



## CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO MINÉRIO FOSFÁTICO BLENDADO COM AS TIPOLOGIAS MICÁCEA E MÁFICA DO COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE ANGICO DOS DIAS-BA

MATA, C.E.D.<sup>1</sup>, SOUSA, P.L.R.<sup>1</sup>, PEREIRA, C.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Flotação. e-mail: carlos.engenheirodeminas@gmail.com

### RESUMO

O complexo alcalino-carbonatítico de Angico dos Dias-BA apresenta mineralizações de rochas fosfáticas que atualmente são lavradas e beneficiadas para a produção de concentrado apatítico. Foram determinados as composições químicas e mineralógicas, densidade e distribuição granulométrica do minério blendado das tipologias micácea e máfica pertencentes a tal depósito, visando o planejamento de uma rota de beneficiamento a úmido. Foram realizadas análises por DRX, de imagens de elétrons retroespalhados geradas em MEV, peneiramento e difração à laser do minério ROM, britado, moído e deslamado, picnometria a gás (determinação de densidade) e fracionamento do minério por separação em líquido denso e separação magnética. As principais fases minerais identificadas no minério via DRX foram a fluoroapatita, a ganga silicática constituída principalmente por hornblenda, leucita, flogopita, vermiculita e quartzo, além de oxi-hidróxidos de ferro. As análises não detectaram a presença de carbonatos. As análises pontuais por EDS identificaram partículas de fosfatos aluminosos secundários e três diferentes minerais portadores de ETRL. A densidade do minério determinada por picnômetro a gás foi de 2,98 g/cm<sup>3</sup>. O teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do minério ROM é de 15,39%, o que implica em uma proporção de 36,45% de apatita. O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o principal contaminante do material.

**PALAVRAS-CHAVE:** Apatita, Rocha fosfática, Caracterização tecnológica, Angico dos Dias.

### ABSTRACT

The alkaline-carbonatite complex of Angico dos Dias-BA has mineralizations of phosphate rocks currently exploited and processed for the production of apatite concentrate. The chemical and mineralogical compositions, density and grain size distribution of the blended ore (micaceous and mafic typologies) from the Angico's deposit were determined, aiming the planning of a wet route for the ore beneficiation. XRD analysis and backscattered electron imaging, sieving and laser diffraction of the ROM ore, crushed, ground and deslimed ore, gas pycnometry (determination of density) and division of the ROM ore sample by dense medium separation and magnetic separation were performed in this research. The main mineral phases identified in the ore through XRD analyses were fluoroapatite, the silicate gangue mainly composed by hornblende, leucite, phlogopite, vermiculite and quartz, as well as iron oxyhydroxides. Carbonates were not detected in the ore. ESD analysis identified secondary phosphates and three LREE minerals. The ore's density is 2.98 g / cm<sup>3</sup>. The P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and apatite content is 15.39% and 36.45% respectively. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the main contaminant.

**KEYWORDS:** Apatite, Phosphate rock, Technological characterization, Angico dos Dias.

## 1. INTRODUÇÃO

As rochas fosfáticas podem ser de origem ígnea (complexos alcalino-carbonatíticos), sedimentar (fosforitos marinhos) ou de acumulação orgânica, sendo que a maior parte dos depósitos mundiais, cerca de 75%, são sedimentares, de 15 a 20% são ígneos e o restante de gênese biogênica. Entretanto, no Brasil os depósitos conhecidos de rochas fosfáticas estão associados majoritariamente a complexos alcalino-carbonatíticos (cerca de 80%), com forte presença de processos de alteração intempérica. Devido a este fato, a quase totalidade do concentrado de minério fosfático produzido no país origina-se no tratamento de materiais de gênese ígnea, apresentando diferentes graus de laterização (Biondi, 2003; Horta, 2013).

