóstica da vermiculita. Então, não foi possível comparar os dados das amostras com os valores dos filossilicatos de camadas mistas fornecidos por Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997).

### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS

O estudo das 3 amostras da mina de Araxá, identificadas como 1A, 1B e 3, por microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo principal identificar os filossilicatos interestratificados, a apatita principal mineral do grupo dos fosfatos, as micas originais e produtos finais de sua alteração intempérica, as vermiculitas, observando a composição química e a morfologia.

As imagens da amostra 1A, correspondentes às figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9, foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Jeol, modelo JSM-6360LV, com espectrômetro EDS, marca Thermo Noran, modelo Quest.

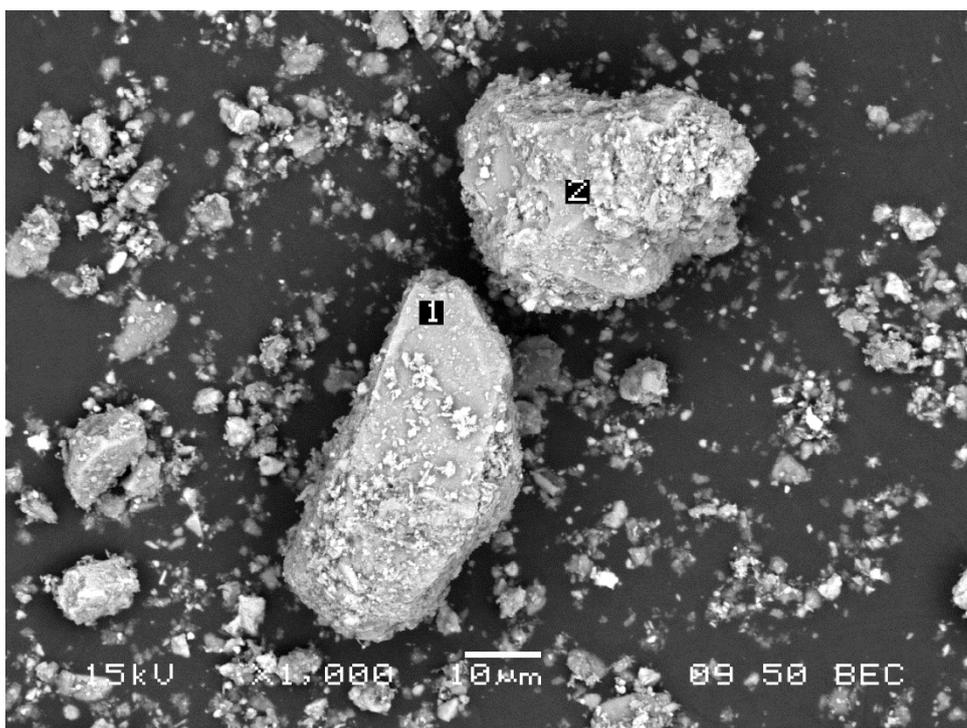


Figura 5.4 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1A.

Tabela 5.3 – Microanálises EDS:

| Área | F    | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | FeO   | TiO <sub>2</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mineral |
|------|------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|---------|
| 1    | 4,59 | 1,74 | 2,63                           | 6,01             | 44,67                         | 0,93             | 36,99 | 2,45  | 0,00             | 0,00                           | Apatita |
| 2    | 0,00 | 0,00 | 0,00                           | 2,35             | 9,16                          | 1,89             | 55,06 | 18,66 | 4,99             | 7,90                           | Calcita |

A figura 5.4 apresenta duas áreas analisadas. A microanálise de cada área é mostrada na tabela 5.3. Na partícula identificada como 1, observa-se que esta possui hábito prismático alongado característico do mineral apatita.

Devido a altos teores de cálcio e fósforo e teor médio de flúor identifica-se o mineral como fluorapatita (possivelmente flúor-hidroxi-carbonato-apatita). Na microanálise (tabela 5.3) da área 2, observa-se alto teor de cálcio caracterizando o mineral calcita, e também a presença minoritária de monazita que é um fosfato de terras-raras.

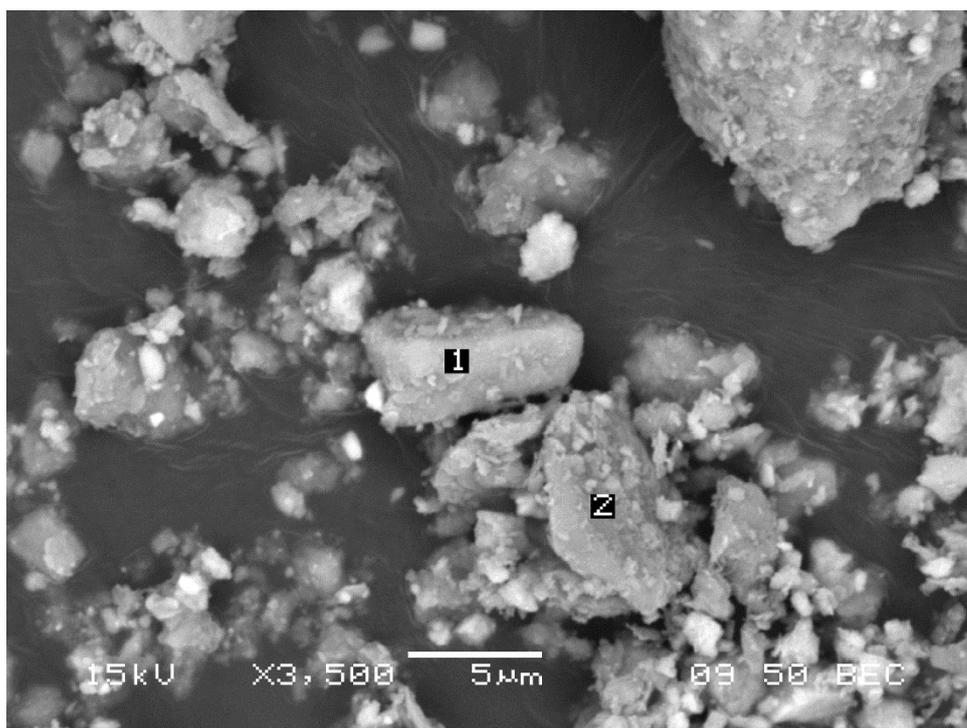


Figura 5.5 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1A.

Tabela 5.4 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | FeO  | TiO <sub>2</sub> | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------|------------------|----------------------------------|
| 1    | 2,91  | 3,00                           | 9,14             | 43,90                         | 0,97             | 36,63 | 3,45 | 0,00             | Apatita                          |
| 2    | 10,84 | 21,52                          | 53,68            | 0,00                          | 2,69             | 2,39  | 7,28 | 1,61             | Filossilicato interestratificado |

Na figura 5.5 observam-se duas partículas, com microanálise EDS na tabela 5.4. Na área 1 nota-se uma partícula de hábito prismático caracterizando apatita, devido altos teores de cálcio e fósforo. Na partícula 2, lamelar, identificou-se filossilicato interestratificado devido os teores de silício e alumínio altos e magnésio e ferro medianos. Muito importante é o teor de potássio, intermediário entre o da mica e o da vermiculita, o que comprova que se trata realmente do filossilicato de camadas mistas; este tem composição mais próxima da vermiculita.

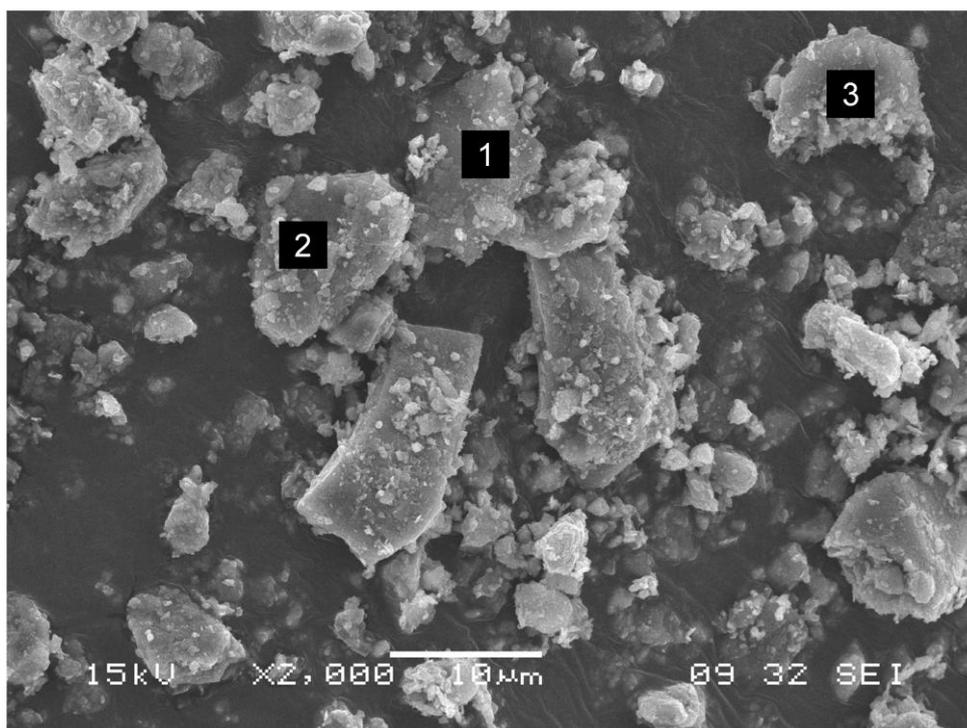


Figura 5.6 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 1A.

Tabela 5.5 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | FeO   | TiO <sub>2</sub> | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|-------|------------------|----------------------------------|
| 1    | 20,13 | 15,17                          | 42,00            | 4,32             | 2,79 | 12,31 | 3,28             | Filossilicato interestratificado |
| 2    | 22,87 | 13,28                          | 47,28            | 4,58             | 0,00 | 11,98 | 0,00             | Filossilicato interestratificado |
| 3    | 21,29 | 15,74                          | 43,78            | 5,52             | 0,00 | 10,63 | 3,04             | Filossilicato interestratificado |

Na figura 5.6, observa-se a marcação de 3 partículas. Foram feitas microanálises (tabela 5.5) nessas partículas 1, 2 e 3 que apresentaram teores altos de silício e magnésio, médios de alumínio e ferro. Identificou-se nas 3 áreas analisadas filossilicatos interestratificados, principalmente pelo teor de potássio, intermediário entre o da mica e o da vermiculita.

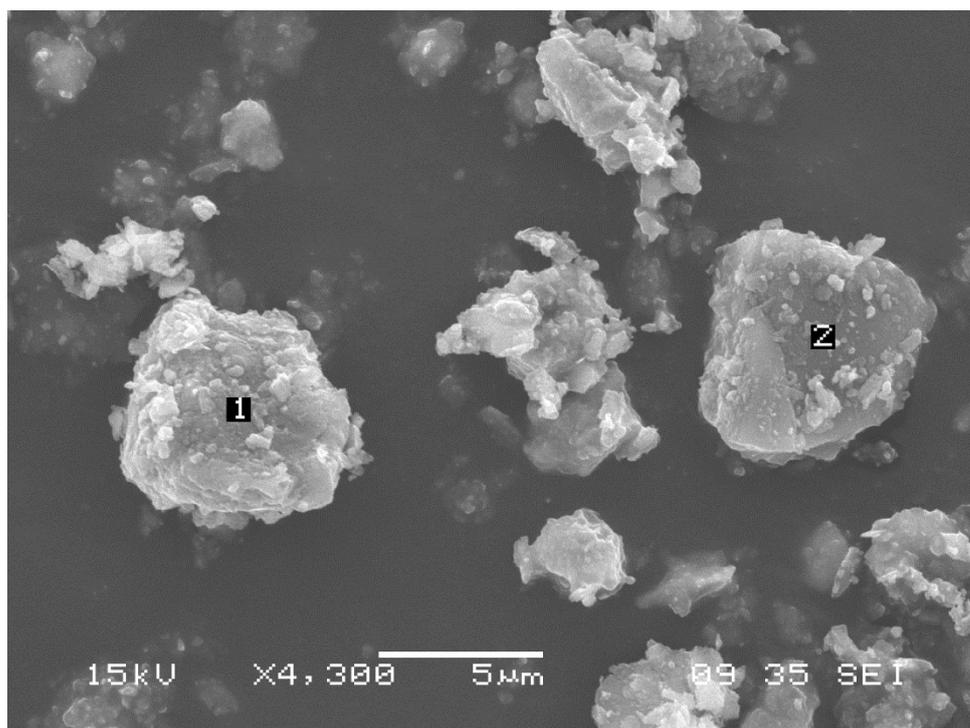


Figura 5.7 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 1A.

Tabela 5.6 – Microanálises EDS:

| Área | F     | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | FeO  | Mineral |
|------|-------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-------|------|---------|
| 1    | 10,30 | 2,41 | 2,87                           | 7,93             | 41,83                         | 30,50 | 4,14 | Apatita |
| 2    | 2,85  | 0,99 | 1,19                           | 0,00             | 51,51                         | 42,31 | 1,15 | Apatita |

A figura 5.7, mostra duas partículas do mineral fluor-apatita o que é comprovado pelas microanálises (tabela 5.6) que apresentaram teores altos de fósforo e cálcio e médio ou baixo de flúor.

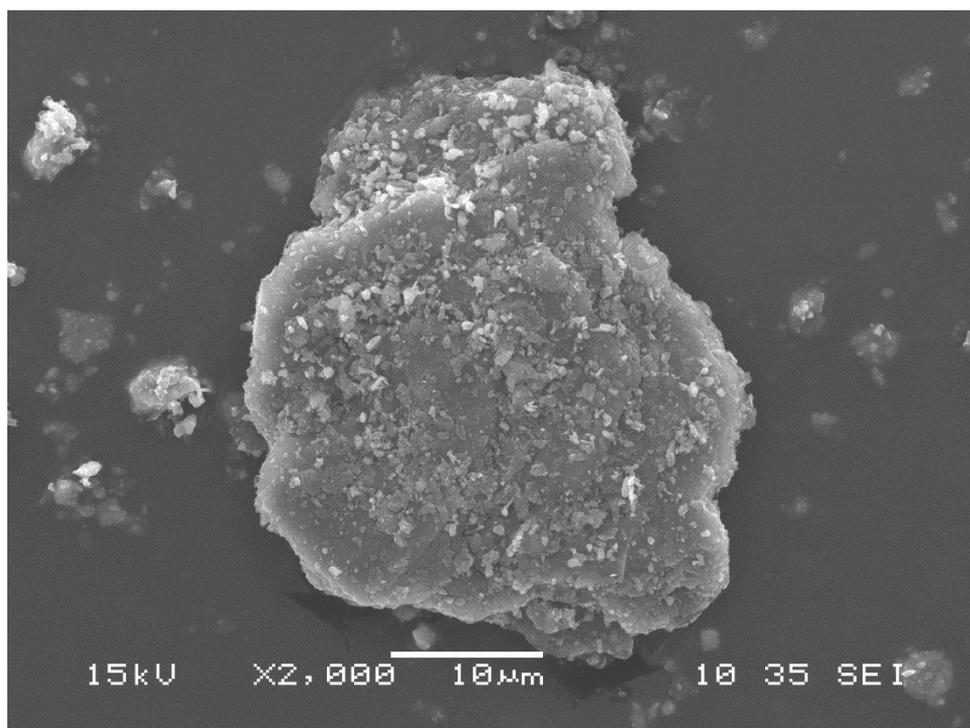


Figura 5.8 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 1A.

Tabela 5.7 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | FeO   | TiO <sub>2</sub> | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|-------|------------------|----------------------------------|
|      | 21,25 | 15,60                          | 44,25            | 4,99             | 1,82 | 10,46 | 1,63             | Filossilicato interestratificado |

A partícula no centro da figura 5.8 possui hábito lamelar. Pela microanálise (tabela 5.7) realizada no centro da partícula, identifica-se o filossilicato interestratificado, principalmente pelo teor de potássio, intermediário entre o da mica e o da vermiculita.

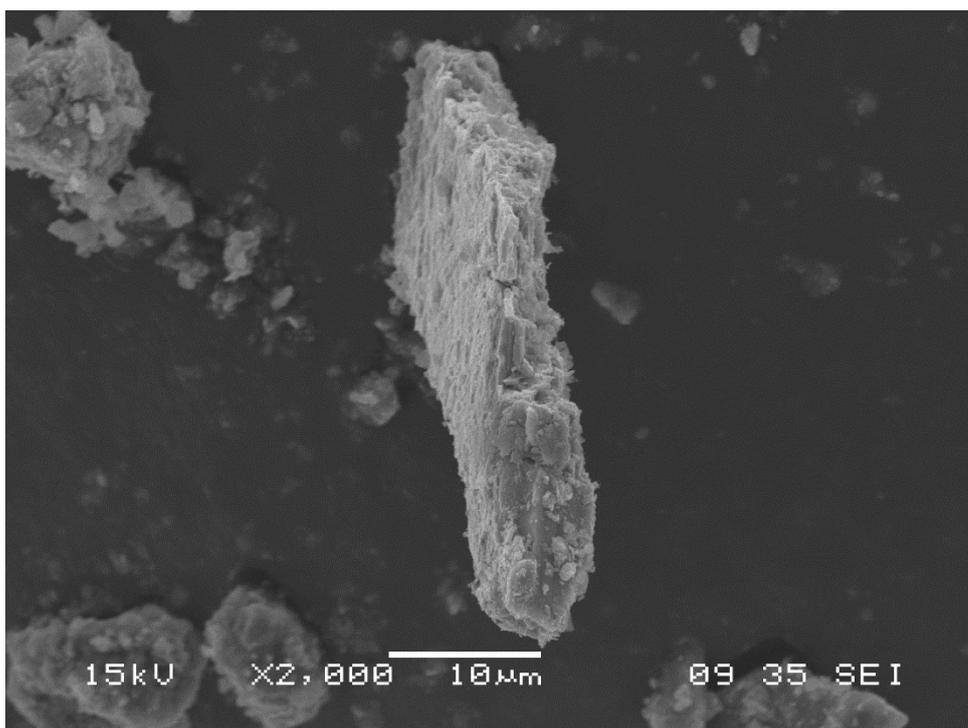


Figura 5.9 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 1A.

Tabela 5.8 – Microanálises EDS:

| Área | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | FeO   | TiO <sub>2</sub> | Mineral  |
|------|------|--------------------------------|------------------|------------------|------|-------|------------------|----------|
|      | 4,30 | 6,54                           | 10,63            | 1,93             | 3,13 | 65,00 | 8,46             | Goethita |

A partícula da figura 5.9 é composta de goethita, devido ao alto teor de ferro. Nota-se, também pela microanálise (tabela 5.8), outros elementos devido à presença de pequenas partículas de minerais aderidos.

As imagens da amostra 1B, correspondentes às figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, foram obtidas no MEV FIB - Quanta FEG 3D FEI.

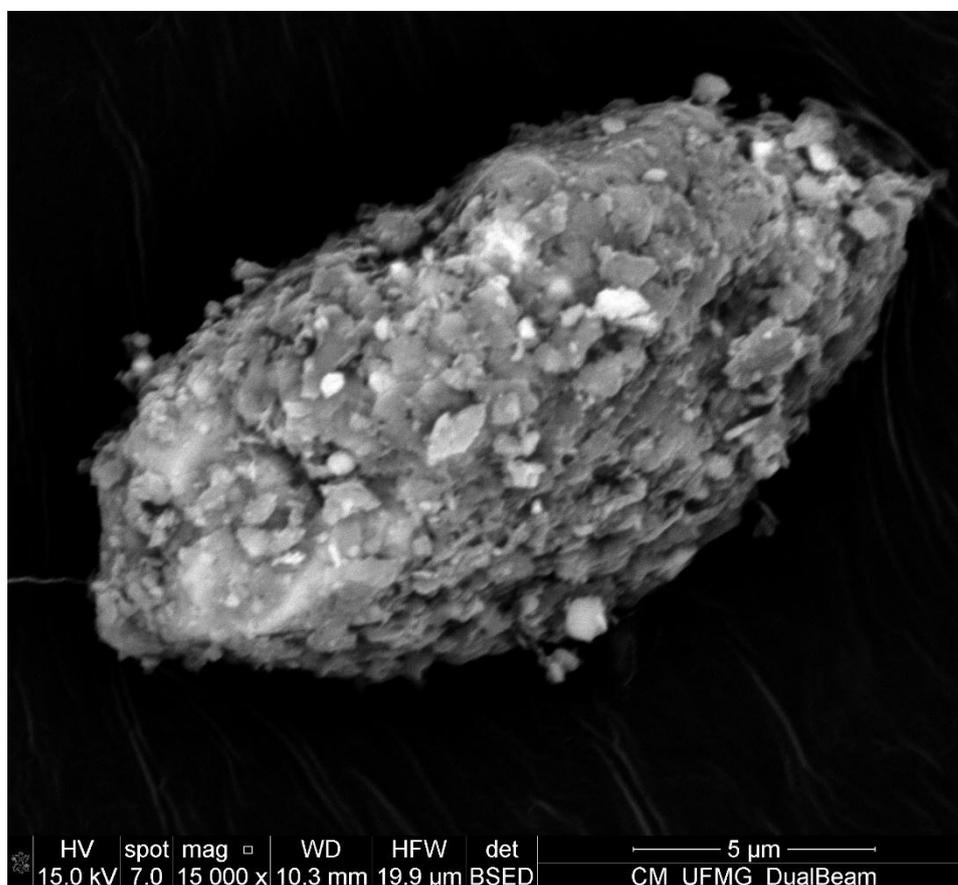


Figura 5.10 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1B.

Tabela 5.9 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | FeO   | Mineral         |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|-------|-----------------|
|      | 15,20 | 11,15                          | 28,58            | 1,80             | 0,88 | 17,23            | 25,17 | Vários minerais |

Foi realizada microanálise (tabela 5.9) na partícula da figura 5.10. Esta partícula se compõe de grãos intercrescidos de filossilicato interestratificado, goethita e anatásio.

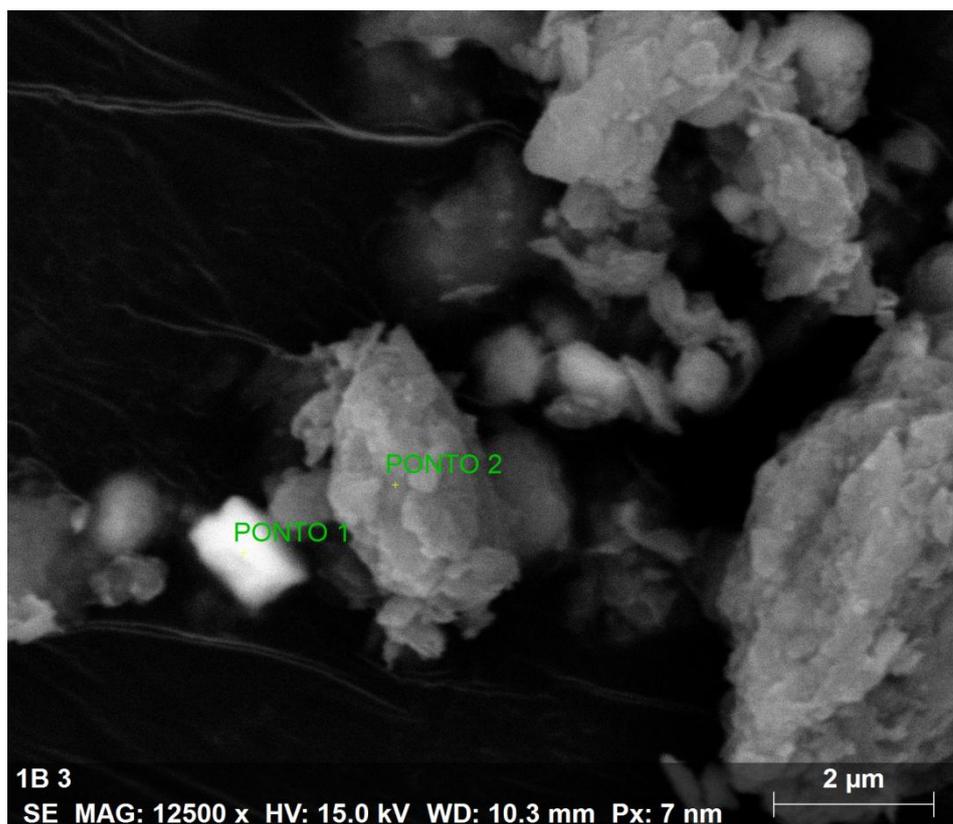


Figura 5.11 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 1B.