Segundo Amaral (1997), os depósitos ígneos também podem ser classificados de acordo com o grau de alteração em primários e secundários. Os primários são intrusões de rochas alcalinas ou carbonatíticas pouco alteradas (alta cristalinidade) que frequentemente ocorrem na parte inferior dos depósitos, enquanto os secundários são formados pelo intemperismo e laterização das rochas primárias, acarretando na diminuição da cristalinidade e no aumento da complexidade mineralógica. Os depósitos secundários são típicos de regiões sob condições climáticas tropicais, em que lateritas portadoras de fosfatos residuais são gradualmente desenvolvidas a partir de rochas altamente enriquecidas em carbonatos como calcita e dolomita.

No município de Campo Alegre de Lourdes-BA encontra-se o depósito fosfático do complexo carbonatítico de Angico dos Dias. Segundo Silva et al. (1988) o complexo situado no cráton São Francisco com cristalização ocorrida no Paleoproterozóico, apresenta uma associação litológica de carbonatitos, albitos e sienitos, além de piroxenitos, lamprófiros e dioritos secundários. A apatita está mineralizada em formações primárias (apatita sovito) e secundárias (alteração supergênica). Estudos realizados por Kahn *et al.* (1990) demonstraram que todas as tipologias de minérios identificadas na época são passíveis de serem concentradas via flotação.

Na pesquisa de Santos (2001) foram identificadas sete gerações de espécies de apatita em diferentes estados evolutivos, agrupados de acordo com a morfologia e associações mineralógicas em três grandes grupos: magmática primária, hidrotermal e supérgena. Vale destacar também a presença de fosfatos secundários nas litologias mais afetadas por processos intempéricos supérgenos, principalmente gorceixita (portadora de Ba), goyazita (portadora de Sr) e em menor escala a crandallita (portadora de Ca). Além disso, foram observadas diminutas inclusões de monazita nos grãos de apatita.

Santos (2001) ainda ressalta que o carbonatito alterado com preponderância de apatita residual (apatitito), apresentou características benéficas ao beneficiamento, com a presença de grãos liberados de apatita e quartzo, além de oxi-hidróxidos de ferro disseminados nas partículas de apatita e quartzo, grão mistos de caulinita, crandallita, monazita e apatita supérgena. A apatita primária, presente nas faixas granulométricas mais grossas, podem ser concentradas em etapas de separação magnética. Todavia, as partículas mais finas presentes no manto de intemperismo formam associações íntimas com os minerais de ganga, o que dificulta sua separação.

Com o intuito de se estabelecer uma rota de beneficiamento a úmido para a produção de concentrado apatítico, efetuou-se no presente estudo a caracterização tecnológica do



minério fosfático proveniente do depósito de Angico dos Dias. Foram determinadas as composições químicas e mineralógicas, densidade, distribuição granulométrica e associações mineralógicas. O minério em análise é uma mistura das tipologias denominadas como micácea e máfica.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram recebidos cerca de 500 kg de amostra de minério fosfático ROM proveniente do depósito de UMA (Unidade de Mineração de Angico dos Dias). A preparação das amostras encaminhadas para as análises consistiu em etapas de homogeneização, quarteamento, britagem, moagem, deslamagem, peneiramento e separação densitária e magnética.

Amostras de minério ROM e dos produtos dos ensaios de britagem, moagem e deslamagem foram submetidas a análise granulométrica via peneiramento a seco/úmido e difração a laser da fração passante na peneira de 38  $\mu\text{m}$ . Todos os testes foram realizados em duplicatas. As amostras foram geradas pelo quarteamento do lote no quarteador do tipo Jones nos métodos a seco e no quarteador de polpa do tipo carrossel nos métodos a úmido. As distribuições de tamanhos identificadas pela difração a laser foram convertidas em tamanhos equivalentes de peneira através do cálculo do fator de forma, visando a compatibilização estérica entre os dois métodos de medição.

A identificação das fases minerais presentes no minério foi realizada por meio da associação da técnica de difração de raios X (DRX) com análises de imagens de elétrons retroespalhados geradas em MEV (equipado com sistema de microanálise por EDS). O Difrátometro de raios X utilizado é constituído por tubo de cobre com radiação de Cu-K $\alpha$  de comprimento de onda igual a 1,5406 Å. A análise ocorreu com ângulo de varredura em arranjo 2 $\theta$ , variando de 5 a 85°, tensão operacional de 45 kV, intensidade de corrente de 40 mA e tempo de coleta igual a 14 minutos. Empregou-se o método Rietveld para refinamento estrutural através do software High Score Plus para obtenção da proporção semi-quantitativa dos minerais presentes nas amostras, utilizando banco de dados PDF-4 da ASTM.