Tabela 5.10 – Microanálises EDS:

| Área | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> | CaO  | ZrO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | BaO   | FeO   | Mineral         |
|------|------|--------------------------------|------------------|-----------------|------|------------------|------------------|------------------|-------|-------|-----------------|
| 1    | 1,03 | 1,02                           | 4,25             | 18,35           | 1,15 | 0,00             | 0,00             | 0,00             | 68,76 | 5,44  | Barita          |
| 2    | 6,93 | 6,05                           | 15,40            | 0,64            | 2,23 | 17,32            | 4,88             | 0,80             | 1,84  | 43,92 | Vários minerais |

Na figura 5.11 observam-se duas partículas, com microanálises EDS na tabela 5.10. A área 1 corresponde a uma partícula de barita. Na área 2 nota-se intercrescimento de vários minerais, inclusive filossilicato interestratificado e provavelmente goethita.

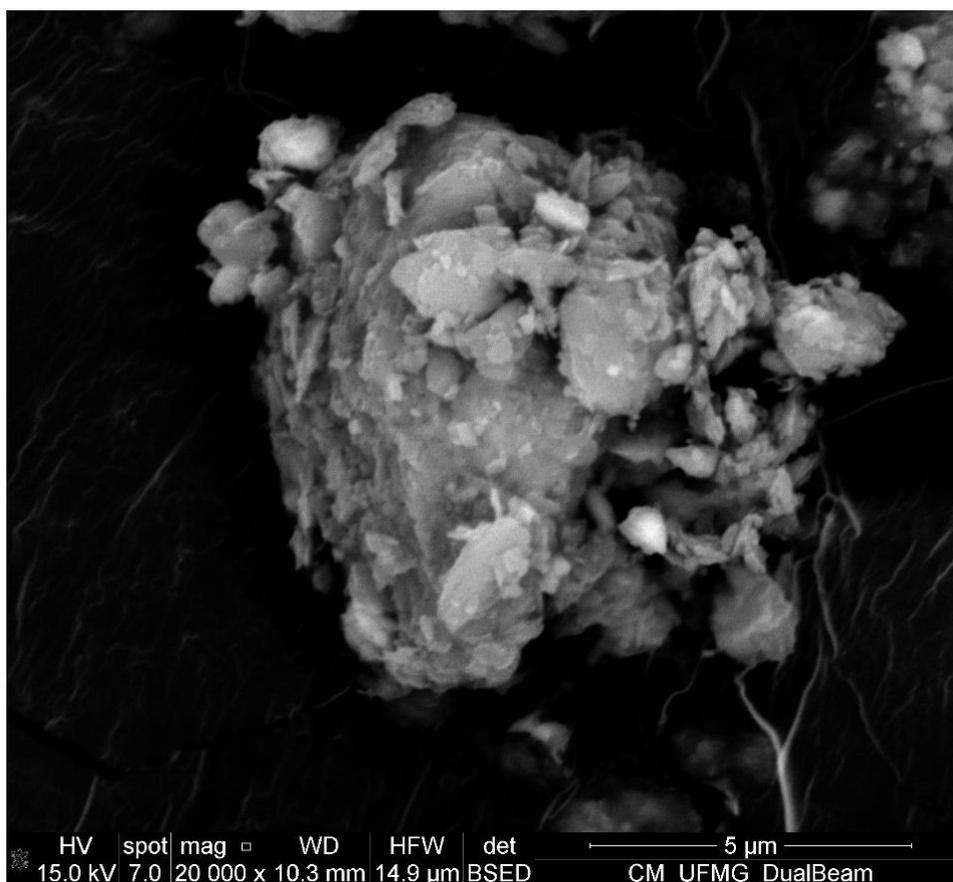


Figura 5.12 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1B.

Tabela 5.11 – Microanálises EDS:

| Área | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | ZrO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | FeO   | Mineral         |
|------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|-------|-----------------|
|      | 8,86 | 6,18                           | 20,62            | 7,42                          | 16,59 | 15,22            | 1,12             | 2,18             | 21,81 | Vários minerais |

Na figura 5.12 nota-se uma partícula no centro da imagem. Pela microanálise (tabela 5.11) identifica-se filossilicato interestratificado, com intercrescimento de apatita e mineral de zircônio não identificado.

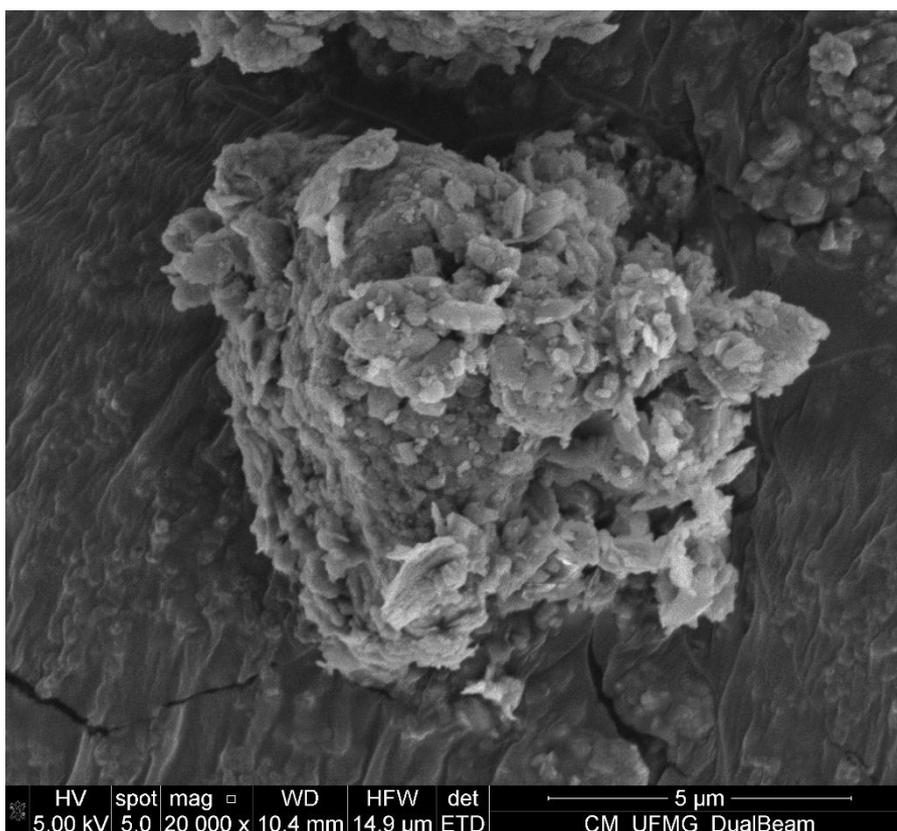


Figura 5.13 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra 1B.

Tabela 5.12 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | ZrO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | FeO   | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-------|------------------|------------------|-------|----------------------------------|
|      | 11,82 | 8,35                           | 23,92            | 7,14                          | 11,78 | 10,67            | 2,30             | 24,02 | Filossilicato interestratificado |

A figura 5.13 mostra uma partícula complexa, composta principalmente de filossilicato interestratificado, com intercrescimento de apatita e mineral de zircônio não identificado. Esta identificação baseou-se na microanálise (tabela 5.12), que forneceu teores altos de sílico e ferro e médios de magnésio, alumínio, cálcio, fósforo e zircônio.

As imagens da amostra 3, correspondentes às figuras 5.14, 5.15 e 5.16, foram obtidas no MEV com filamento de tungstênio, Jeol JSM-6360LV; microanálises com o EDS Thermo Noran Quest.

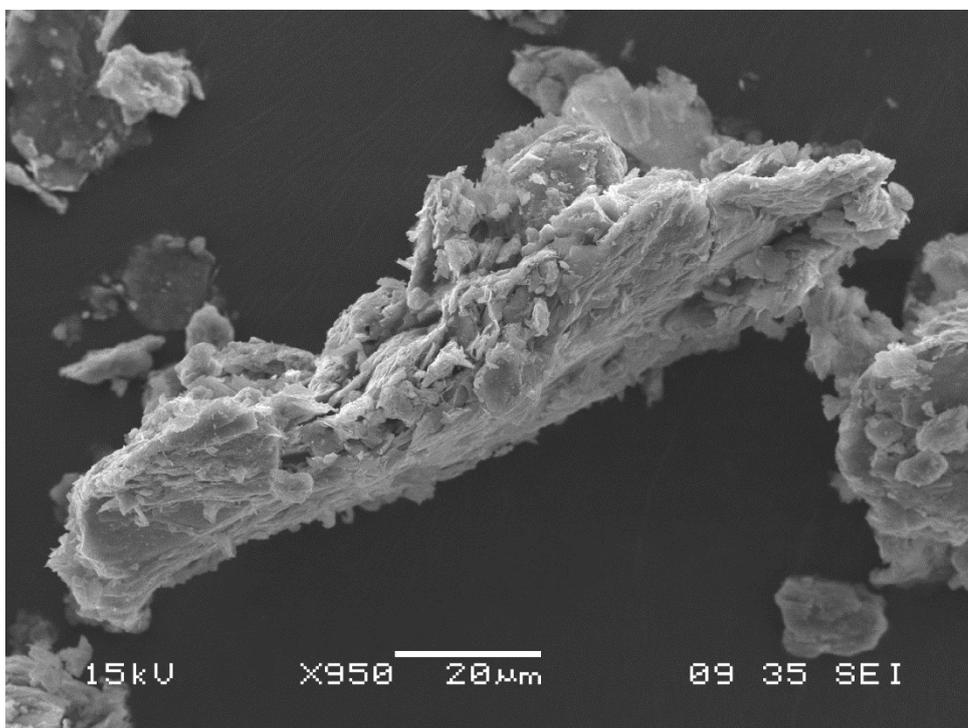


Figura 5.14– Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 3.

Tabela 5.13 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MnO  | FeO   | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|------|-------|----------------------------------|
|      | 15,22 | 14,10                          | 47,83            | 2,86             | 3,25 | 3,24             | 2,02 | 11,48 | Filossilicato interestratificado |

Na microanálise da tabela 5.13, correspondente à figura 5.14, observam-se os teores alto de silício, médios de magnésio, alumínio e ferro, típico de potássio, caracterizando filossilicato interestratificado, com presença minoritária de outros minerais.

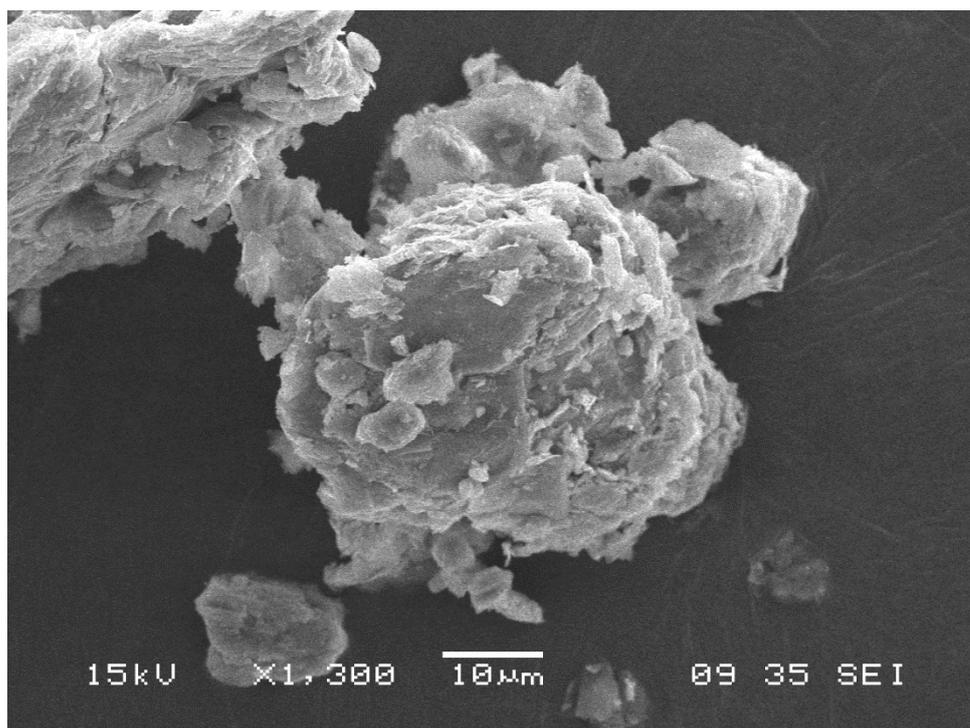


Figura 5.15 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 3.

Tabela 5.14 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | FeO   | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|-------|----------------------------------|
|      | 16,20 | 12,20                          | 46,94            | 3,53             | 3,62 | 4,02             | 13,49 | Filossilicato interestratificado |

Na figura 5.15 observa-se uma partícula lamelar e percebe-se pela tabela 5.14 de microanálise teores alto de silício, médio de magnésio, alumínio e ferro, típico de potássio, caracterizando filossilicato interestratificado com presença minoritária de outros minerais.

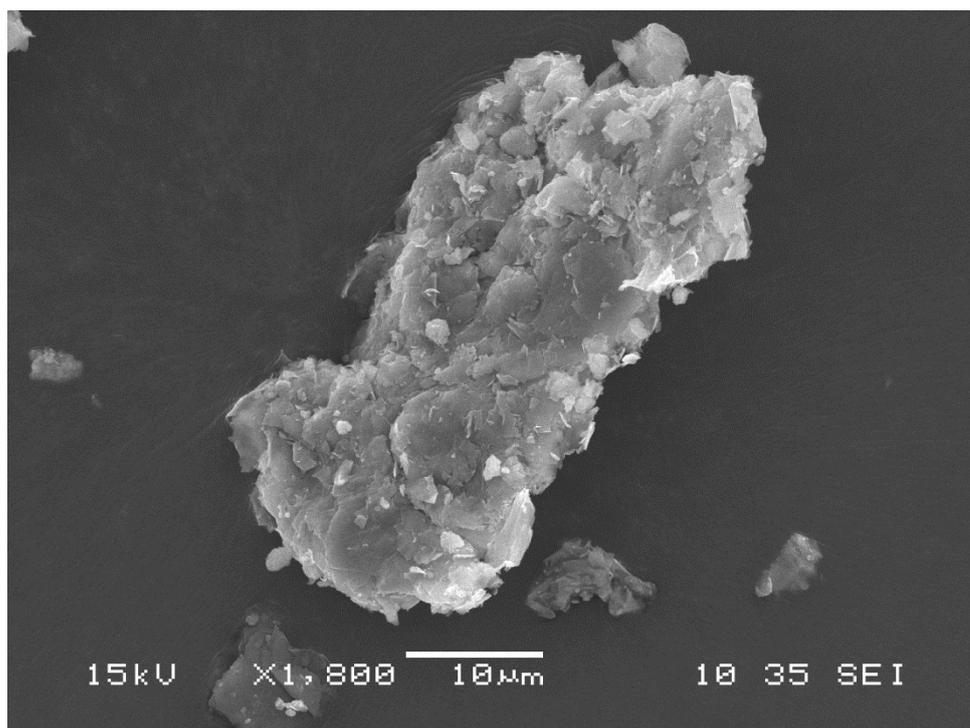


Figura 5.16 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 3.

Tabela 5.15 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MnO  | FeO   | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|------|-------|----------------------------------|
|      | 17,15 | 13,12                          | 46,85            | 1,95             | 2,73 | 3,03             | 1,44 | 13,73 | Filossilicato interestratificado |

A figura 5.16 mostra partícula de filossilicato interestratificado, com presença minoritária de outros minerais. Devido ao teor baixo de potássio na tabela 5.15 de microanálise, o filossilicato interestratificado tende ao mineral vermiculita.

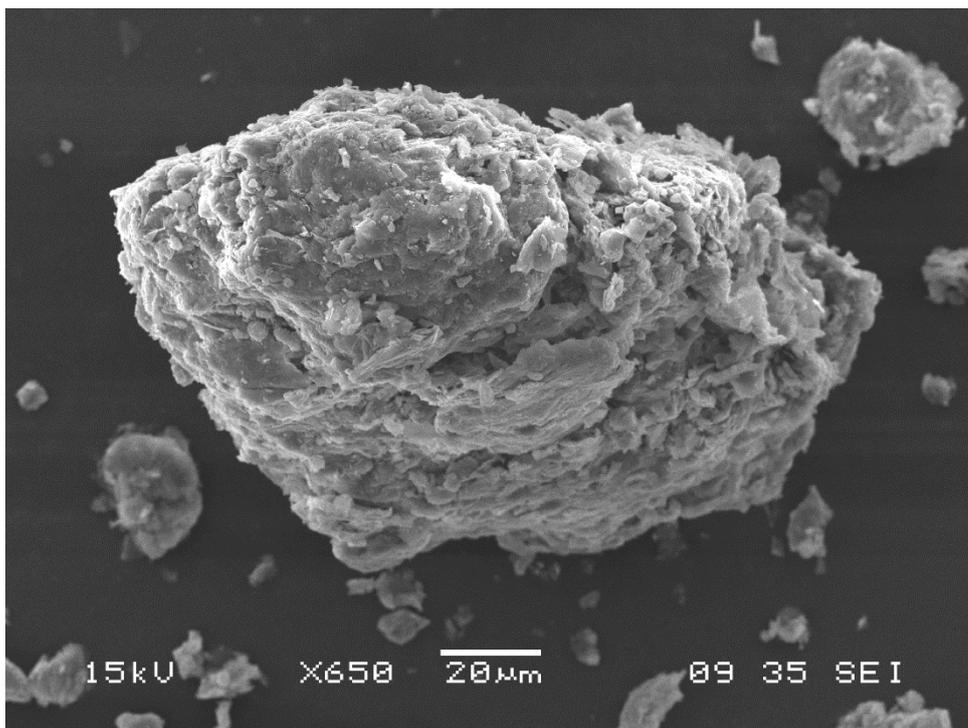


Figura 5.17 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra 3.

Tabela 5.16 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | FeO   | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|-------|----------------------------------|
|      | 15,55 | 13,19                          | 45,59            | 3,36             | 3,92 | 4,17             | 14,21 | Filossilicato interestratificado |

Identificou-se na figura 5.17 filossilicato interestratificado com presença minoritária de outros minerais. Pela microanálise (tabela 5.16), nota-se teor alto de silício e teores médios de magnésio, alumínio e ferro; o teor de K<sub>2</sub>O é típico do filossilicato de camadas mistas.

#### 5.4 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

A técnica de fluorescência de raios X por WDS determinou semiquantitativamente os elementos presentes nas amostras analisadas. Na tabela 5.23, classificam-se os elementos presentes como alto, médio, baixo e traço nas amostras 1A, 1B e 3.

Tabela 5.17 – Resultados de fluorescência de raios X das amostras da Mina de Araxá

| Ocorrência | 1 A  | 1B   | 3  |
|------------|--|--|--|
| Alto       | Si, P, O   | Si, Al, O  | Si, Fe, Mg, O                              |
| Médio      | Fe, Ca, Sr, Mg, Al   | Fe, P, Mg  | Al, P                                      |
| Baixo      | Ti, Zr, Nb   | Ca, Sr, Ti, Zr, Nb, S  | Zr, Sr, Nb, Ti, Ca, Mn, K                  |
| Traço      | Zn, Y, K, Mn, S, Cu, Pb, Ni,<br>Hf, Ce, La, Nd, Ba, Cr, Na, Cl | Zn, Y, K, Mn, S, Cu, Pb, Ni,<br>Hf, Ce, La, Nd, Ba, Na, Cr, Cl | Zn, S, Y, K, Pb, Ni, Hf,<br>Ba, Na, Cr, Cl |

Observa-se na tabela 5.17 que, em todas as amostras, os elementos silício e oxigênio têm alta ocorrência. O elemento fósforo também ocorre em todas as amostras em concentrações média ou alta.

## 6. RESULTADOS DAS AMOSTRAS DA MINA DE CATALÃO

### 6.1 Introdução

Os resultados discutidos nesta etapa são de minerais micáceos purificados da Mina de Catalão. Nas amostras identificadas como Catalão +0,037mm, Catalão +0,074mm e Catalão +0,210mm, foram usadas essas identificações, pois as amostras foram separadas por diferentes faixas granulométricas.

### 6.2 Difractometria de raios X

Análises qualitativas por difração de raios X foram realizadas nas amostras identificadas como Catalão +0,037mm, Catalão +0,074mm e Catalão +0,210mm. As fases minerais identificadas por DRX nas amostras são apresentadas na tabela 6.1, como resultados qualitativos. Observam-se também na tabela 6.1 os valores recalculados das raia diagnósticas do mineral vermiculita e do filossilicato interestratificado. Os difratogramas interpretados das amostras estão nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente. O padrão do banco de dados do ICDD utilizado para a identificação foi a ficha de número 77-0022, correspondente ao mineral vermiculita. Para os filossilicatos interestratificados, devido à variação da célula unitária, não existe ficha para identificação no ICDD.

Tabela 6.1 – Resultados de difração de raios-X das amostras da Mina de Catalão

| Amostra          | Minerais identificados                        | Raia diagnóstica, vermiculita(Å) | Raia diagnóstica, filossilicato(Å) |
|------------------|---|----------------------------------|------------------------------------|
| Catalão +0,037mm | Vermiculita, filossilicato interestratificado | 14,1713                          | 12,2923                            |
| Catalão +0,074mm | Vermiculita, filossilicato interestratificado | 14,8722                          | 12,7822                            |
| Catalão +0,210mm | Vermiculita, filossilicato interestratificado | 15,1188                          | 12,2895; 12,9878                   |

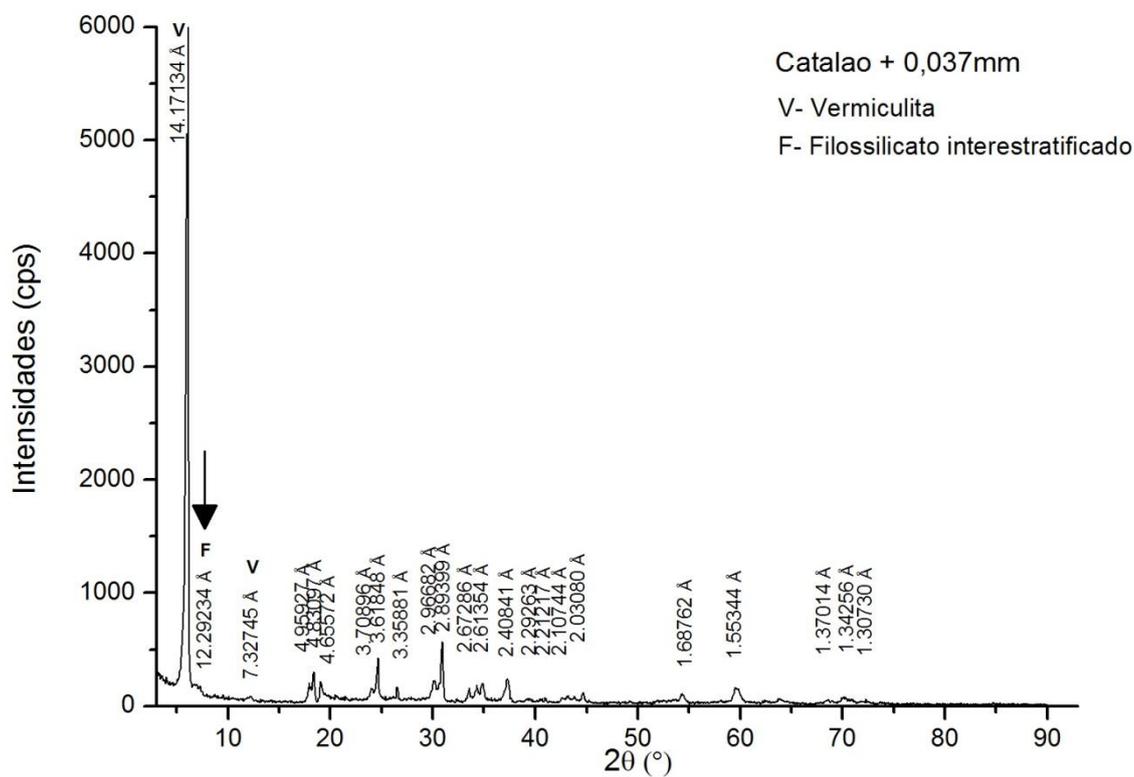


Figura 6.1 – Difratoograma de raios X da amostra Catalão +0,037mm ( $\lambda$  K $\alpha$  Cu = 1,54060Å)