A amostra de minério ROM (AG) foi previamente fracionado ou pré-concentrado para facilitar a identificação dos minerais e evitar a sobreposição de “picos” de radiação difratada das diferentes espécies no momento das análises. O fracionamento foi efetuado por meio de separação em líquido denso (bromofórmio - CHBr<sub>3</sub>, com densidade de 2,89 g/cm<sup>3</sup>) e separação magnética no separador magnético de bancada de alta intensidade em leito de esferas de aço carbono (campo de 0,8 T), resultando nas seguintes alíquotas: fração magnética global (FMG), fração leve fina (FLF), fração leve grossa (FLG), fração pesada fina não magnética (FPFNM) e fração pesada grossa magnética (FPGM)

A densidade real da amostra de minério ROM foi determinada pela técnica de picnometria a gás (hélio). Os valores de densidade resultam da média aritmética das medidas executadas em triplicata.

As análises químicas e granuloquímicas da amostra global de minério ROM foram determinadas pela empresa detentora dos direitos minerários do depósito de Angico dos Dias (análise quantitativa). As composições foram determinadas em termos de teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e MgO.

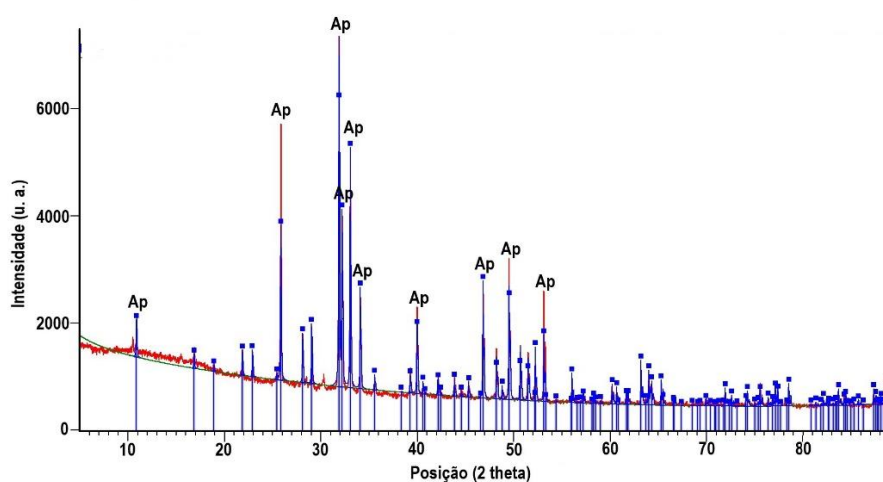
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise mineralógica

Os minerais identificados pela técnica de DRX na amostra de minério ROM (AG) e de cada fração gerada a partir de AG estão listados na tabela 1. A Fig. 1 apresenta o difratograma da amostra PPFNM, enquanto os difratogramas das demais amostras podem ser visualizados no trabalho de Mata (2019). Como esperado, a fluorapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  é a fase mineral predominante em AG. Outrossim, o mineral em questão também está presente em quase todas as frações resultantes, exceto nas frações FLF e FLG que só apresentam minerais silicáticos com densidade menor que  $2,89 \text{ g/cm}^3$ . Pode-se constatar que a maior parte dos minerais constituintes da ganga são formados por silicatos e oxi-hidróxidos de ferro, enquanto que a análise de DRX não verificou a presença de carbonatos, principais minerais responsáveis pela baixa seletividade na flotação direta da apatita com o uso de ácidos graxos devido a presença de sítios catiônicos na estrutura cristalina de ambos os minerais. A ausência de carbonatos está relacionada ao avançado grau de intemperismo do minério.