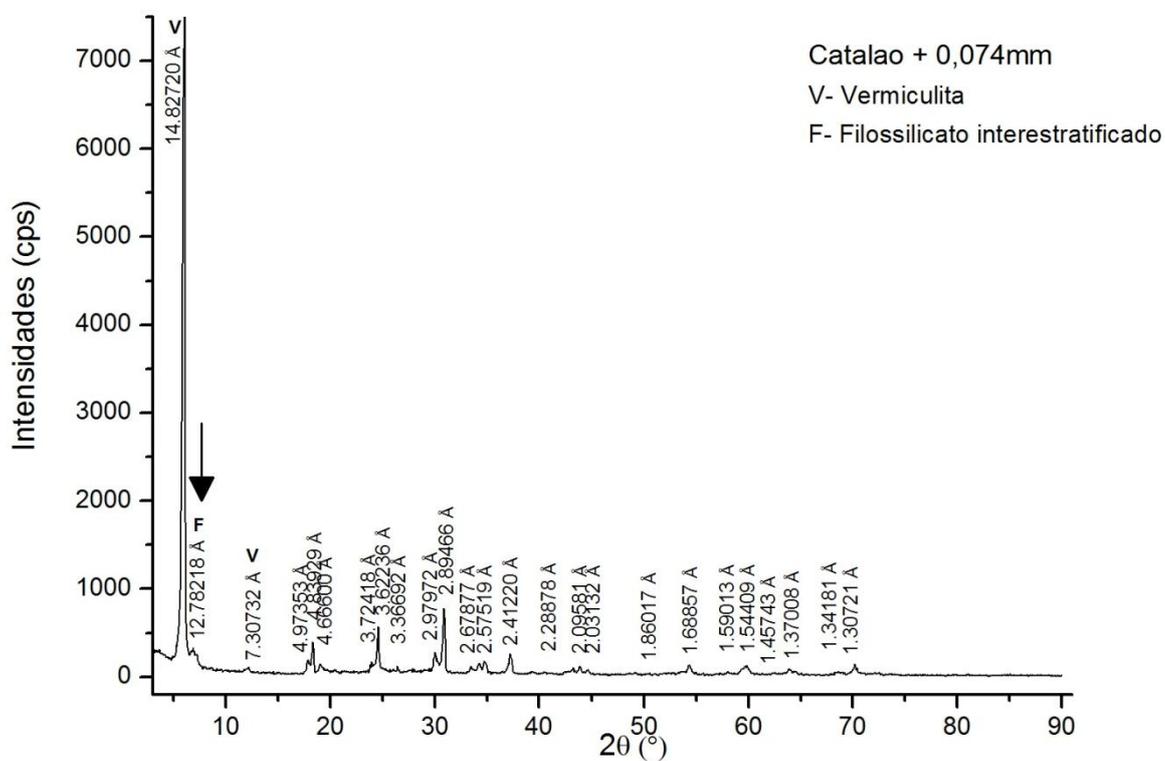


Figura 6.2 – Difratoograma de raios X da amostra Catalão +0,074mm ( $\lambda$  K $\alpha$  Cu = 1,54060Å)

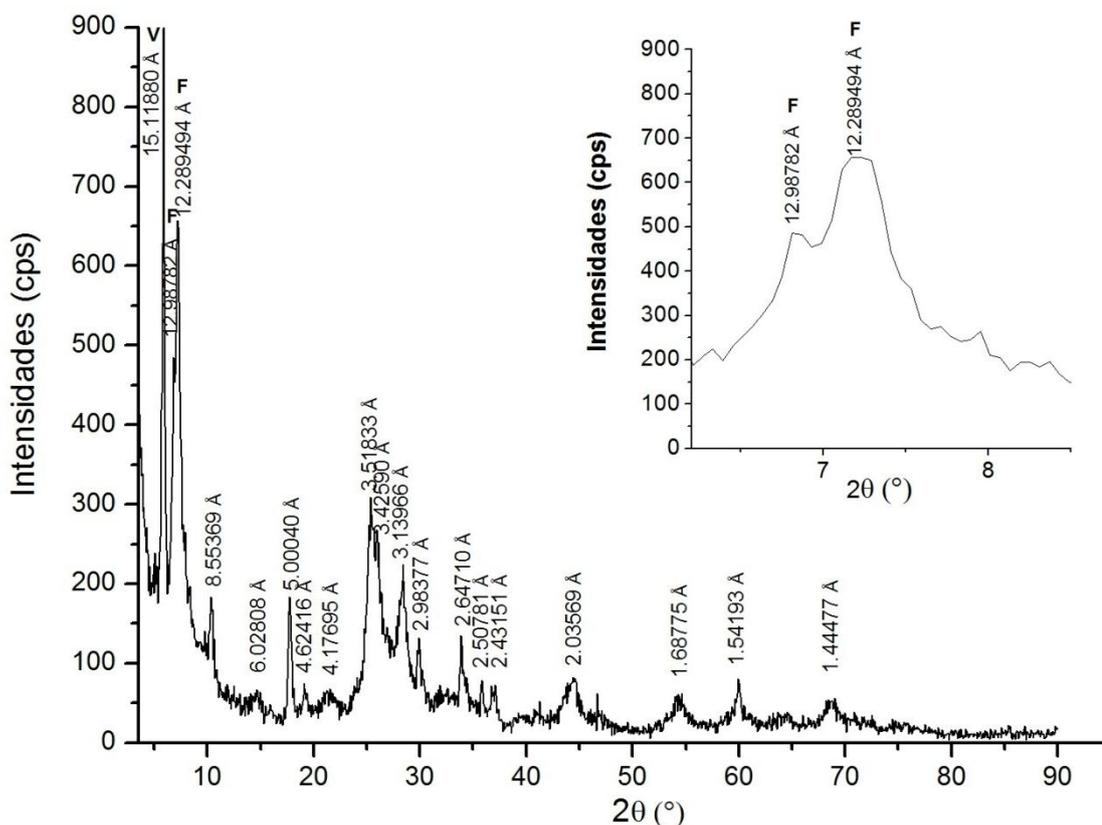


Figura 6.3 – Difratoograma de raios X da amostra Catalão +0,210mm ( $\lambda$   $K\alpha$  Cu = 1,54060Å) Detalhe: ampliação do difratograma com as raias diagnósticas dos dois filossilicatos interestratificados. Legenda: V-Vermiculita – F- Filossilicato interestratificado.

Verifica-se que todas as amostras de Catalão apresentam filossilicatos interestratificados, identificados pela presença de raias entre 12,28Å e 12,99Å nos difratogramas de raios X. Essa identificação foi baseada na comparação entre os difratogramas totais observados e difratogramas modelos para camadas mistas ou interestratificadas, segundo dados de Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997). A figura 6.3 difere das figuras 6.1 e 6.2 em relação à quantidade relativa dos minerais, pois a quantidade do filossilicato interestratificado é bastante alta, o que é evidente pela intensidade das raias diagnósticas a 12,28Å e 12,99Å.

Na tabela 6.2, observam-se os dados do modelo de Reynolds (1980) e os dados de difração de raios X da amostra Catalão +0,210mm. Nota-se que 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.

Tabela 6.2 – Dados de difração da amostra de Catalão +0,210mm e do modelo de Reynolds (1980)

| % Mica | Catalão +0,210mm |           | Reynolds  |           |
|--------|------------------|-----------|-----------|-----------|
|        | 1ª raia Å        | 2ª raia Å | 1ª raia Å | 2ª raia Å |
| 30     | 12,99            | 3,51      | 13,0      | 3,51      |
| 50     | 12,29            | 3,43      | 12,3      | 3,47      |

Nas amostras Catalão +0,037mm e Catalão +0,074mm, as raias de difração são muito baixas, com exceção daquela diagnóstica da vermiculita, entre 14,2 e 15,1Å. Então, não foi possível comparar os dados das amostras com os valores dos filossilicatos de camadas mistas fornecidos por Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997).

### 6.3 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS

As imagens das amostras da Mina de Catalão identificadas como Catalão + 0,037mm, Catalão + 0,074mm e Catalão + 0,210mm, foram obtidas no MEV com filamento de tungstênio, Jeol JSM-6360LV; microanálises com o EDS Thermo Noran Quest.

Este estudo de microscopia eletrônica de varredura nas amostras da Mina de Catalão teve objetivo de observar os filossilicatos interestratificados e as vermiculitas.

Todos os filossilicatos observados nas imagens de MEV tinham hábito lamelar e exfoliação em placas muito finas. Em todas as microanálises EDS, esses filossilicatos mostraram teores variáveis, mas dentro de faixas mais ou menos comuns, dos elementos (óxidos) SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO e FeO. Então, o teor de K<sub>2</sub>O é o único parâmetro microquímico para distinguir a espécie mineral: a) quando a % de K<sub>2</sub>O é muito baixa ou tende para zero, trata-se de vermiculita; b) quando este teor situa-se entre 1,0 e 6,0%,

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% (WebMineral, 2017).

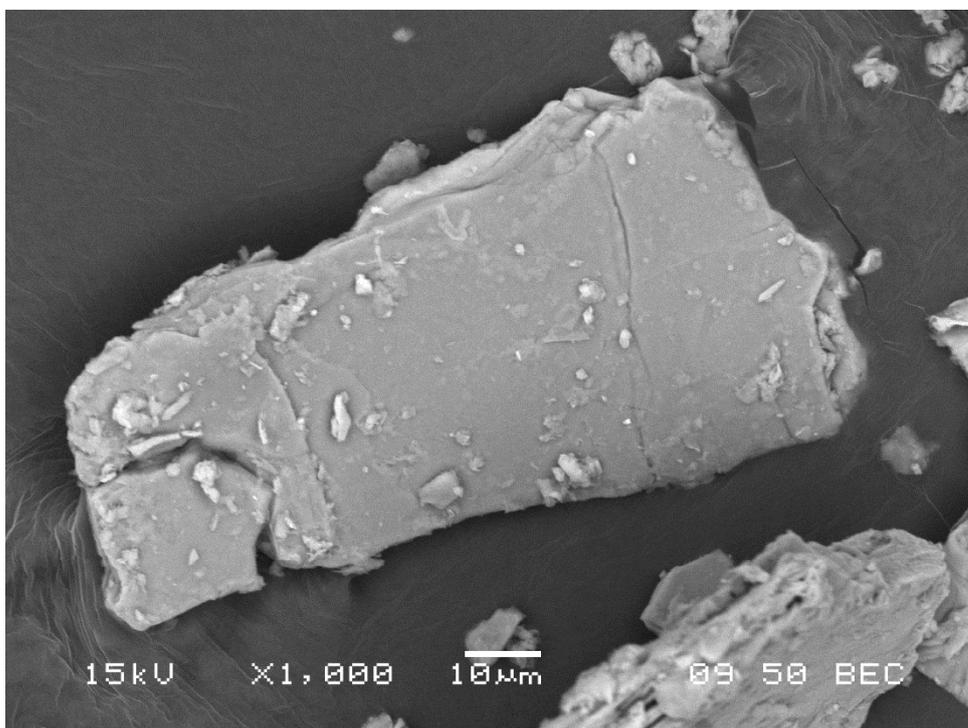


Figura 6.4 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.

Tabela 6.3 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | FeO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|------|----------------------------------|
|      | 29,49 | 16,75                          | 44,13            | 1,35             | 1,69 | 3,17             | 3,42 | Filossilicato interestratificado |

A microanálise (tabela 6.3) na partícula principal mostrada na figura 6.4 forneceu teores altos de silício e magnésio, teor médio de alumínio e baixos de ferro e titânio. Muito importante é o teor baixo, mas significativo de potássio. Observa-se na imagem que as duas partículas são lamelares e foliadas. Conclui-se pelos dados da microanálise e pela morfologia da partícula principal, que se trata de um filossilicato interestratificado tendendo a vermiculita, devido ao baixo teor de potássio.

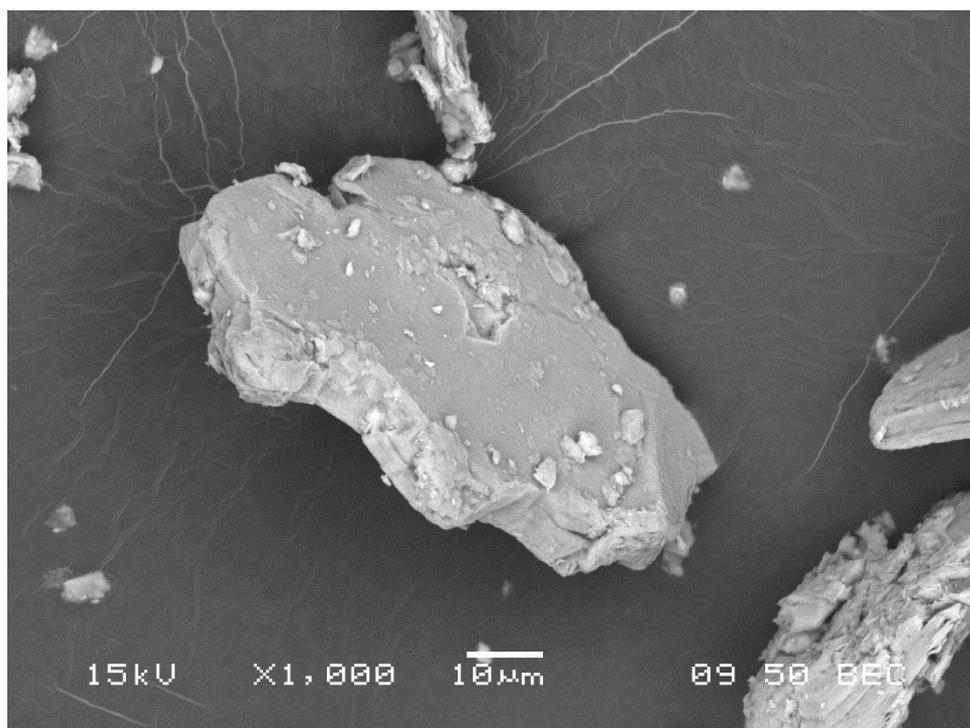


Figura 6.5 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.

Tabela 6.4 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | FeO  | Mineral     |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------|
|      | 35,46 | 7,71                           | 49,26            | 1,81 | 5,77 | Vermiculita |

Na figura 6.5 nota-se uma partícula lamelar no centro da imagem. A microanálise (tabela 6.4) não detectou o elemento potássio; então identificou-se o mineral como vermiculita.

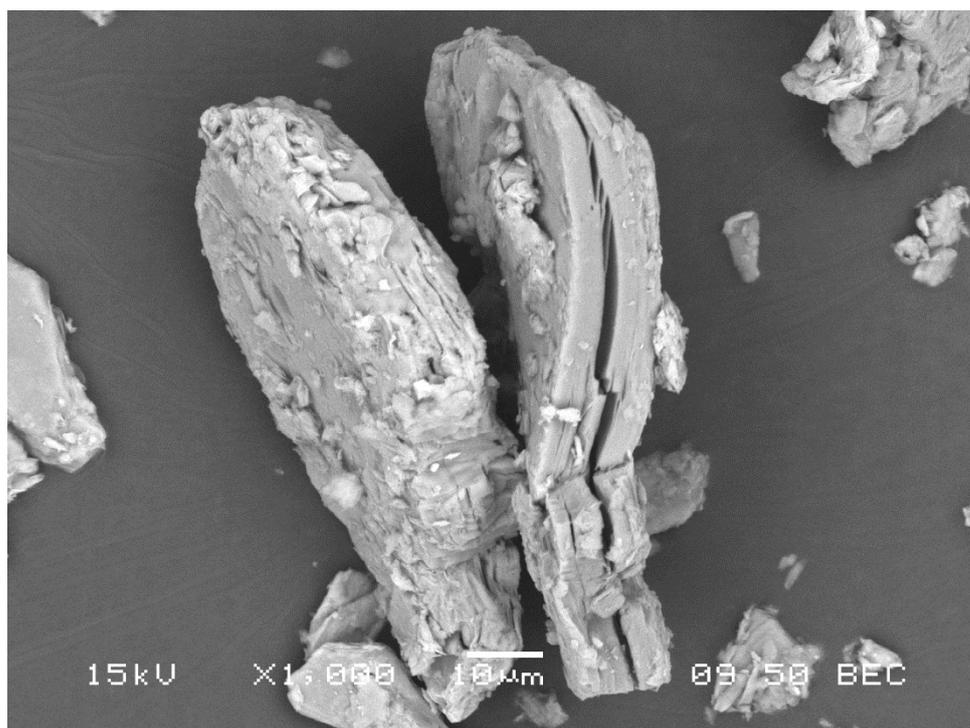


Figura 6.6 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.

Tabela 6.5 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | FeO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|------|----------------------------------|
|      | 32,50 | 9,21                           | 47,50            | 1,06             | 2,02 | 1,11             | 6,60 | Filossilicato interestratificado |

Realizou-se microanálise (tabela 6.5) nas partículas lamelares mostradas na figura 6.6. Observa-se que são filossilicatos interestratificados, tendendo a vermiculita, devido ao baixo teor de potássio.

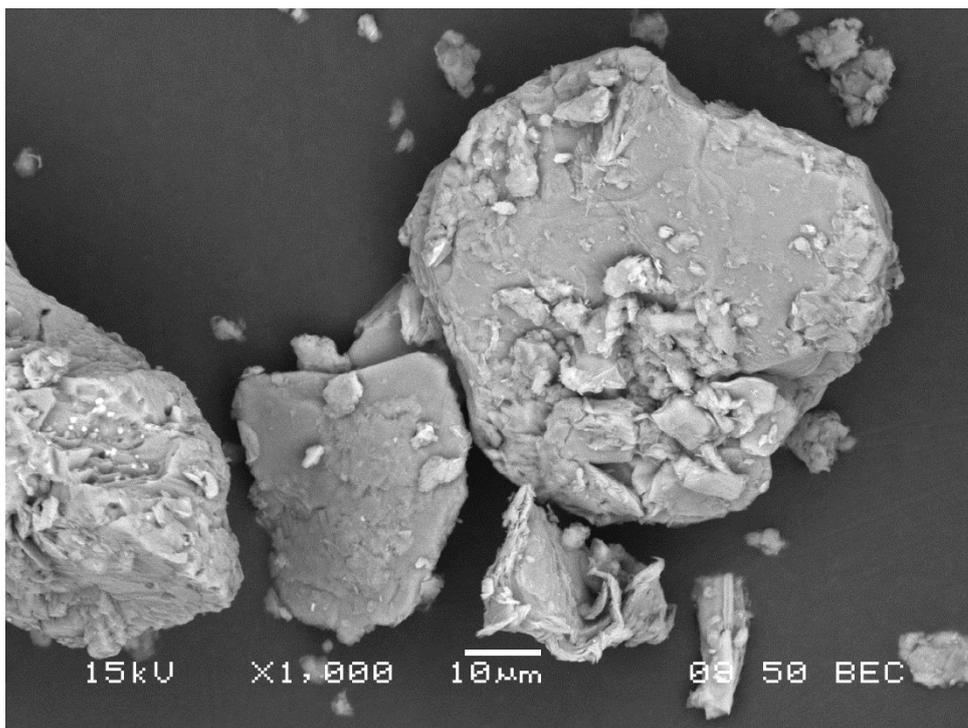


Figura 6.7 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão +0,037mm.

Na figura 6.7, observam-se três partículas lamelares no centro da imagem.

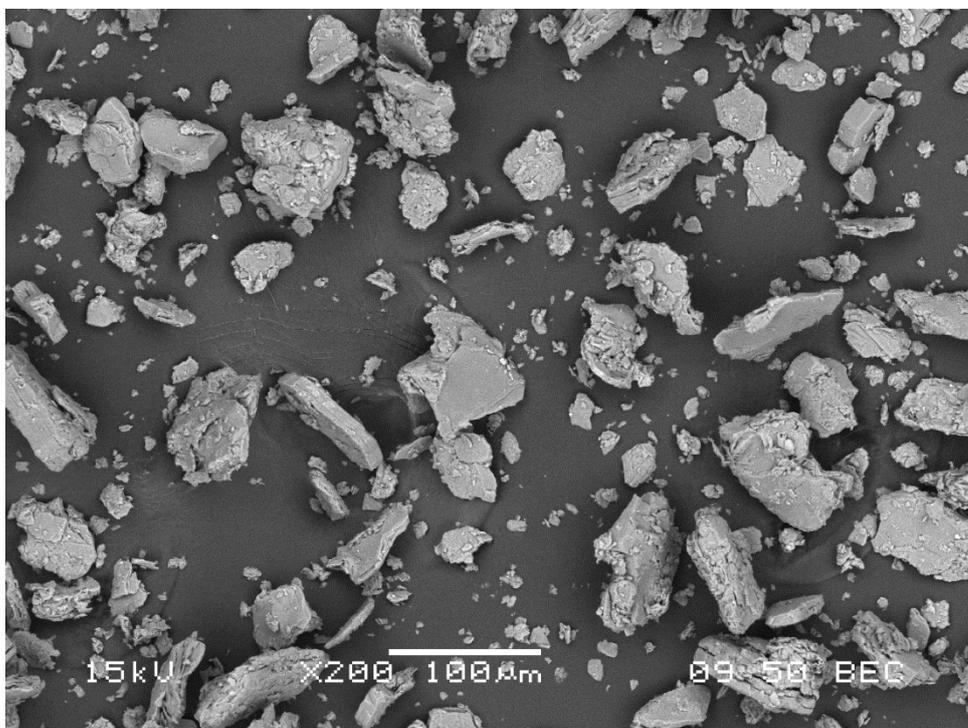


Figura 6.8 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão + 0,037mm.

A imagem da figura 6.8, com aumento baixo, mostra várias partículas, sendo a maioria lamelar.

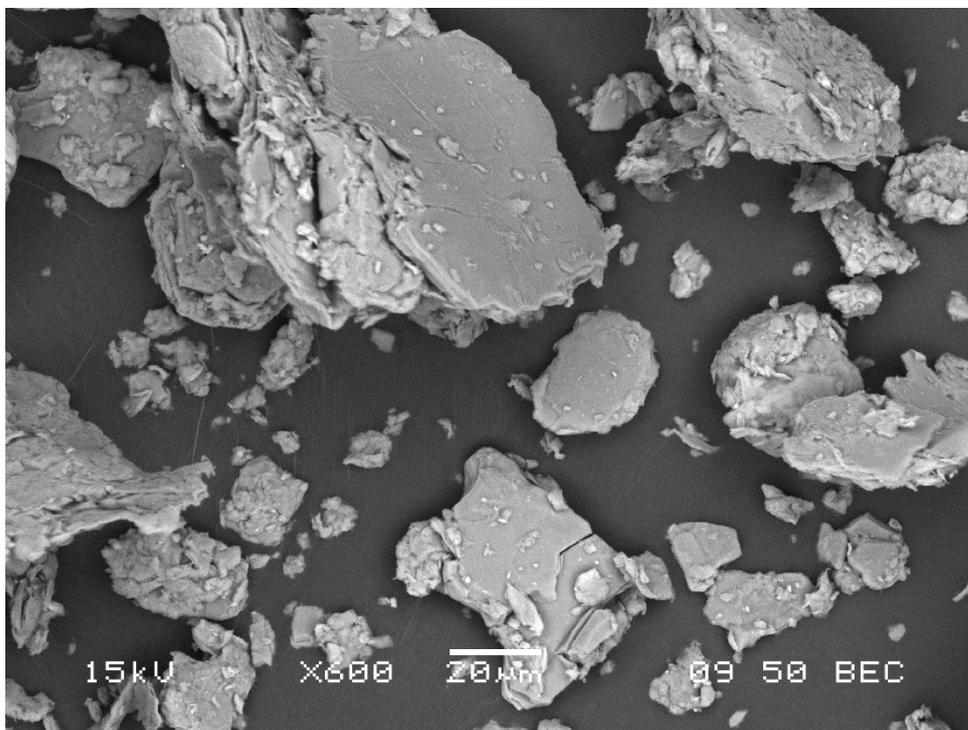


Figura 6.9 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão + 0,037mm.

Na figura 6.9, observam-se várias partículas lamelares com exfoliações em placas finas.

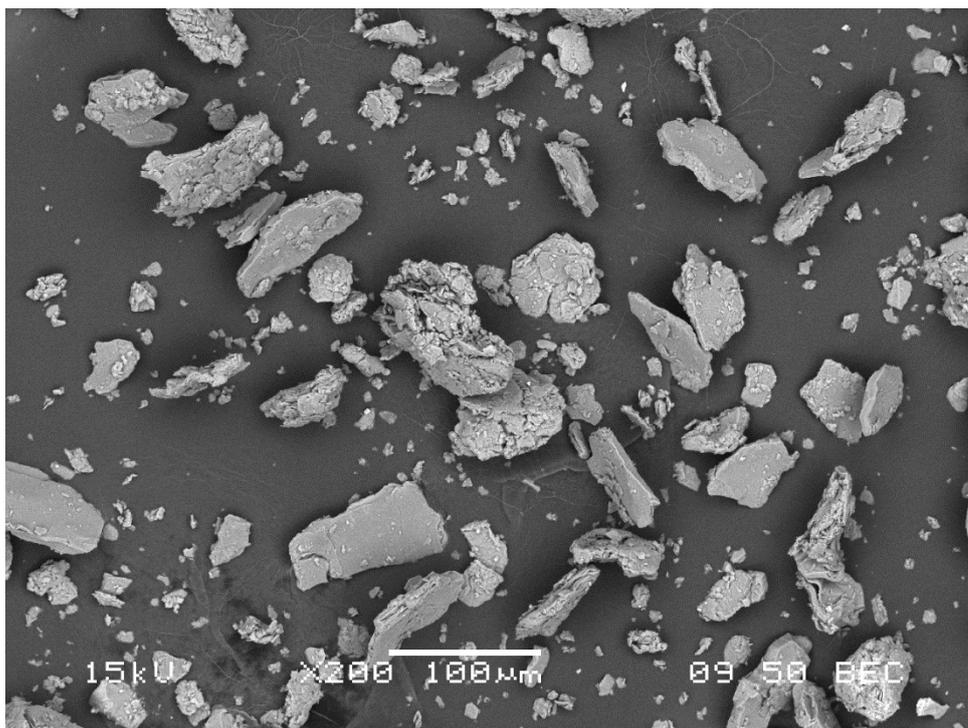


Figura 6.10 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Catalão + 0,037mm.

A figura 6.10 é uma imagem com aumento baixo, onde observa-se um conjunto de partículas, em grande maioria lamelares.

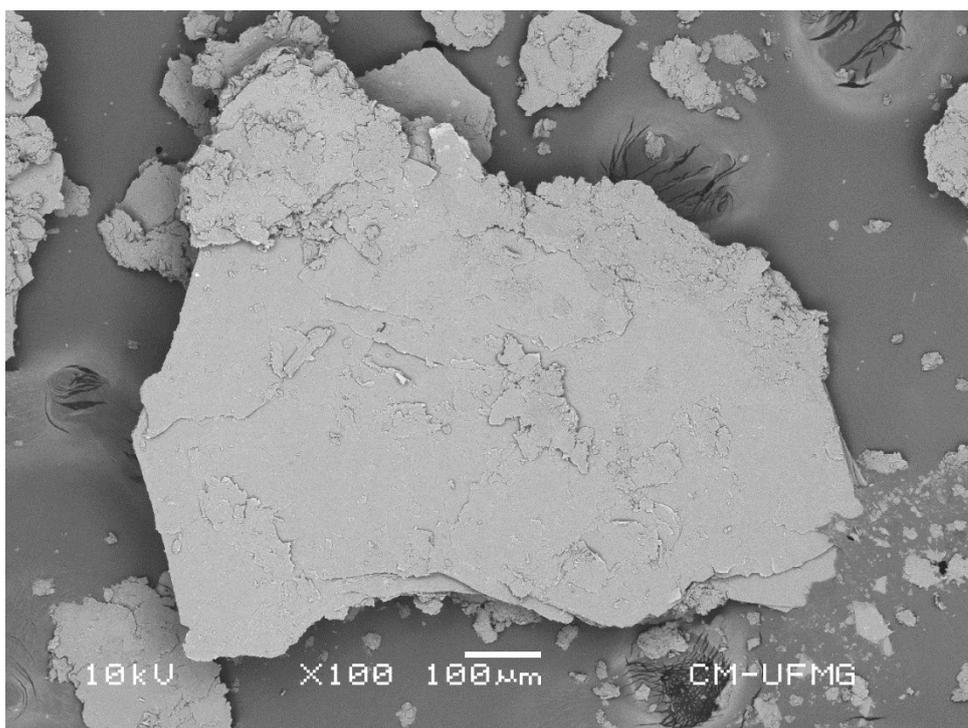


Figura 6.11 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra Catalão + 0,074mm.

Tabela 6.6 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | FeO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------|----------------------------------|
|      | 19,60 | 18,09                          | 48,21            | 6,16             | 3,82             | 4,12 | Filossilicato interestratificado |

A figura 6.11 mostra partícula lamelar, com exfoliações em placas finas. Pela microanálise (tabela 6.6), realizada no centro da partícula, identifica-se como filossilicato interestratificado, principalmente pelo teor de potássio, intermediário entre o da mica e o da vermiculita.

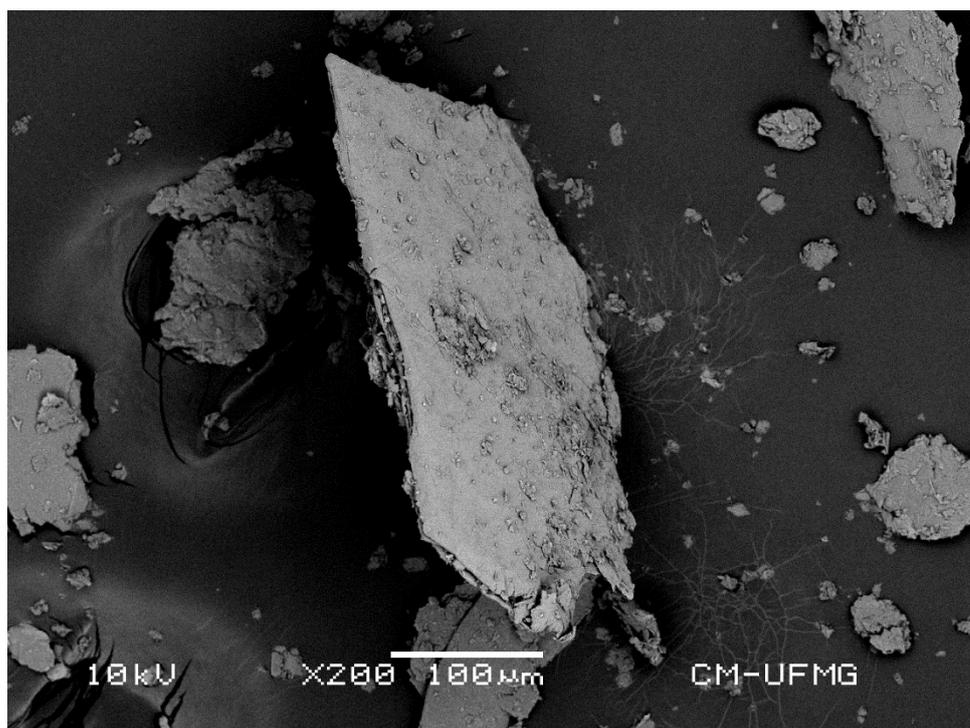


Figura 6.12 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra Catalão + 0,074mm.

Tabela 6.7 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | FeO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------|------------------|------------------|------|----------------------------------|
|      | 23,10 | 16,98                          | 46,19            | 1,74 | 4,79             | 3,29             | 3,92 | Filossilicato interestratificado |

A figura 6.12 apresenta a mesma partícula da figura anterior, com orientação diferente.

A tabela 6.7 mostra os dados da microanálise realizada nesta partícula.

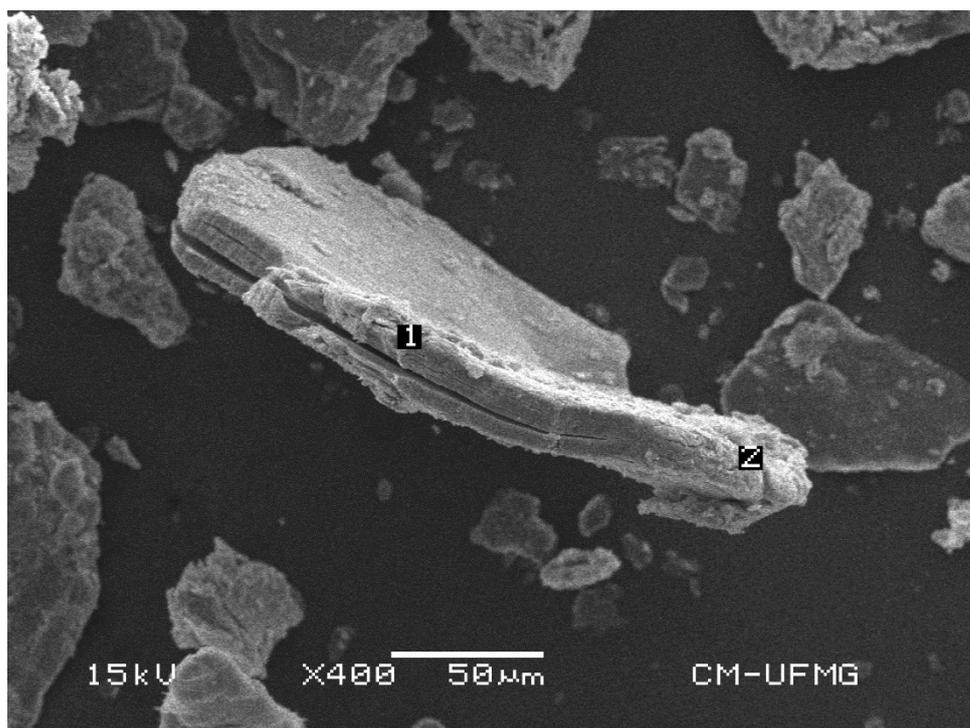


Figura 6.13 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra Catalão + 0,210mm.

Tabela 6.8 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | FeO  | BaO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------|------------------|------|------|----------------------------------|
| 1    | 30,21 | 4,82                           | 50,54            | 2,49 | 1,05             | 9,48 | 1,40 | Filossilicato interestratificado |
| 2    | 33,96 | 7,97                           | 45,50            | 2,93 | 1,30             | 6,76 | 1,59 | Filossilicato interestratificado |

Na figura 6. 13 nota-se uma partícula lamelar no centro da imagem. Foram realizadas duas microanálises destacadas como áreas 1 e 2 na tabela 6.8. Em ambas, identificou-se o filossilicato interestratificado, devido à presença de silício e magnésio altos, alumínio e ferro medianos e teor de potássio muito baixo, já próximo da composição de vermiculita.

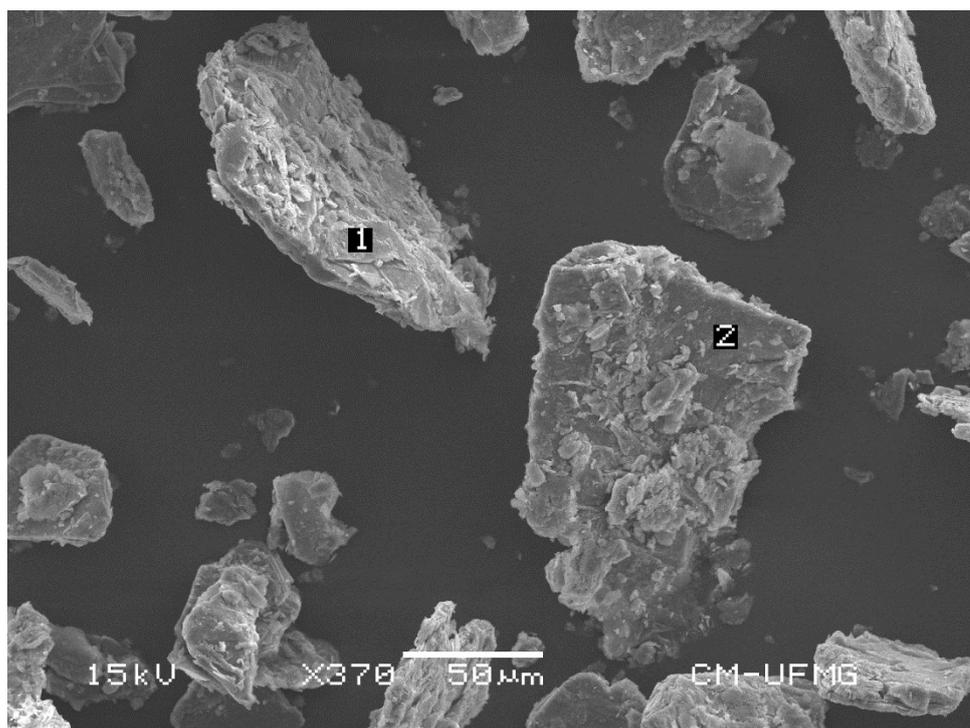


Figura 6.14 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra Catalão + 0,210mm.

Tabela 6.9 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | FeO   | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------|------------------|-------|----------------------------------|
| 1    | 32,92 | 7,78                           | 48,39            | 2,06 | 3,52             | 5,32  | Filossilicato interestratificado |
| 2    | 27,46 | 1,69                           | 48,30            | 4,93 | 0,45             | 17,17 | Vermiculita                      |

Na figura 6.14 observam-se duas partículas lamelares. Pelas microanálises (tabela 6.9), ambas partículas apresentaram teores altos de Si e Mg e médios de Fe, Ca e Al. Pelos teores de potássio foi possível identificar filossilicato interestratificado (partícula 1) e vermiculita (2).

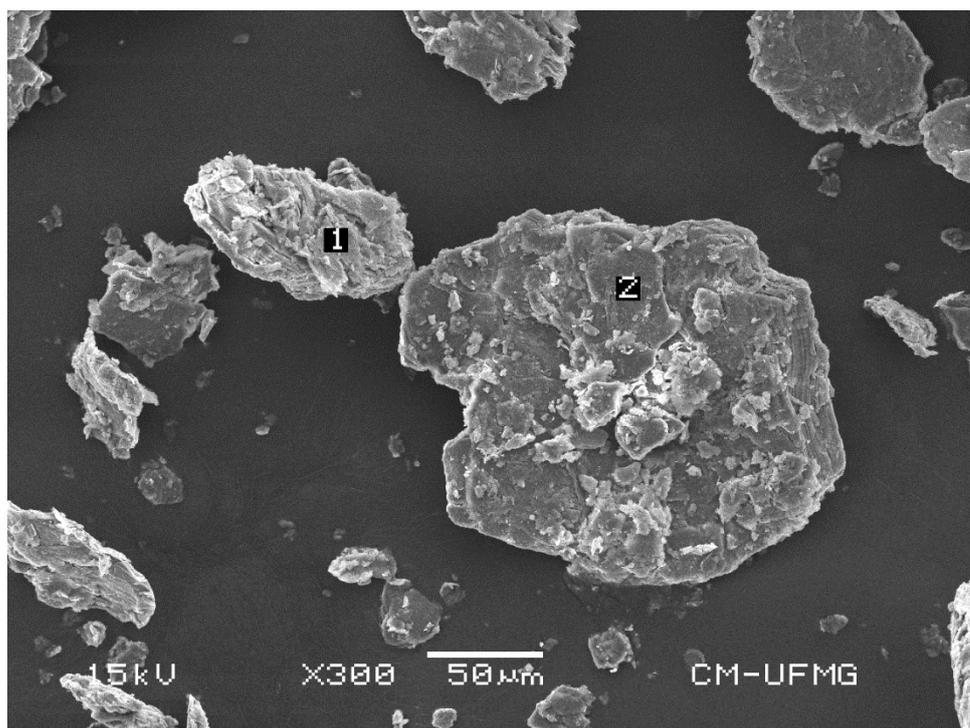


Figura 6.15 – Imagem de elétrons secundários (IES) da amostra Catalão + 0,210mm.

Tabela 6.10 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | FeO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------|------------------|------------------|------|----------------------------------|
| 1    | 33,31 | 8,49                           | 48,23            | 2,31 | 1,04             | 0,90             | 5,71 | Filossilicato interestratificado |
| 2    | 32,83 | 10,23                          | 51,21            | 1,46 | 0,00             | 0,00             | 4,27 | Vermiculita                      |

Na figura 6.15 observam-se duas partículas, com microanálise EDS na tabela 6.10. A partícula 1 é um filossilicato interestratificado, tendendo a vermiculita, devido ao baixo teor de potássio. A partícula 2, lamelar, devido à ausência de K<sub>2</sub>O, foi identificada como vermiculita.

#### 6.4 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

Na tabela 6.11, mostra-se os elementos presentes, como alto, médio, baixo e traço nas amostras Catalão +0,037mm, Catalão +0,074mm e Catalão +0,210mm.

Tabela 6.11 – Resultados de fluorescência de raios X das amostras da Mina de Catalão

| Ocorrência | Catalão + 0,037mm                                    | Catalão + 0,074mm                            | Catalão + 0,210mm                            |
|------------|--|--|--|
| Alto       | Si, Fe, Mg, O  | Si, Fe, Mg, O                                | Si, Fe, Mg, O                                |
| Médio      | Al   | Al   | Al   |
| Baixo      | Ca, Ti, K, Sr, Mn                                    | Ca, Ti, K, Sr, Mn                            | Ti, K, Ca, Rb, Mn                            |
| Traço      | P, S, Rb, Zn, Cu, S, Ni,<br>Y, Ba, Zr, Nb, Na, Cl, F | P, S, Rb, Zn, Cu, S,<br>Ni, Y, Ba, Na, Cl, F | P, S, Zn, Cu, S, Sr, Ni,<br>Y, Ba, Na, Cl, F |

Conforme a tabela 6.11, alguns elementos têm ocorrência em todas as amostras:

- Alta: silício, ferro e oxigênio;
- Média: alumínio;
- Baixa: cálcio, titânio, potássio e manganês.

## 7. RESULTADOS DA AMOSTRA DA MINA DE TAPIRA

### 7.1 Introdução

Os resultados discutidos nesta etapa são da amostra purificada, identificada como Tapira, coletada na Mina de Tapira, Minas Gerais.

### 7.2 Difractometria de raios-X

Realizou-se análise qualitativa por difração de raios X na amostra identificada como Tapira. As fases minerais identificadas por DRX na amostra são apresentadas na tabela 7.1, como resultados qualitativos. Observa-se também na tabela 7.1 os valores recalculados das raia diagnósticas da vermiculita e do filossilicato interestratificado. O difratograma interpretado da amostra está na figura 7.1. O padrão do banco de dados do ICDD utilizado para a identificação foi a ficha de número 77-0022, correspondente ao mineral vermiculita. Para os filossilicatos interestratificados, devido à variação da célula unitária, não existe ficha para identificação no ICDD.

Tabela 7.1 – Resultados de difração de raios X da amostra da Mina de Tapira

| <b>Amostra</b> | <b>Minerais identificados</b>                 | <b>Raia diagnóstica, vermiculita(Å)</b> | <b>Raia diagnóstica, filossilicato(Å)</b> |
|----------------|---|---|---|
| Tapira         | Vermiculita, filossilicato interestratificado | 14,84248                                | 12,84303                                  |

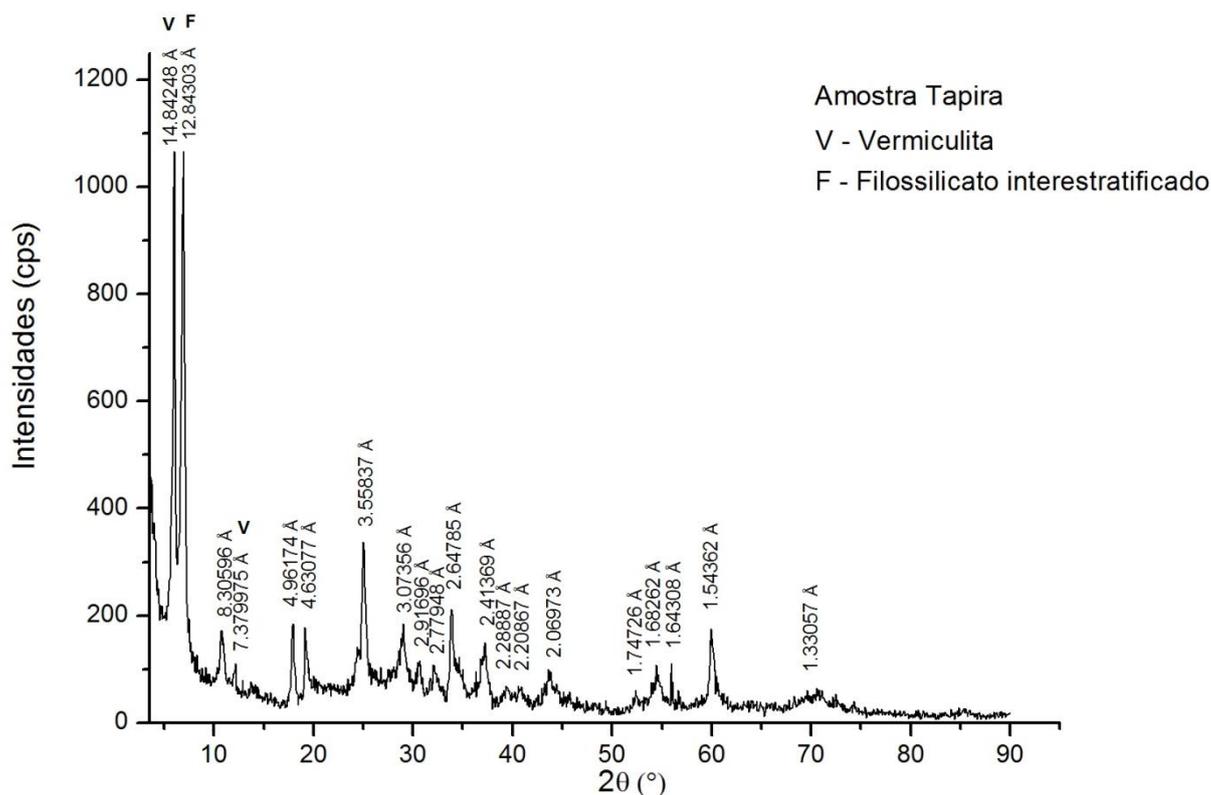


Figura 7.1 – Difratoograma de raios X da amostra de Tapira ( $\lambda$  K $\alpha$  Cu = 1,54060Å)

Verifica-se pela figura 7.1 que a amostra Tapira apresentou filossilicato interestratificado, identificado pela presença da raia 12,84Å no difratograma de raios X. Essa identificação foi baseada na comparação entre o difratograma total observado e difratogramas modelos para camadas mistas ou interestratificadas, segundo dados de Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997).

Como as raias de difração de raios X da amostra Tapira não se ajustam aos dados finos fornecidos por Reynolds, não foi possível identificar a espécie do filossilicato interestratificado.

### 7.3 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X - MEV/EDS

Foi realizado um estudo na amostra Tapira, por microscopia eletrônica de varredura utilizando o MEV com filamento de tungstênio, Jeol JSM-6360LV; microanálises com o EDS Thermo Noran Quest. A amostra foi recoberta por um filme condutor de platina (Pt). O principal objetivo deste estudo foi identificar e observar a vermiculita, os filossilicatos interestratificados e seus aspectos microestruturais.

As figuras 7.2, 7.3 e 7.4 são imagens de elétrons retroespalhados (IER) da amostra Tapira, onde foram feitas microanálises nas partículas. Nas 3 imagens, nota-se que as partículas centrais possuem hábito foliado ou lamelar.

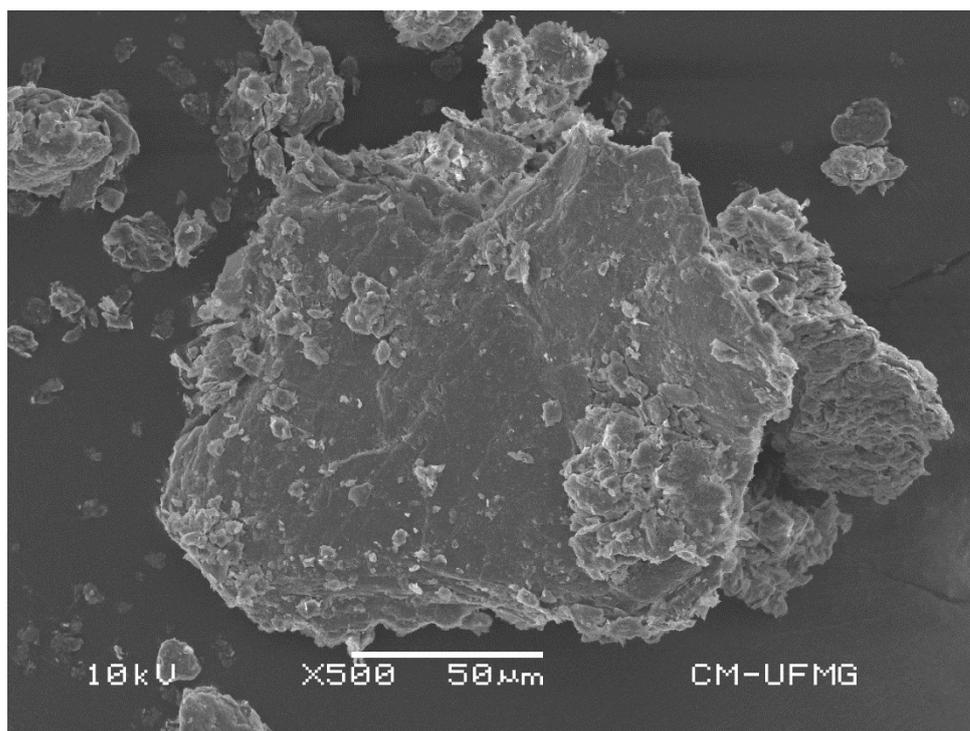


Figura 7.2 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra de Tapira.

Tabela 7.2 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | FeO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------|------------------|------------------|------|----------------------------------|
|      | 33,31 | 8,49                           | 48,23            | 2,31 | 1,04             | 0,90             | 5,71 | Filossilicato interestratificado |

Na figura 7.2 nota-se filossilicato interestratificado tendendo a vermiculita. Essa observação foi possível devido ao baixo teor de potássio encontrado na microanálise (tabela 7.2).

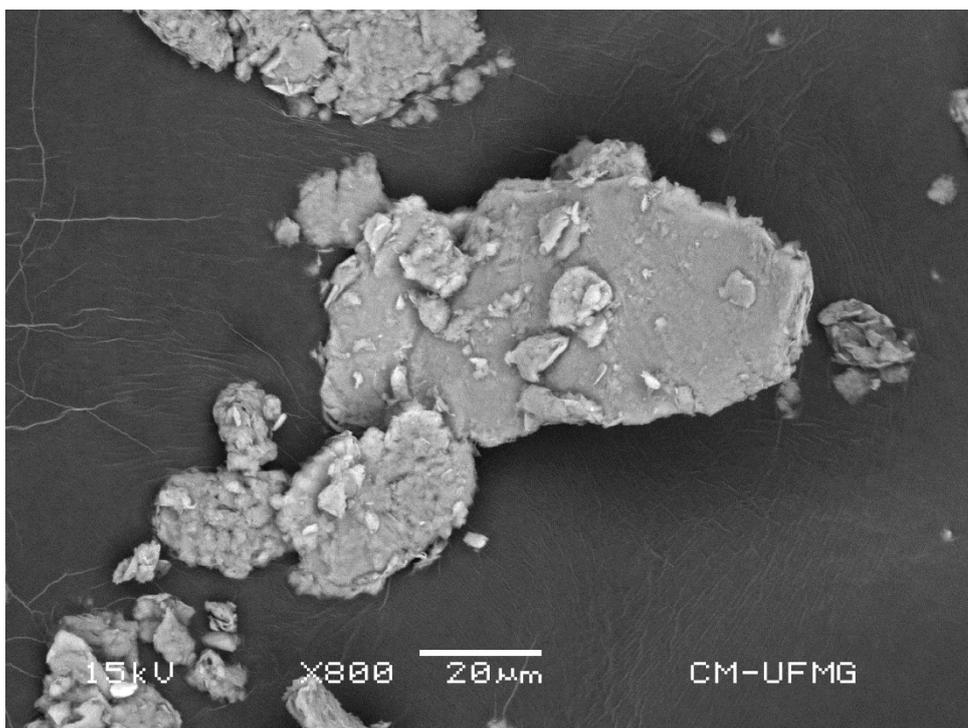


Figura 7.3 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra de Tapira.

Tabela 7.3– Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | FeO  | Mineral     |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------|
|      | 32,83 | 10,23                          | 51,21            | 1,46 | 4,27 | Vermiculita |

A figura 7.3 mostra partículas lamelares. Identificou-se o mineral vermiculita, devido à ausência de K<sub>2</sub>O na microanálise (tabela 7.3).

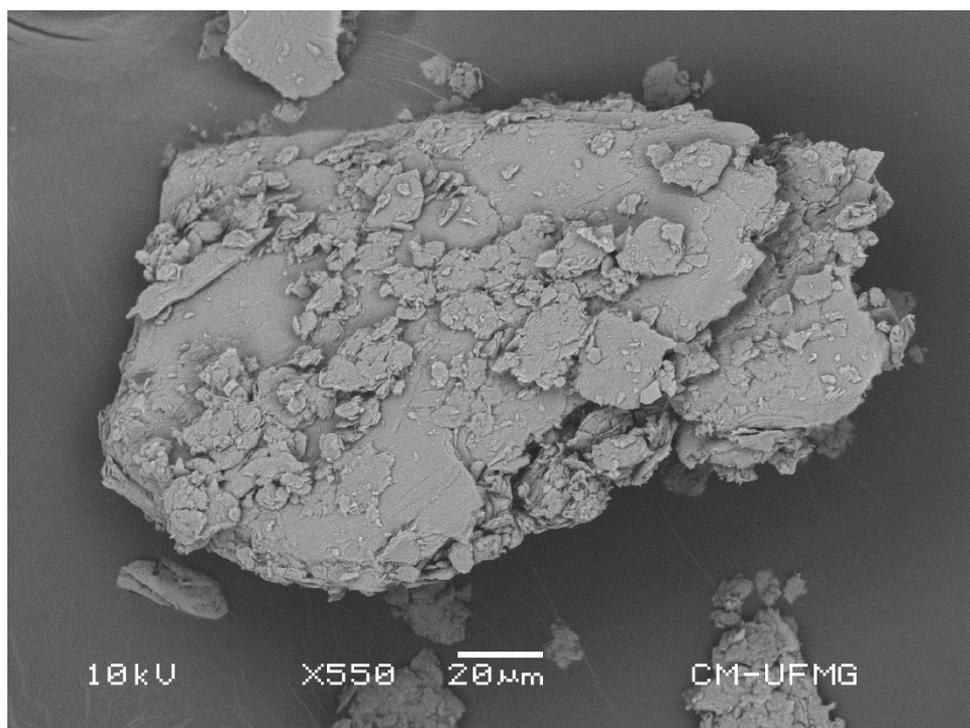


Figura 7.4 – Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra de Tapira.

Tabela 7.4 – Microanálises EDS:

| Área | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | FeO  | Mineral                          |
|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------|----------------------------------|
|      | 28,49 | 18,20                          | 47,65            | 3,16             | 0,98             | 1,51 | Filossilicato interestratificado |

Na figura 7.4 observa-se uma partícula foliada. Na tabela 7.4 de microanálise, há teores altos de magnésio, alumínio e silício, e típico de potássio, identificando filossilicato interestratificado.

#### 7.4 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

A amostra Tapira foi submetida a análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X. A FRX (WDS) foi usada como ferramenta de apoio para os estudos de difração de raios X, fornecendo os elementos presentes como alto, médio, baixo e traço como pode ser observado na tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Resultados de fluorescência de raios X das amostras da Mina de Tapira

| Ocorrência | Tapira  |
|------------|---|
| Alto       | Si, Fe, Mg, O   |
| Médio      | Al  |
| Baixo      | Ca, Ti, K   |
| Traço      | S, Mn, Sr, P, Zn, Cu, S, Rb, Ni, Y, Ba, Zr, Na, Cl, F |

## 8. CONCLUSÕES

Os estudos de caracterização mineralógica nas amostras de minerais micáceos, por técnicas convencionais, permitiram as seguintes conclusões:

Amostras de Araxá:

- A amostra 1A é rica em apatita. O filossilicato de camadas mistas presente tem estratificação regular na célula unitária, com 50% de mica e 50% de vermiculita; minerais minoritários: calcita, mica, boemita, goethita, gibbsita, quartzo;
- Na amostra 1B identificou-se quantidade significativa de apatita. Há ocorrência de um filossilicato interestratificado, tendo uma estrutura regular na célula unitária, com 50% de mica e 50% de vermiculita. Outros minerais presentes foram: vermiculita, anatásio, goethita, gibbsita, boemita, mica, quartzo e barita;
- Vermiculita e filossilicato interestratificado foram detectados na amostra 3; devido à pouca quantidade do mineral de camada mista, não foi possível determinar a sua estrutura cristalográfica fina; pirocloro estava presente como minoritário.

Amostras de Catalão:

- A quantidade de filossilicato interestratificado presente nas amostras Catalão +0,037mm e Catalão +0,074mm foi muito baixa e só a raia diagnóstica entre 12,2 e 12,8Å foi identificada com confiança; o mineral dominante foi a vermiculita;
- Para a amostra Catalão +0,210mm, como a porcentagem do mineral de camadas mistas foi bem maior, foi possível identificar duas espécies, tendo ambas estratificações regulares nas células unitárias, uma com 30% de mica e 70% de vermiculita, e a outra com 50% de mica e 50% de vermiculita.

Amostra de Tapira:

- Presença dominante de ambos vermiculita e filossilicato interestratificado;
- Embora as raias na DRX do mineral de camadas mistas estivessem observáveis, não houve coincidência com nenhum dos modelos específicos

de Reynolds (1980); então, não foi possível identificar o tipo de estratificação da célula unitária.

Todos os filossilicatos observados nas imagens de MEV têm hábito lamelar e exfoliação em placas muito finas. Com base nas microanálises EDS, os filossilicatos presentes foram identificados assim: a) a % de  $K_2O$  muito baixa ou tendendo para zero, indicou a vermiculita; b) quando este teor situou-se entre 1,0 e 6,0%, isto caracterizou os filossilicatos de camadas mistas ou interestratificado.

Os dados morfológicos e de microanálise EDS foram consistentes com os de difratometria de raios X na identificação dos filossilicatos vermiculita e interestratificados.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade deste trabalho, sugere-se que sejam realizados estudos de infravermelho nas amostras, principalmente na amostra Tapira. O espectro de infravermelho fornece informação básica sobre as ligações interatômicas e também sobre a estrutura do mineral.

A partir dos resultados obtidos, juntamente com dados de melhor relação sinal/ruído de difração de raios X, poderia ser possível, na amostra Tapira, identificar a espécie do filossilicato interestratificado.

Também sugere-se a realização de análises termogravimétricas, que, junto com os espectros de infravermelho, poderiam esclarecer as quantidades relativas de OH e H<sub>2</sub>O, parâmetros muito importantes na transformação e coparticipação nas estruturas na sequência mica-vermiculita.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATHENA MINERALOGY.

Disponível em: <http://athena.unige.ch/athena/mineral/search.html>

Acesso em: 10 de novembro de 2016.

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.

BARBOSA, L.C.A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Universidade Federal de Viçosa. Editora UFV – Viçosa. 2011.

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.

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

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.

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.

CORDEIRO, P.F. O. *Petrologia e metalogenia do depósito primário de nióbio do complexo carbonatítico-fosforítico de Catalão I, GO*. Universidade de Brasília, Brasília, 2009. Dissertação de mestrado nº 253.

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

DEDAVID, B.A; GOMES, C.I; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

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.

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 nº 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, nº 271.

GRASSO, C.B. *Geologia e geometalurgia dos minérios de fosfato na base do manto de intemperismo da mina do Barreiro, Araxá*. Universidade de Brasília, Brasília, 2015. Tese de Doutorado.

HENRIQUES, A.B. *Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. 233p. Tese de Doutorado.

HOLLER, F.J., SKOOG D.A., CROUCH, S.R. *Princípios de análise instrumental*. 6<sup>a</sup> edição. 1055p. São Paulo, 2009.

IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. *Informações e análises da economia brasileira*. 7ª Edição, 2012.

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

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

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

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. Fosfato. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Freitas (Org.). *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. cap. 7, p. 141-171. Disponível em: [http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/livro\\_2.htm](http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/livro_2.htm). Acesso em: 01 novembro de 2016.

LOBO, V. *O Mercado e o Desafio da Indústria de Fertilizantes no Brasil*. Bunge Fertilizantes, 2008.

LOPES, G.M., *Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. 162p. Tese de Doutorado.

MINDAT. ORG. Disponível em: <http://www.mindat.org/> Acesso em: 11 de novembro de 2016.

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.

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

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, October 2011, p.1323-34.

OLIVEIRA, J.A. *Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico.* Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005. 201p. Dissertação de mestrado.

OLIVEIRA, M.S. *Minério fosfático sílico-carbonatado: Estudo fundamental.* Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. 223p. Tese de Doutorado.

PARENTE, R.C., OLIVEIRA, U.L. *Perfil analítico da vermiculita.* DNPM, Brasília, 1986.

PEREIRA, A.M.T., BRANDÃO, P.R.G. *Statistical validation of standardless and standard-based analysis by x-ray fluorescence spectrometry in iron ores characterization.* Minerals Engineering, Vol.14, No.12, 2001, p.1659-1670. Publ. Elsevier Science Ltd., Oxford, UK.

REYNOLDS, R. C. Interstratified clay minerals. In: BRINDLEY, G. W. and BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Monograph No. 5.* London: Mineralogical Society, 1980.

RIBEIRO, C.C. *Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras-raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO.* 2008, 508p. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil.

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, p559-589.

SANTOS, R.L.C., SOBRAL, L.G.S., ARAÚJO, R.V.V. e Equipe técnica Fosfertil/CMT. *Produção de fosfato no Brasil: Complexo de mineração de tapira / Fosfertil.* XIX ENTMME – Recife, Pernambuco, 2002.

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

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

SOUZA, A. E; FONSECA, D. S. *Balanço Mineral Brasileiro – Fosfato o Bem Mineral.* DNPM, 2001. Disponível em: [https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4003](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4003) Acesso em: 01 de setembro 2016.

SOUZA, A. E. *Sumário Mineral Brasileiro - Fosfato.* DNPM, 2005. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br> Acesso em: 03 de setembro 2016.

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.

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

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, 2012, p.507-552.

USGS. United Geological Survey. Phosphate rock. Mineral Commodity Summaries. Reston, 2015. Disponível em:

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>

USGS. United Geological Survey. Phosphate rock. Mineral Commodity Summaries. Reston, 2016. Disponível em:

<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>

VALADÃO, G. E.S; ARAÚJO, A, C. *Introdução ao Tratamento de Minérios*. Belo Horizonte, p.28-40. Editora UFMG 2012.

VALE FERTILIZANTES, unidades em operação. 2016

Disponível em: <http://www.valefertilizantes.com/valefertilizantes/operacoes.asp>

Acesso em 19 de setembro de 2016.

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

WHITTEN, K. W., DAVIS, R. E., PECK, L. M. *General Chemistry; with qualitative analysis*. 7ª ed. Belmont, Brooks/Cole, 2004, p. 128. Disponível em:

[http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2008fev\\_adescobertadofosforo.pdf](http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2008fev_adescobertadofosforo.pdf)

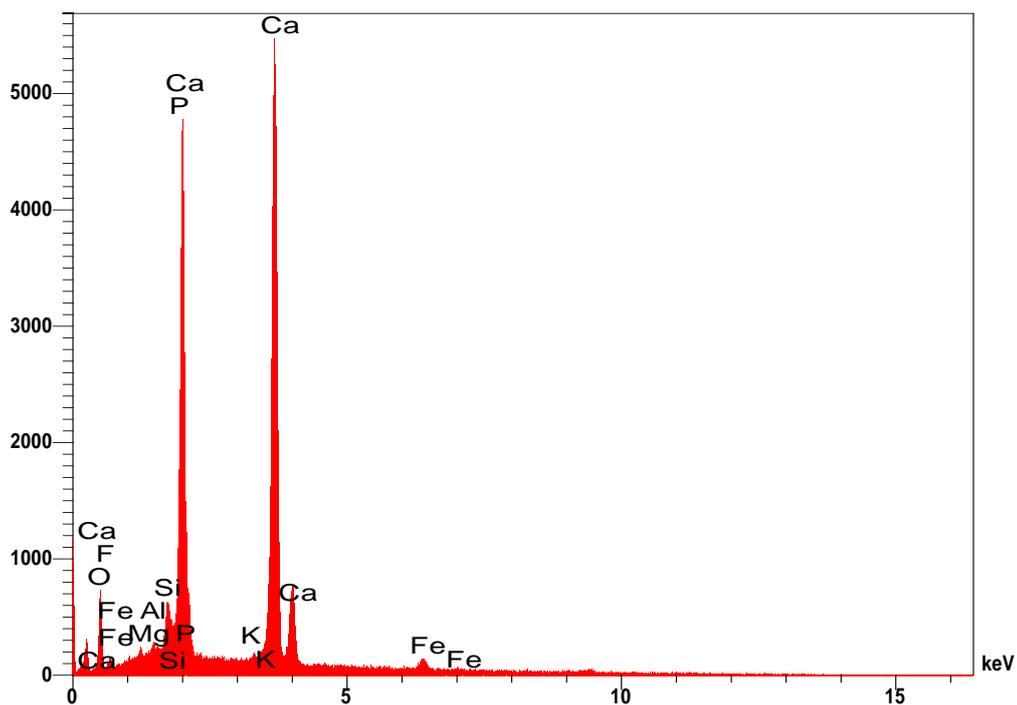
Acesso: 12 de novembro de 2016.

WEBMINERALS. Disponível em: <http://webmineral.com/>. Acesso: 14 de junho 2017.

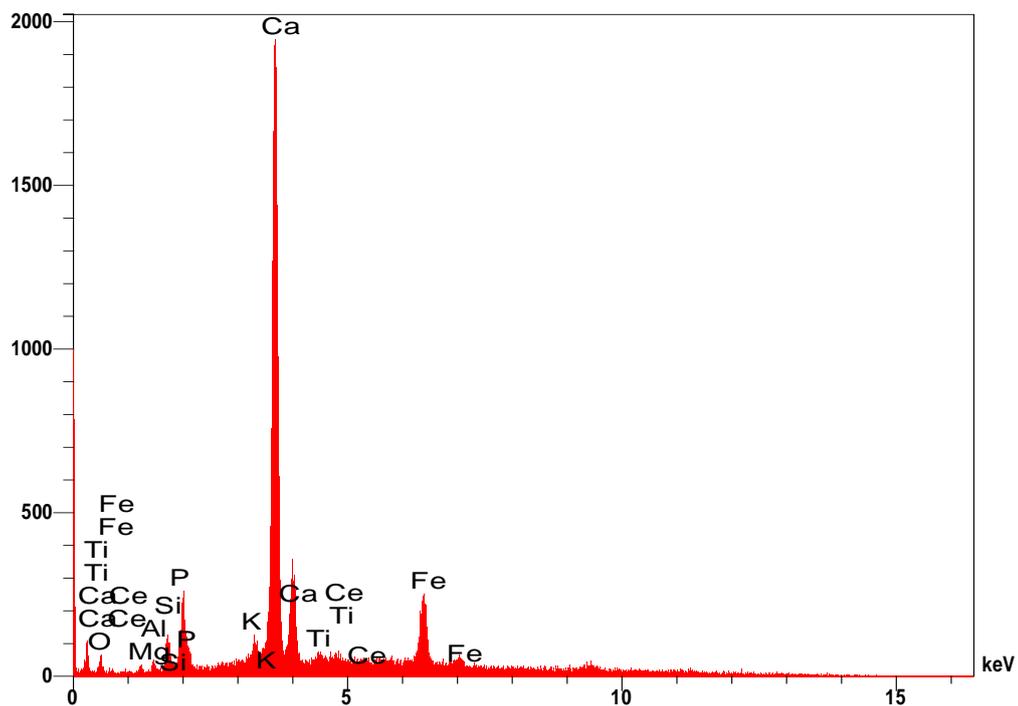
## 11. ANEXOS

Os espectros de EDS apresentados a seguir são correspondentes às figuras de imagens de microscopia eletrônica de varredura no MEV com fonte de filamento de tungstênio, Jeol, modelo JSM-6360LV, com EDS Thermo Noran, modelo Quest.

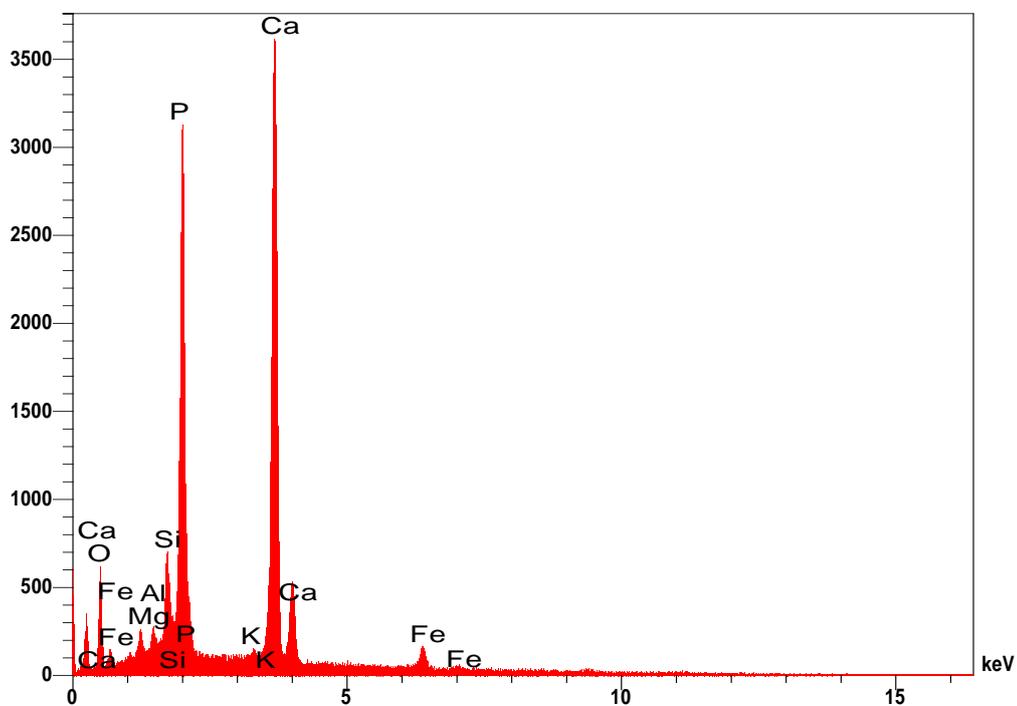
Araxá 1A



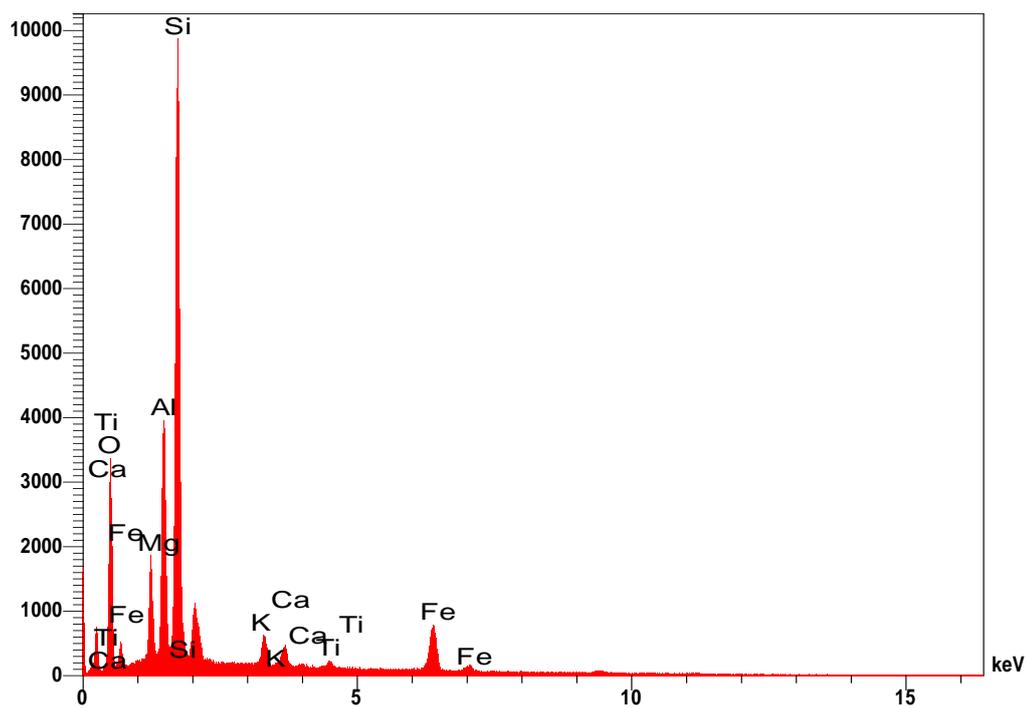
Espectro 1: Correspondente à figura 5.4, ponto 1.



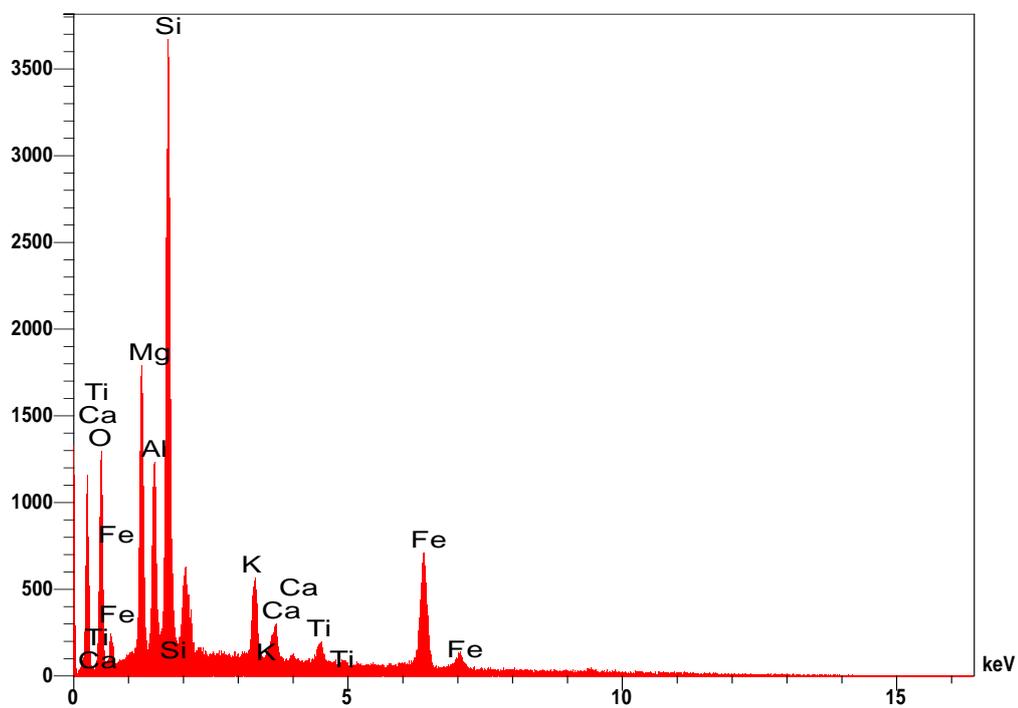
Espectro 2: Correspondente à figura 5.4, ponto 2.



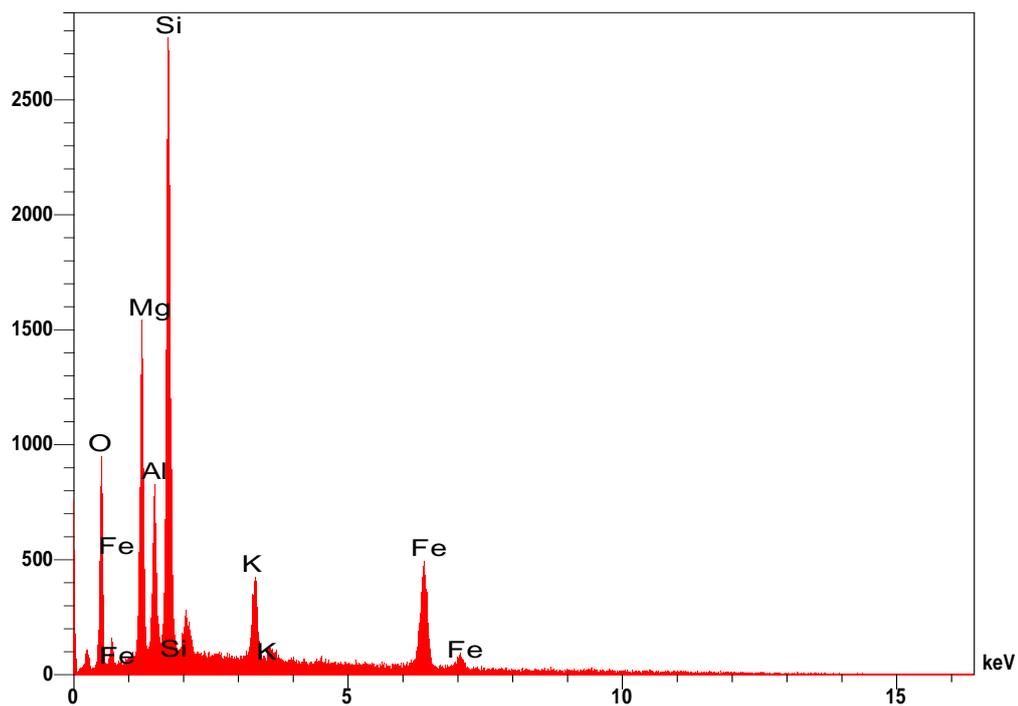
Espectro 3: Correspondente à figura 5.5, ponto 1.



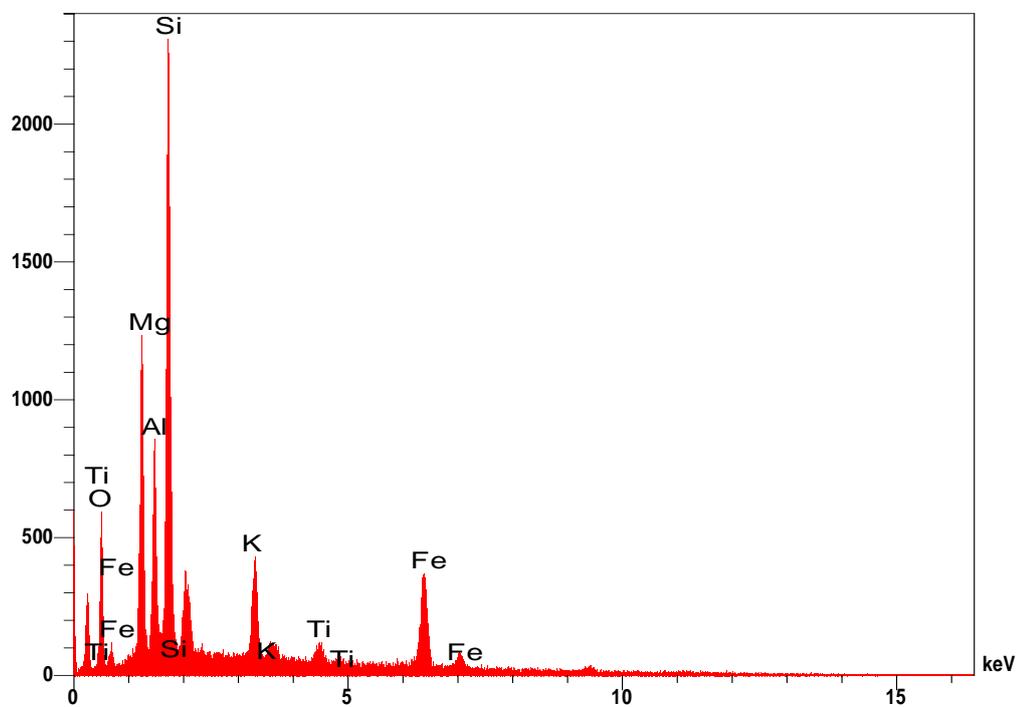
Espectro 4: Correspondente à figura 5.5, ponto 2.



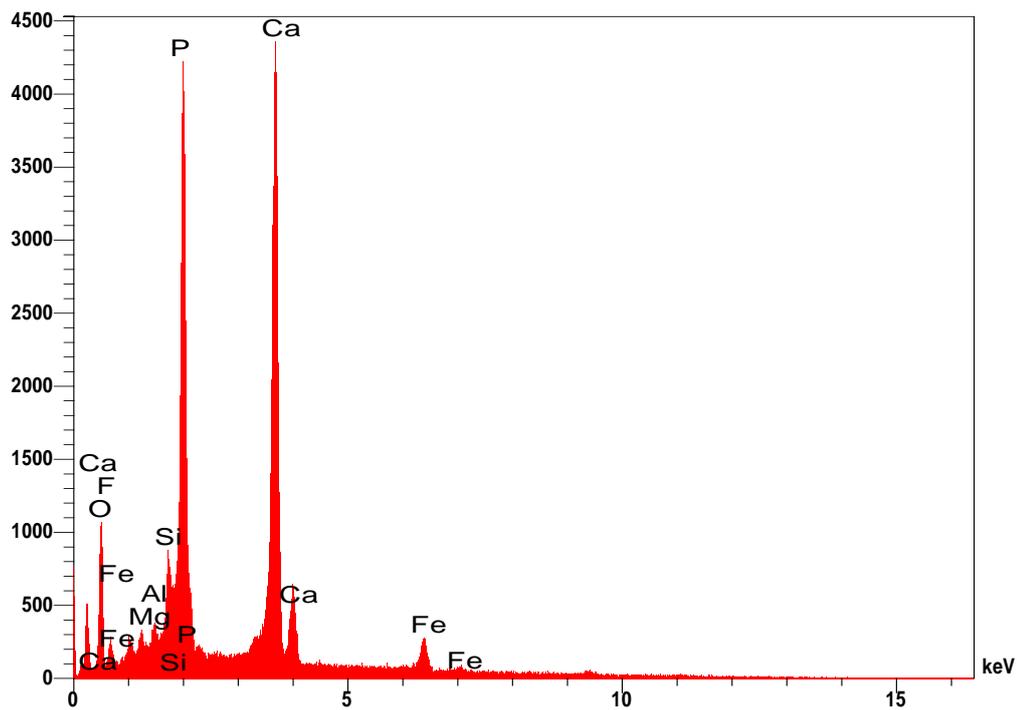
Espectro 5: Correspondente à figura 5.6, ponto 1.



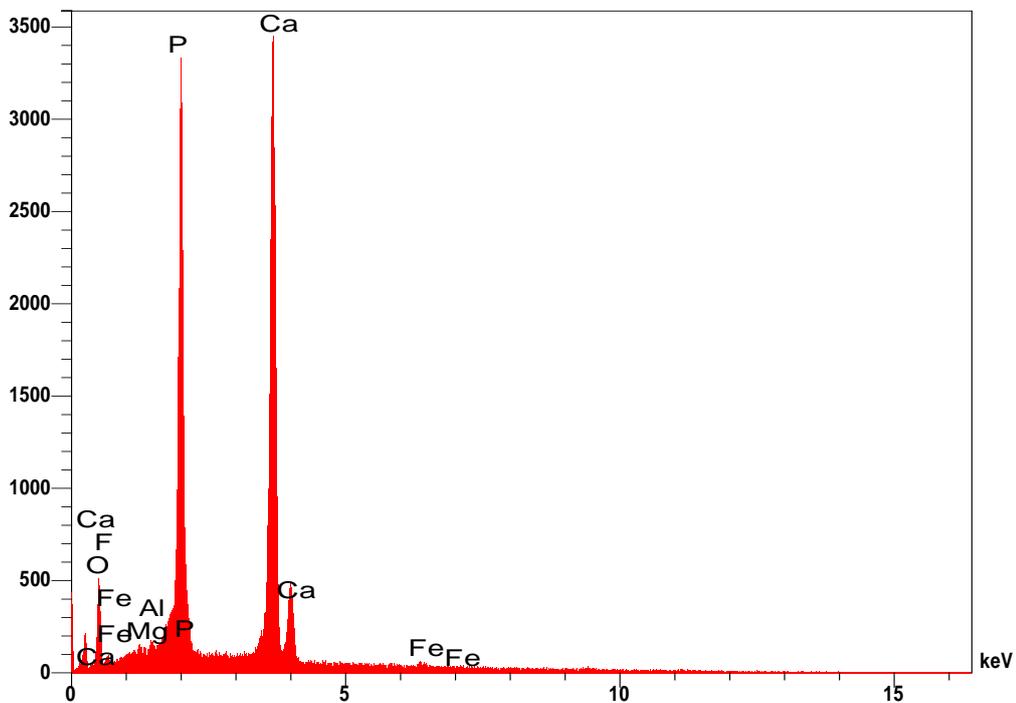
Espectro 6: Correspondente à figura 5.6, ponto 2.



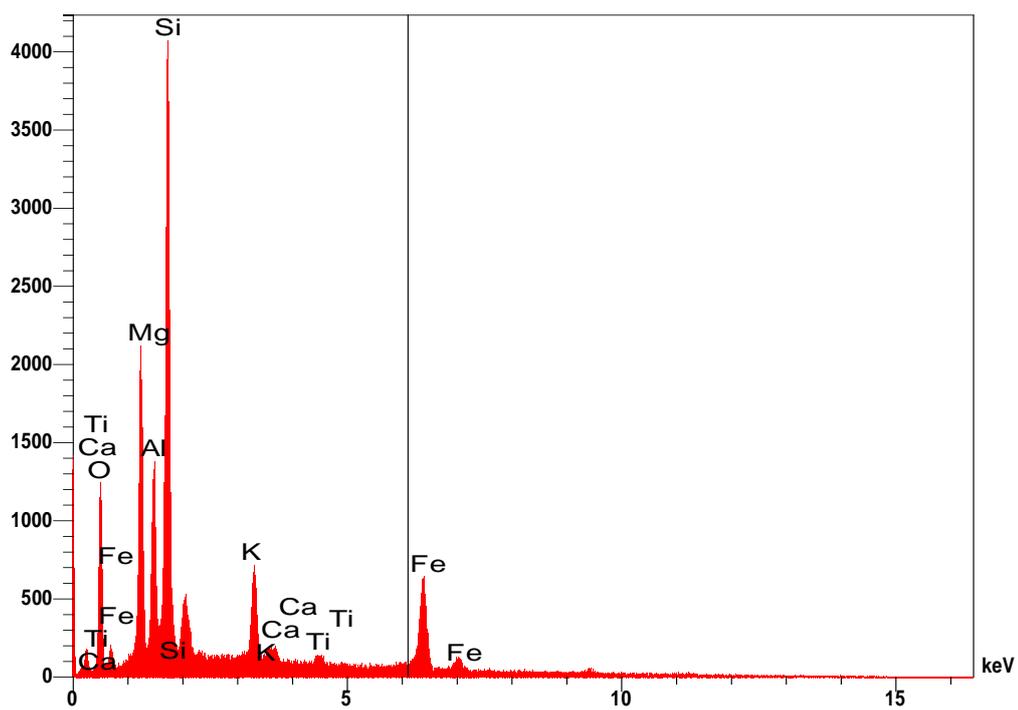
Espectro 7: Correspondente à figura 5.6, ponto 3.



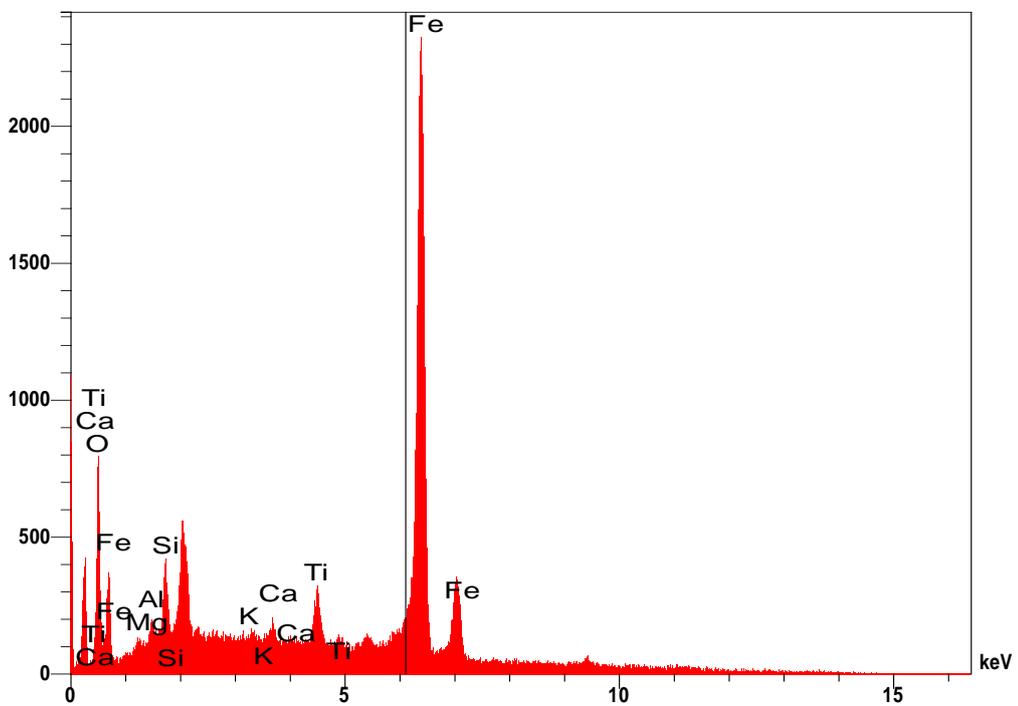
Espectro 8: Correspondente à figura 5.7, ponto 1.



Espectro 9: Correspondente à figura 5.7, ponto 2.

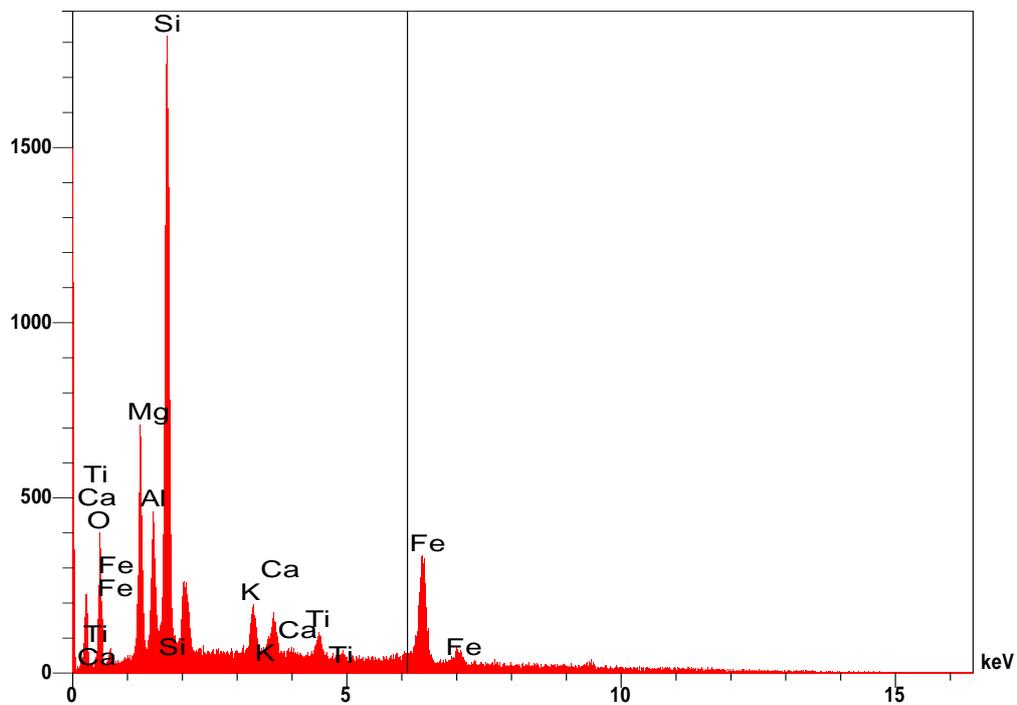
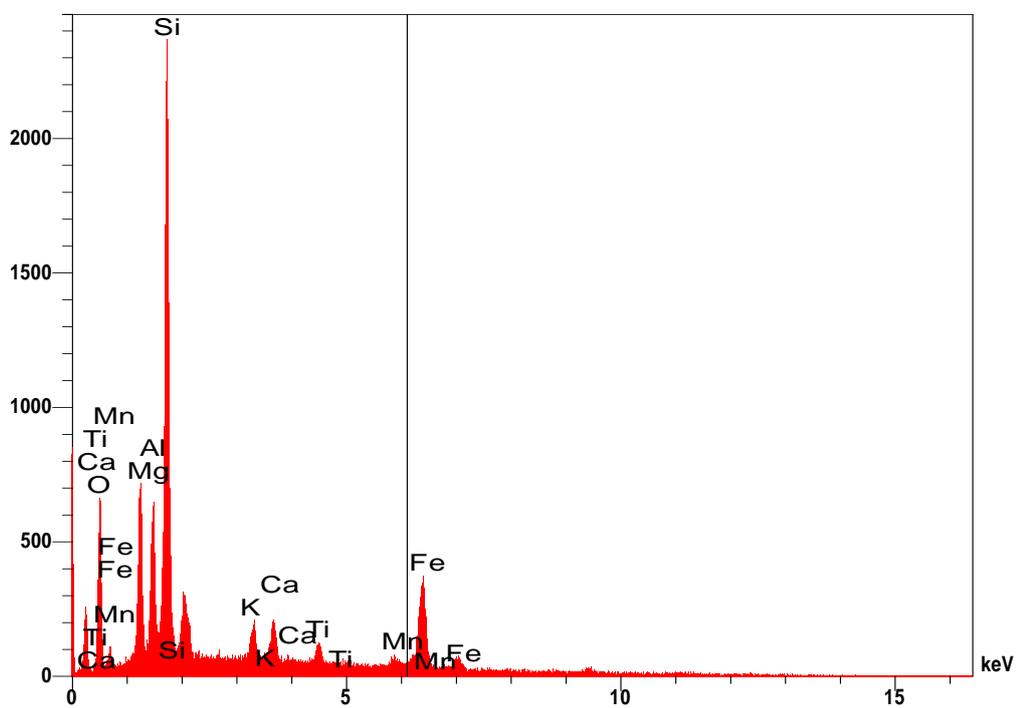


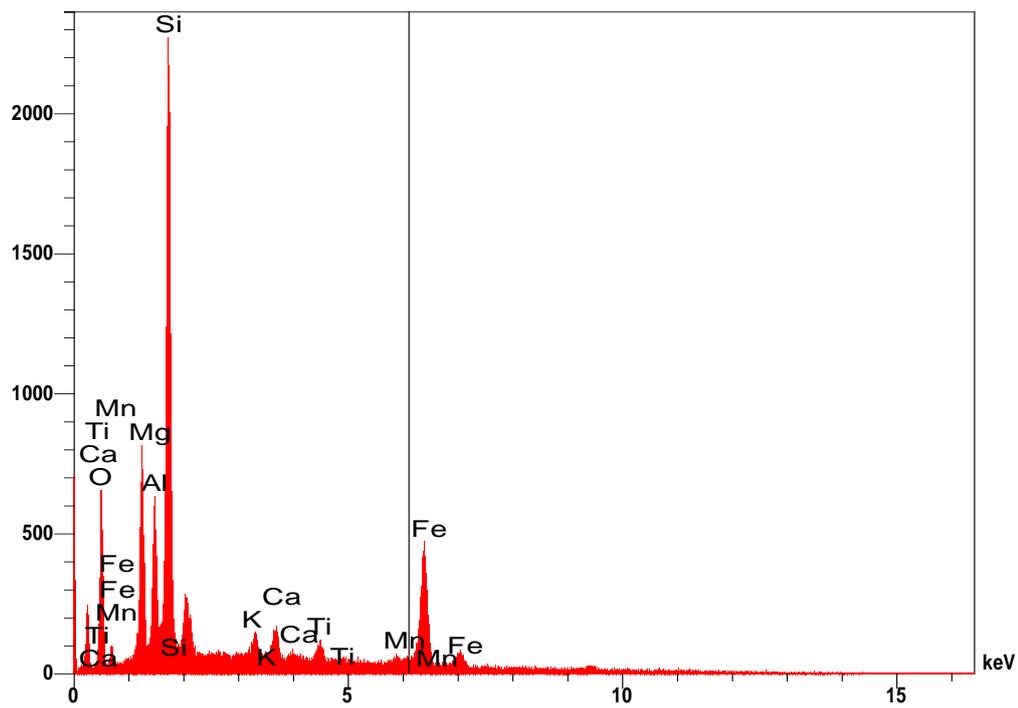
Espectro 10: Correspondente à figura 5.8



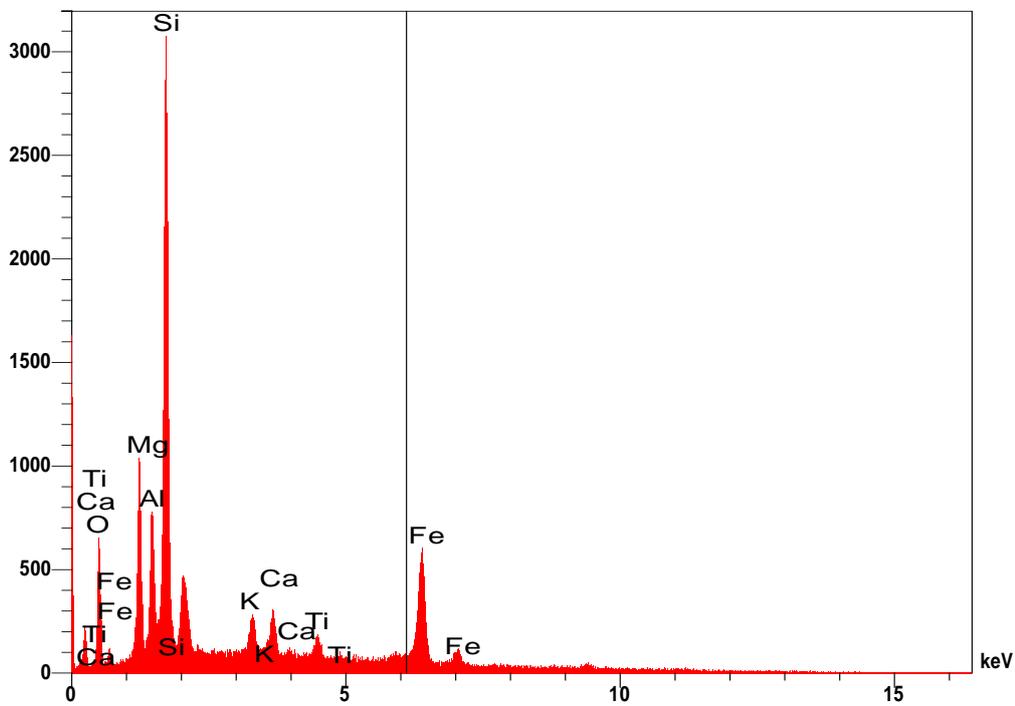
Espectro 11: Correspondente à figura 5.9

Araxá 3



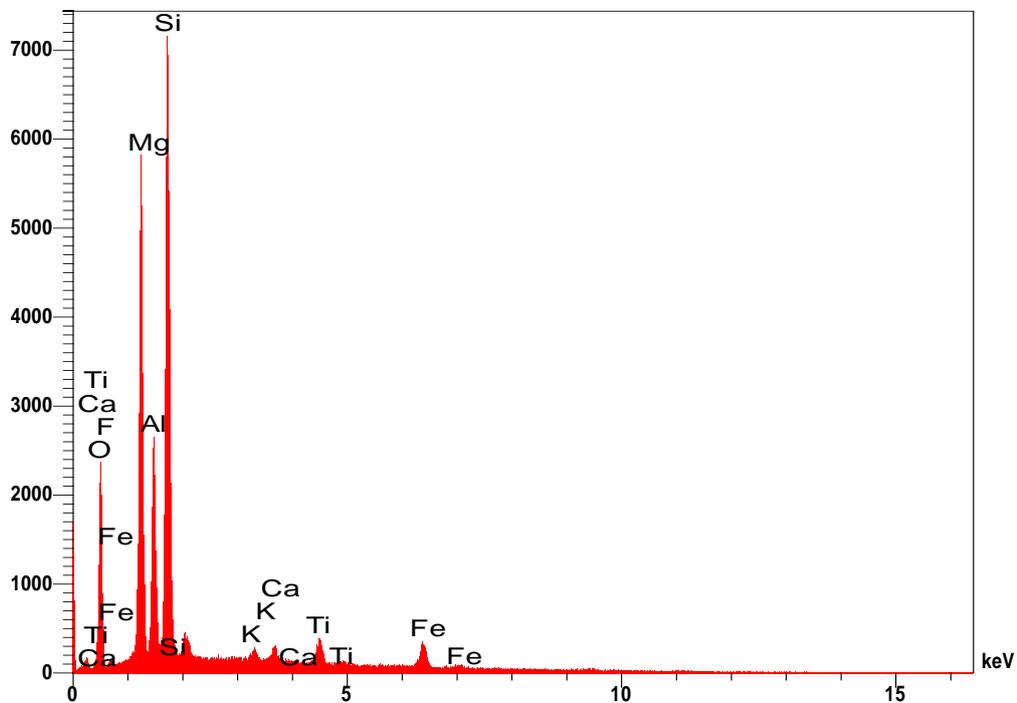


Espectro 14: Correspondente à figura 5.16

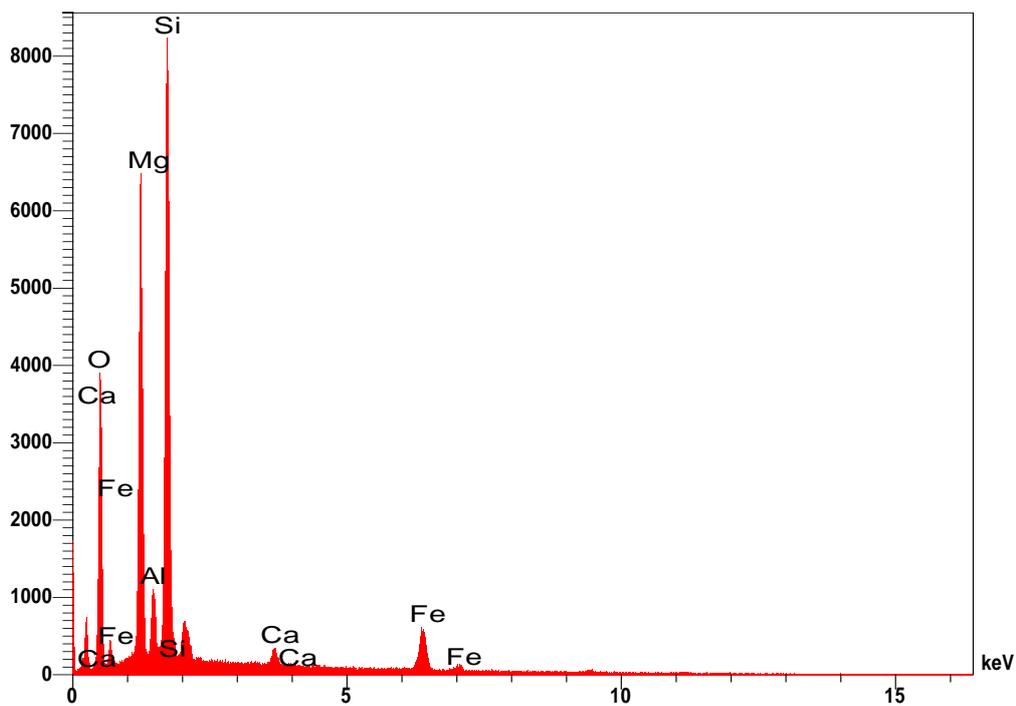


Espectro 15: Correspondente à figura 5.17

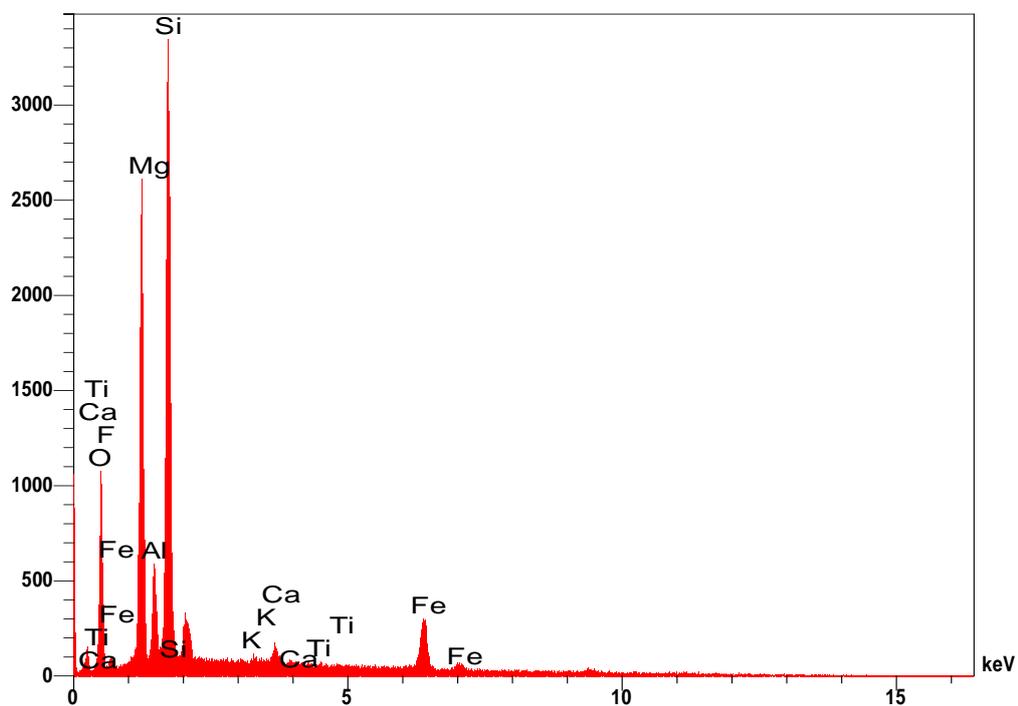
Catalão +0,037mm



Espectro 16: Correspondente à figura 6.4.

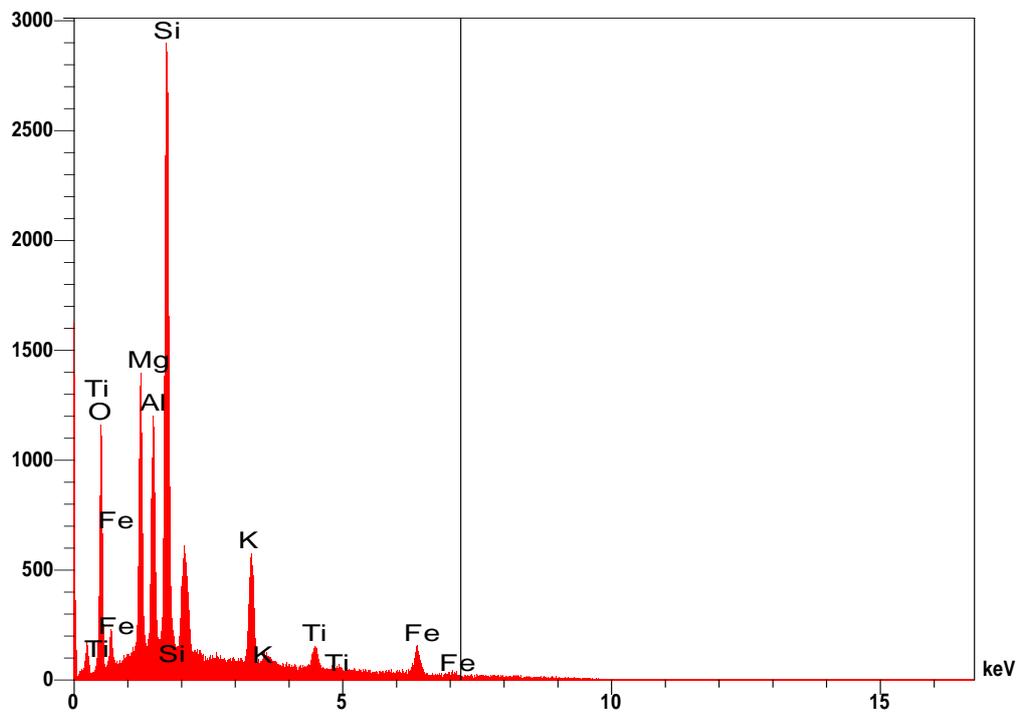


Espectro 17: Correspondente à figura 6.5

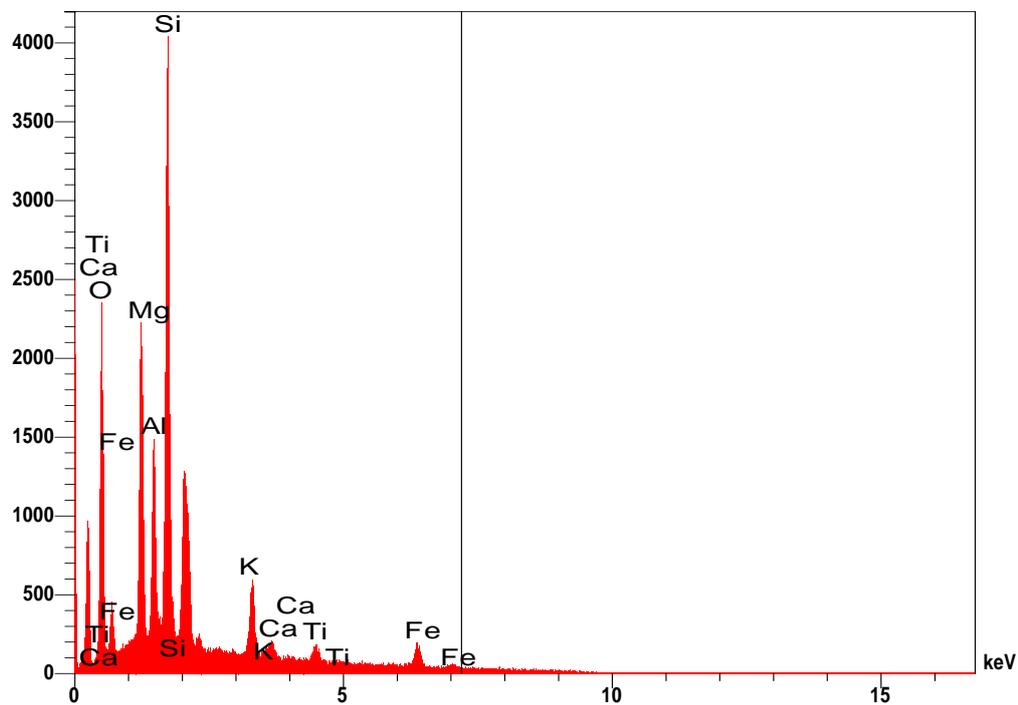


Espectro 18: Correspondente à figura 6.6

Catalão +0,074 mm

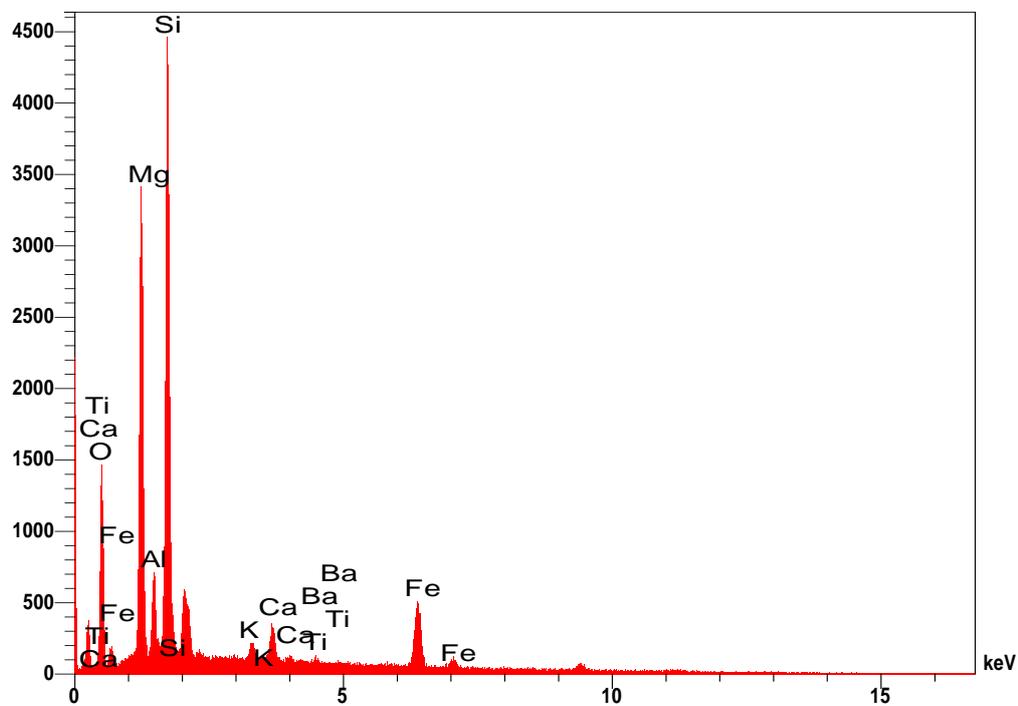


Espectro 19: Correspondente à figura 6.11

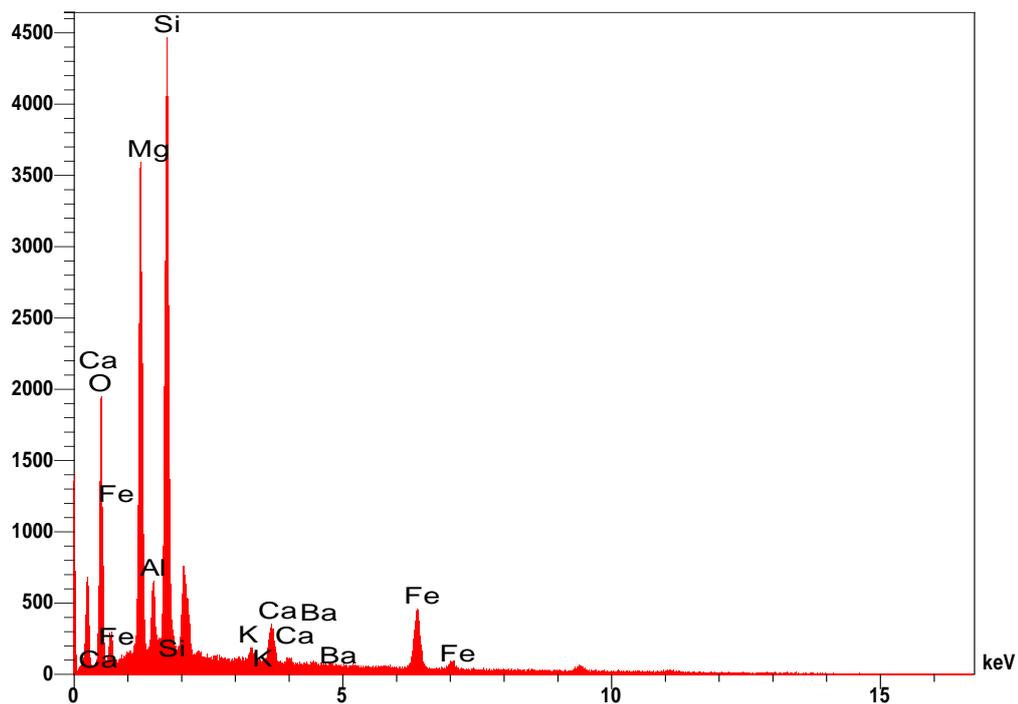


Espectro 20: Correspondente à figura 6.12

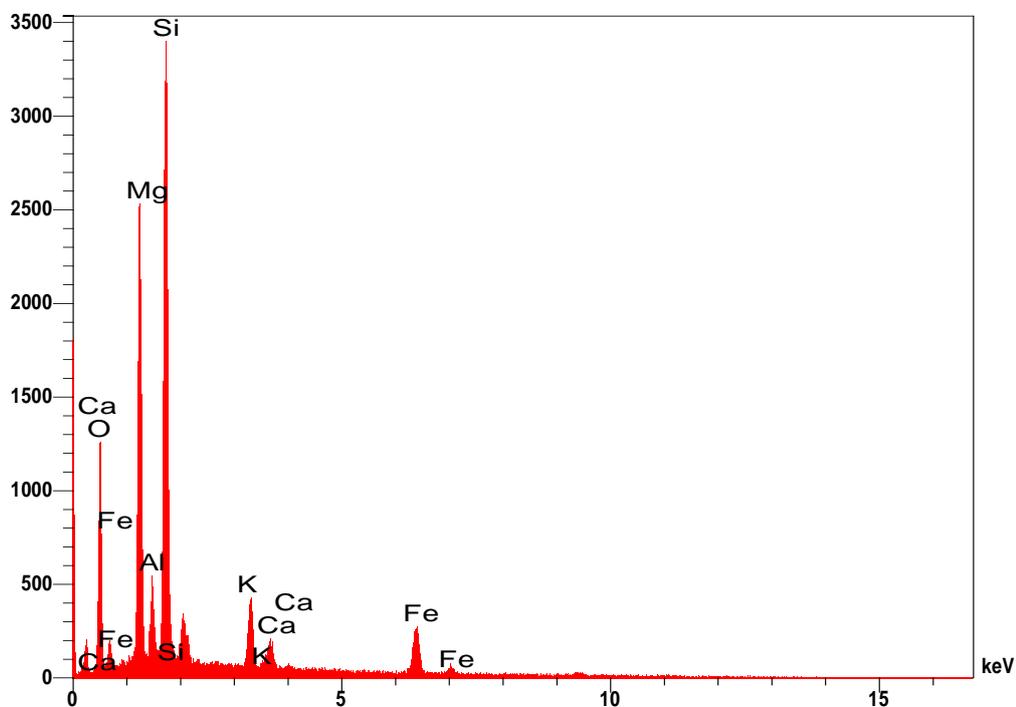
Catalão +0,210mm



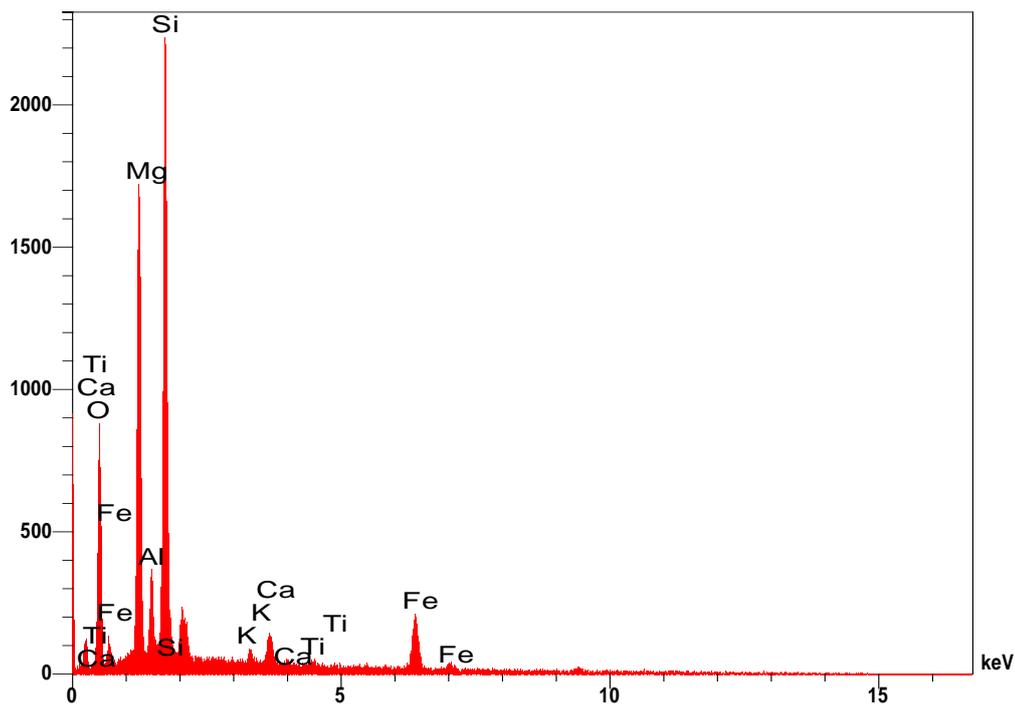
Espectro 21: Correspondente à figura 6.13



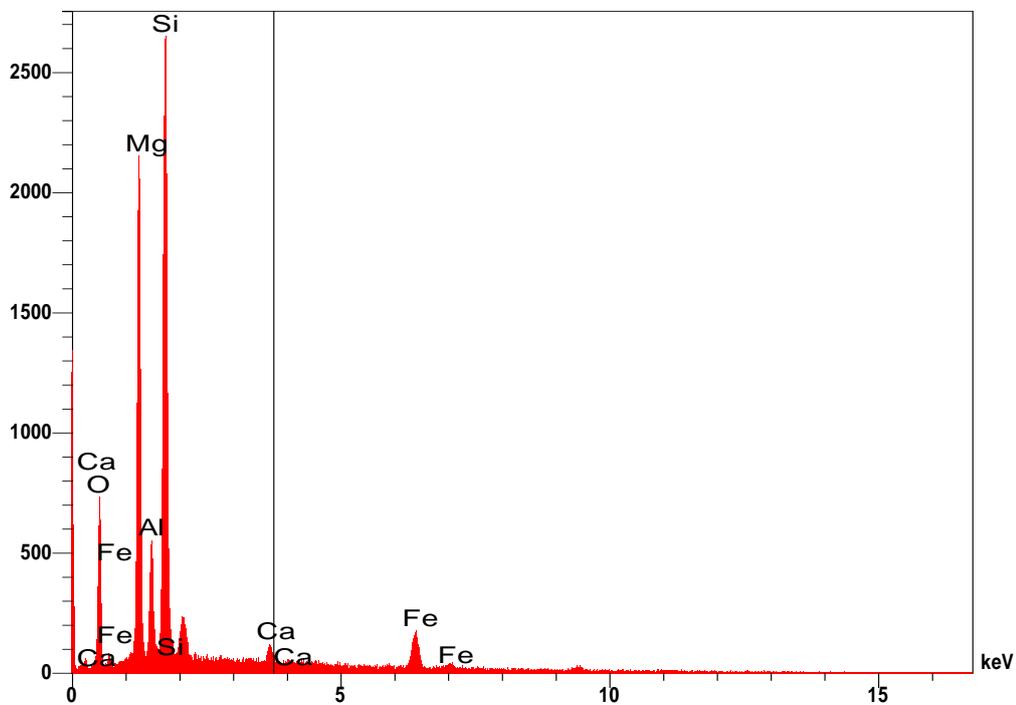
Espectro 22: Correspondente à figura 6.14, ponto 1.



Espectro 23: Correspondente à figura 6.14, ponto 2.

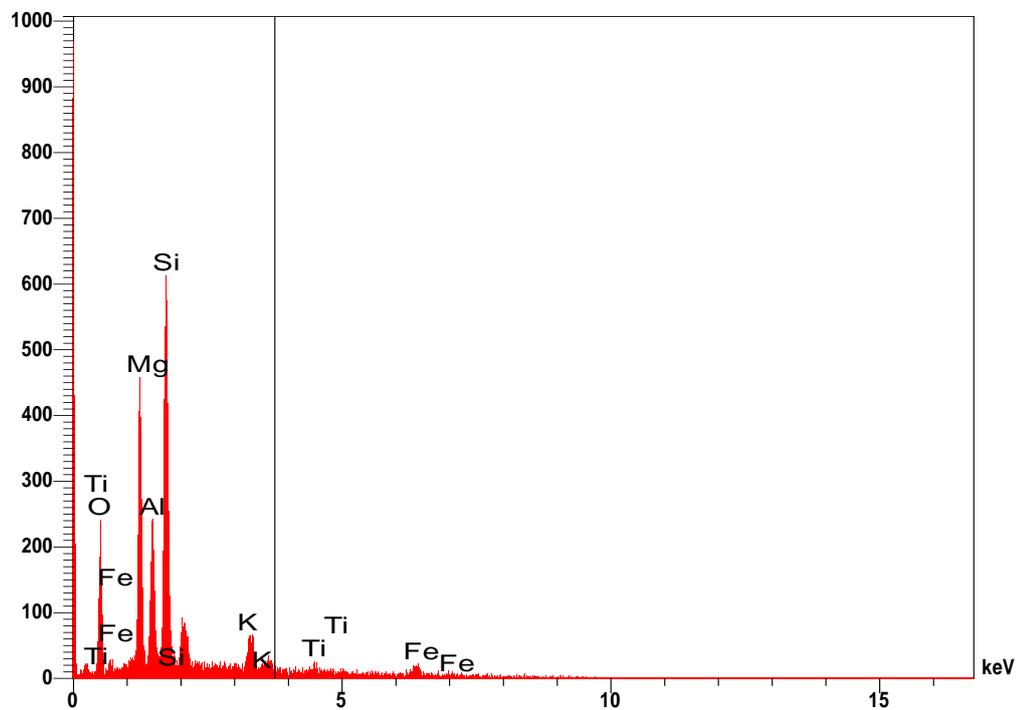


Espectro 24: Correspondente à figura 6.5, ponto 1.

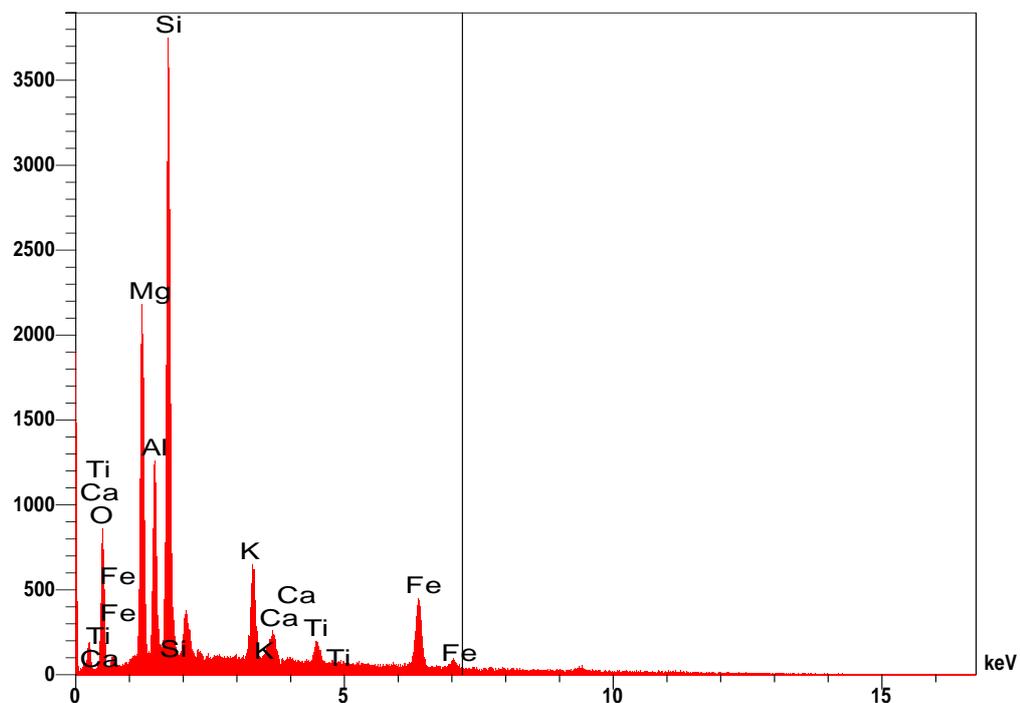


Espectro 25: Correspondente à figura 6.5, ponto 2.

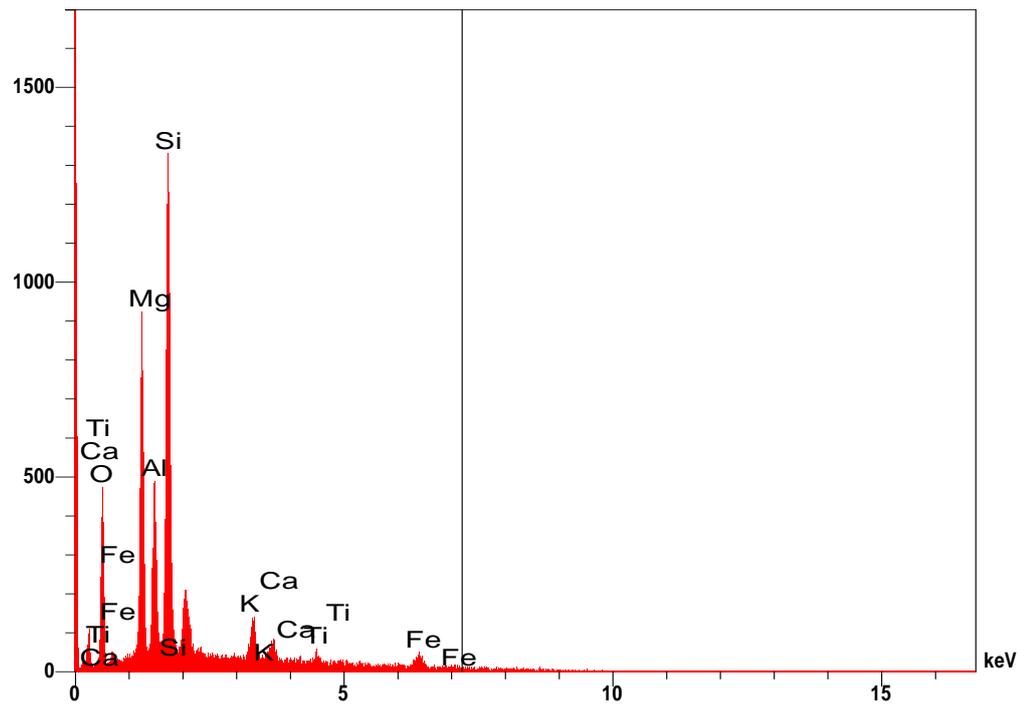
Tapira



Espectro 26: Correspondente à figura 7.2



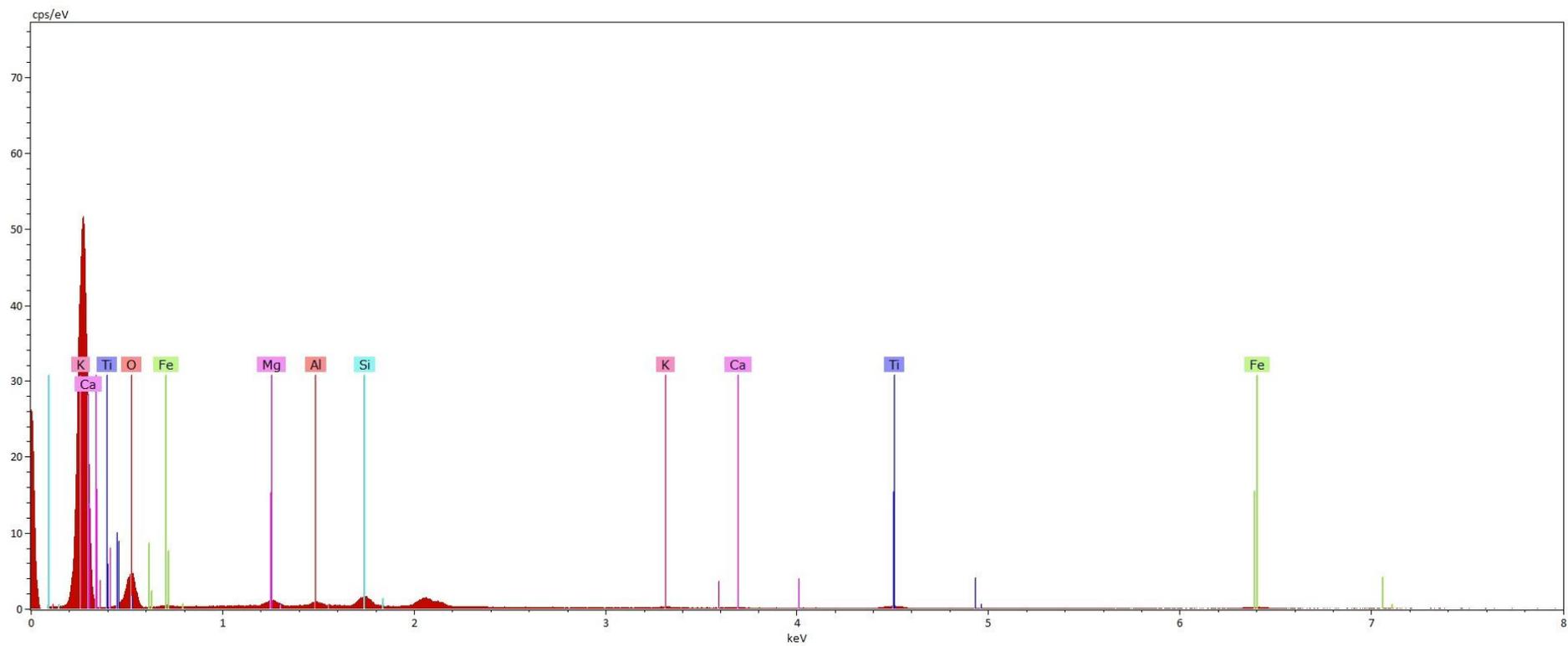
Espectro 27: Correspondente à figura 7.3



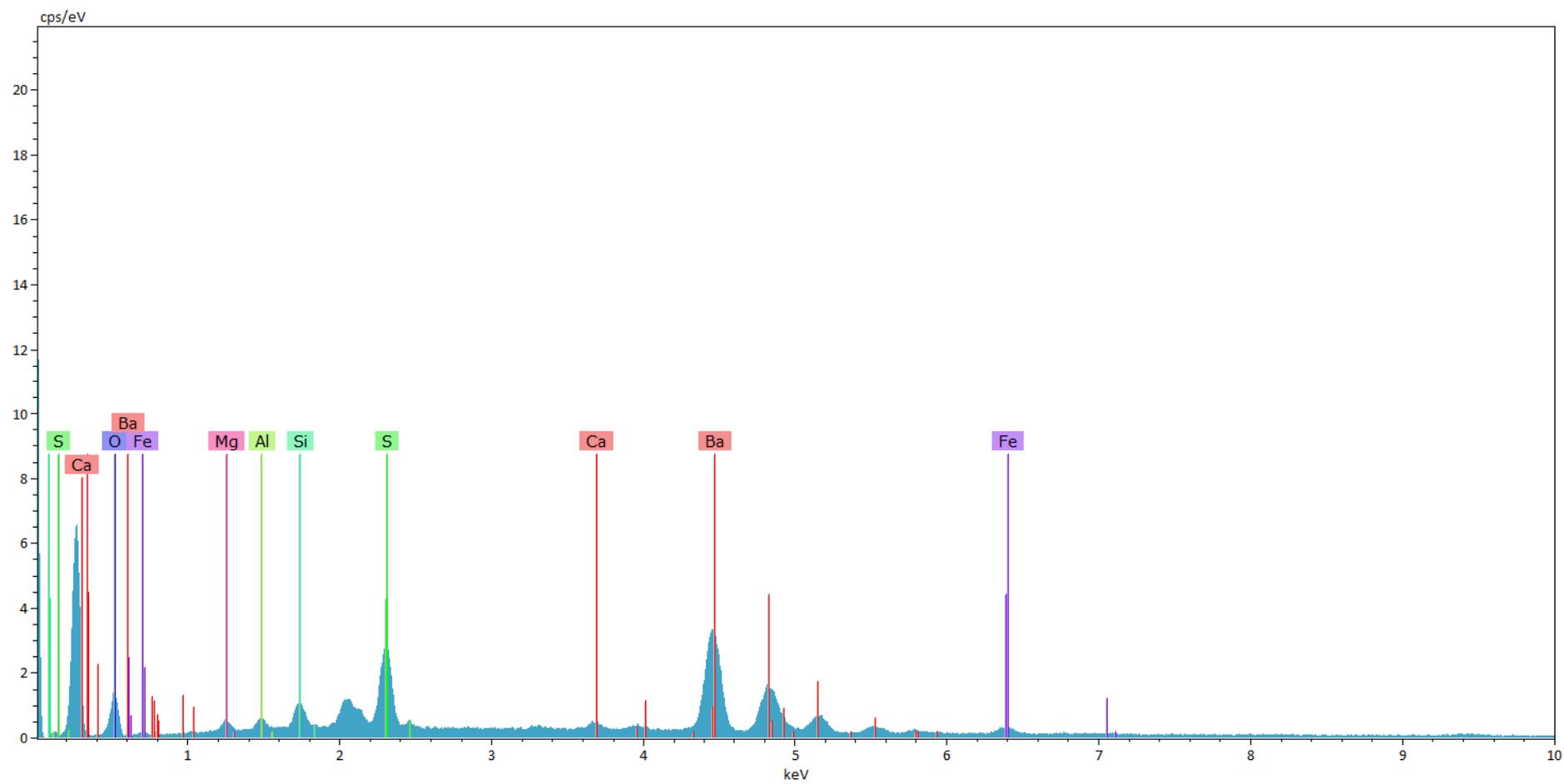
Espectro 28: Correspondente à figura 7.4

Os espectros de EDS apresentados a seguir são correspondentes às figuras de imagens de microscopia eletrônica de varredura no MEV FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI, constituído de microscópio dual com feixe iônico e eletrônico, com canhão de elétrons de emissão por efeito de campo (FEG), com resolução 0,8nm para o feixe eletrônico e de 10nm para o feixe iônico, com alto e baixo vácuo; microanalisador EDS marca Bruker, modelo Nano X Flash Detector 5010, programa Esprit.

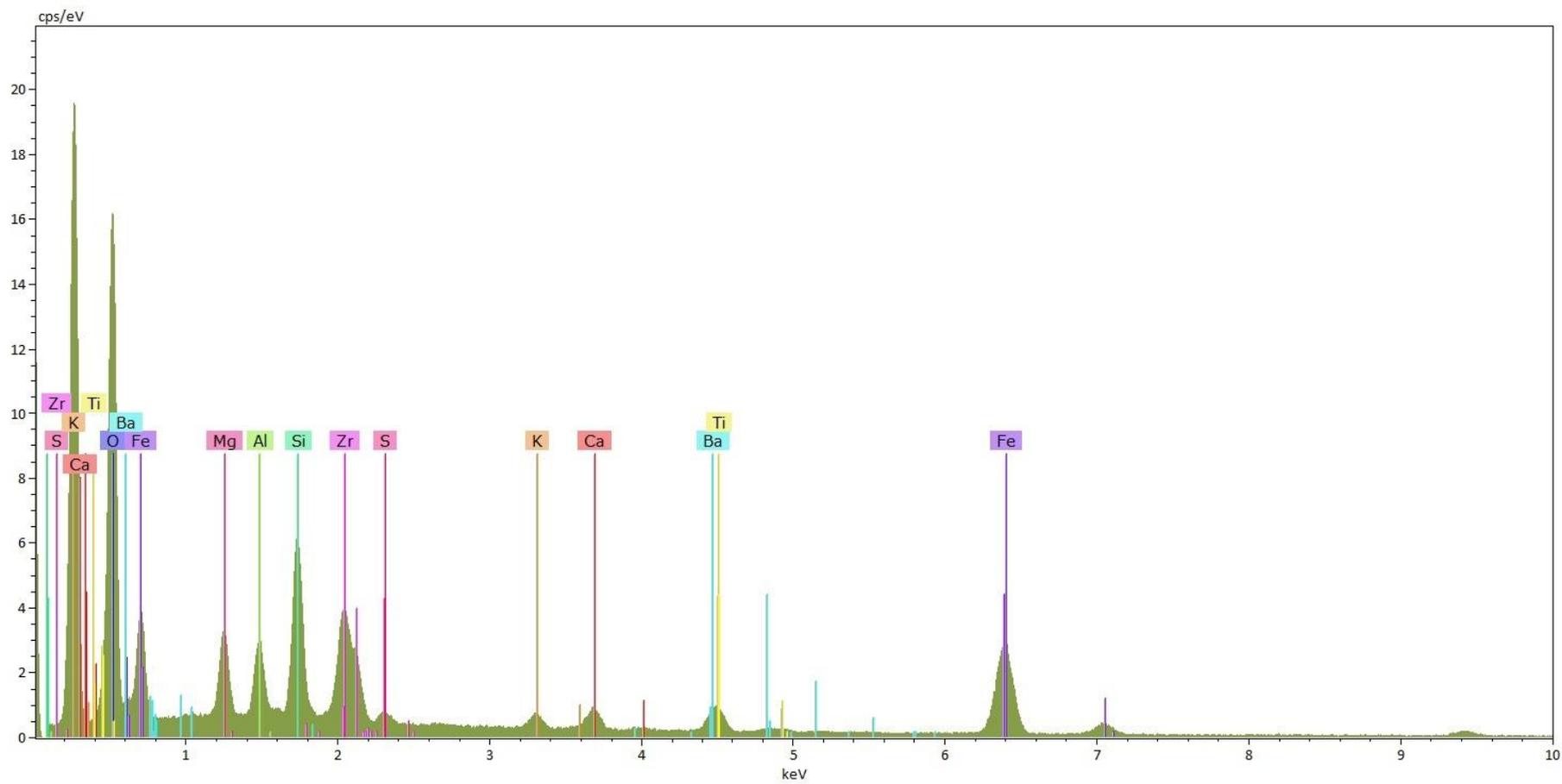
## Araxá 1B



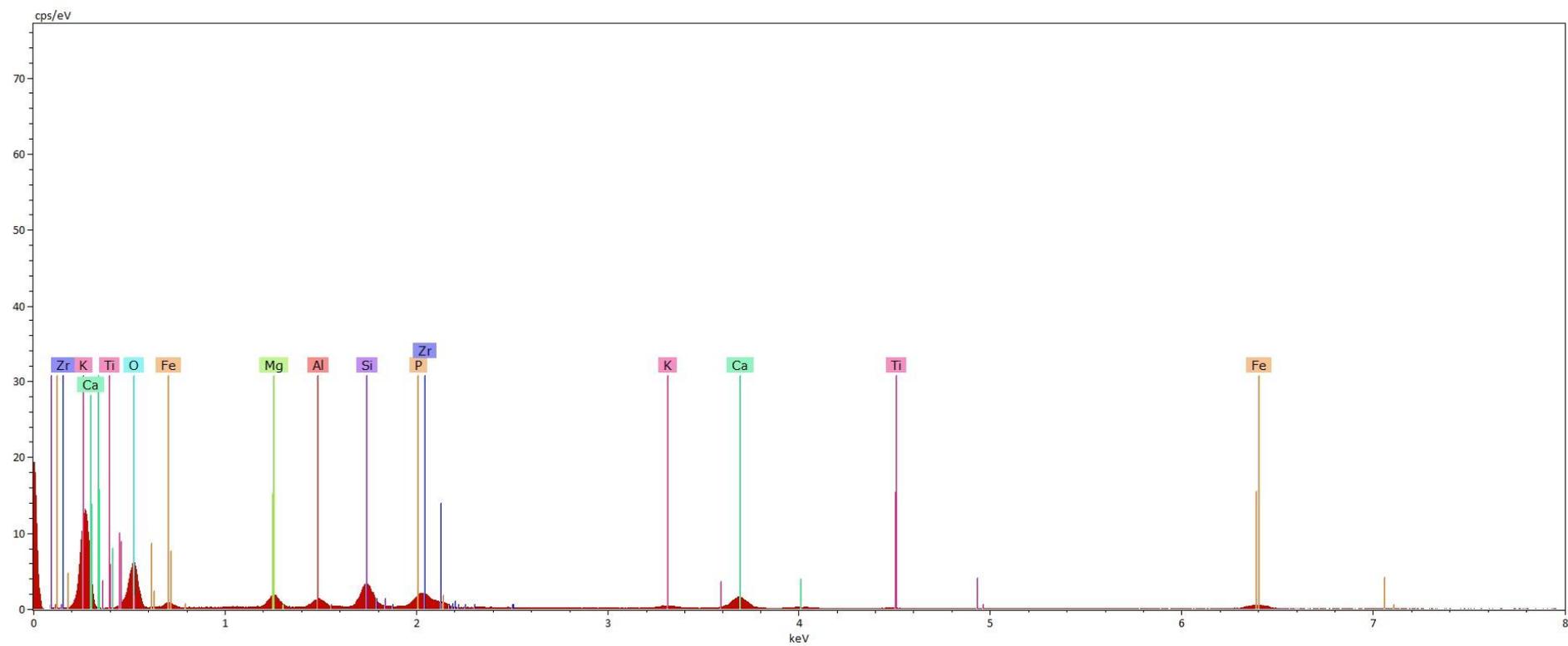
Espectro 29: Correspondente à figura 5.10



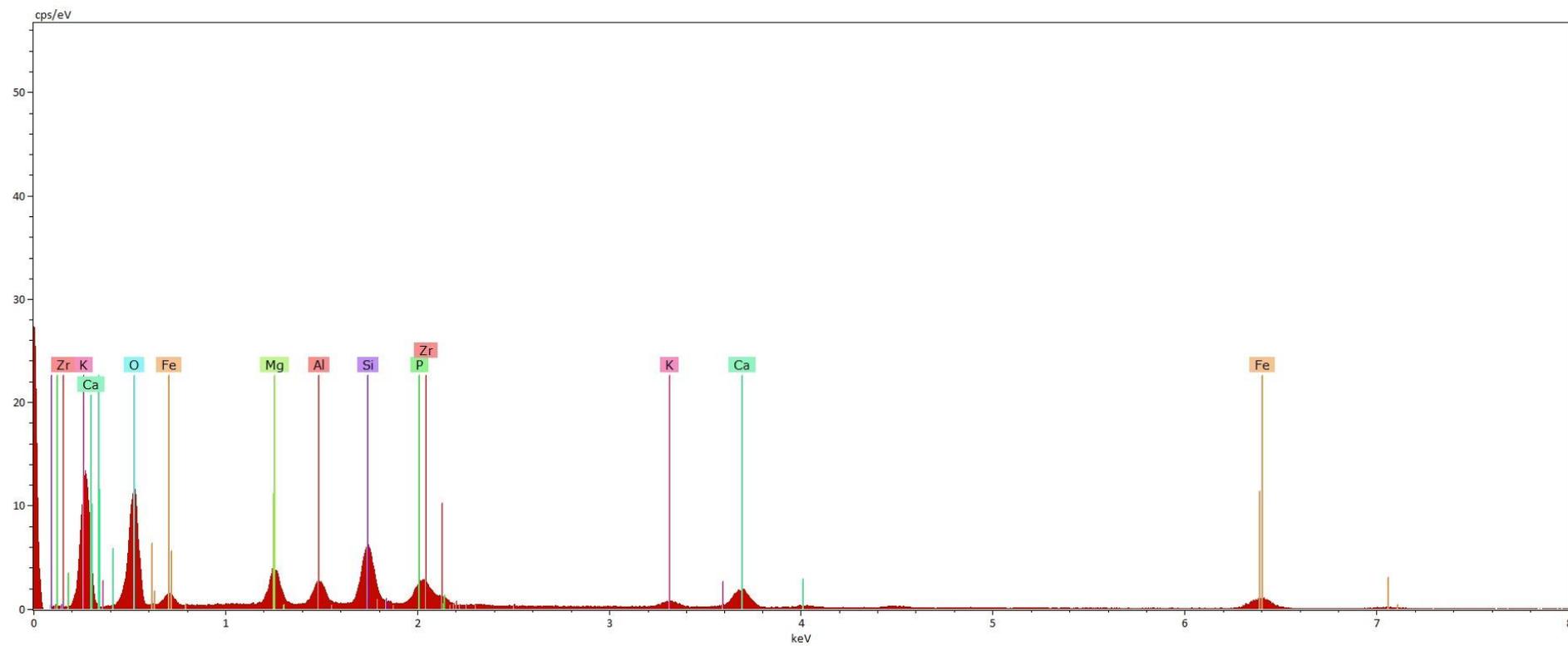
Espectro 30: Correspondente à figura 5.11, ponto 1.



Espectro 31: Correspondente à figura 5.11, ponto 2.



Espectro 32: Correspondente à figura 5.12.



Espectro 33: Correspondente à figura 5.13.