**Tabela 1. Fases minerais identificadas na AG e suas frações correspondentes via técnica de DRX.**

Frações	AG	FMG	FLF	FLG	PPFNM	FPGM
	Fluorapatita	Fluorapatita	–	–	Fluorapatita	Fluorapatita
	Quartzo	–	Quartzo	Quartzo	–	–
	Goethita	Goethita	–	–	–	Goethita
	Flogopita	Flogopita	Flogopita	Flogopita	–	–
<b>Fases minerais</b>	Hornblenda	Hornblenda	Hornblenda	Hornblenda	–	–
	Leucita	–	Leucita	Leucita	–	–
	Vermiculita	–	Vermiculita	Vermiculita	–	–
	–	Magnetita	–	–	–	Magnetita
	–	–	–	–	–	Hematita



**Figura 1 – Difratograma (em vermelho) da amostra PPFNM. Todos os picos em azul referem-se a apatita (Ap).**

Em relação ao resultado da difração da amostra FPFNM (Fig. 1), pode ser observado o par de picos característicos da apatita na posição ( $2\theta$ ) de  $32^\circ$  e  $33^\circ$ , sendo o único mineral identificado em tal fração. Portanto, esta amostra de apatita purificada foi empregada nos testes de microflotação executadas por Mata (2019).

De acordo com Luciano e Godoy (2017), o depósito de Angico dos Dias possui dois litotipos de metacarbonatitos enriquecidos em minerais micáceos, principalmente a flogopita [ $\text{KMg}_3\text{Al}(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ]. Desta forma, a maior parte da flogopita detectada nas amostras é originária do minério micáceo, um depósito de fosfato residual produzido pela alteração supergênica do metacarbonatito supracitado. Outros silicatos determinados pela DRX como quartzo e vermiculita (um silicato hidratado formado por processo de alteração hidrotermal de micas) possuem baixa afinidade química em relação aos ácidos graxos em pH levemente alcalino comparado a apatita. Este fato aponta a possibilidade de aplicação de óleos vegetais como coletores na flotação do minério de Angico, evitando a necessidade de depressores como amidos e coletores artificiais como sulfosuccinatos que são mais onerosos e tóxicos.

### 3.2 Distribuição granulométrica e granuloquímica

A Fig. 2 apresenta as curvas de distribuição granulométrica acumulada para o minério ROM, britado e moído. Pode-se observar que o minério ROM apresenta granulometria grosseira e imprópria para o processo de flotação e  $P_{80}$  de 2,2 mm, logo, para ajuste granulométrico na faixa ideal, fez-se necessário a execução de etapas de cominuição. A fração fina, menor que 0,025 mm, foi de 11,7% da massa do minério ROM, correspondendo a fração argilosa oriunda do alto grau de intemperismo do depósito. O processo geral de cominuição do minério ROM até a etapa de moagem resultou em uma razão de redução de aproximadamente 15:1, um  $P_{80}$  final de 0,148 mm e um aumento de 159% dos finos (<0,025 mm) A Fig. 3 corresponde a curva de distribuição granulométrica acumulada do material peneirado abaixo de 0,212 mm e deslamado (descarte da fração menor que 0,025 mm).

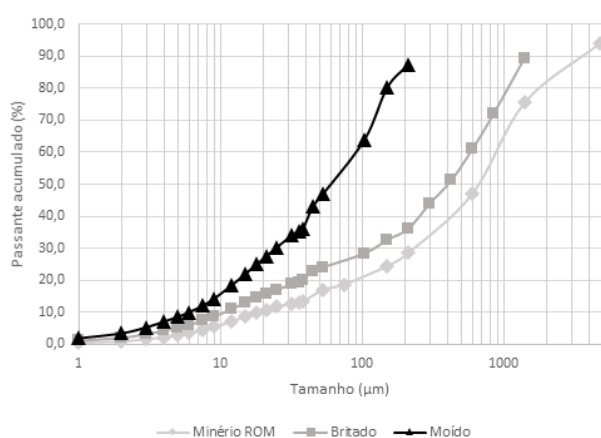


Figura 2 - Curvas de distribuição granulométrica acumulada do minério ROM, britado e moído.

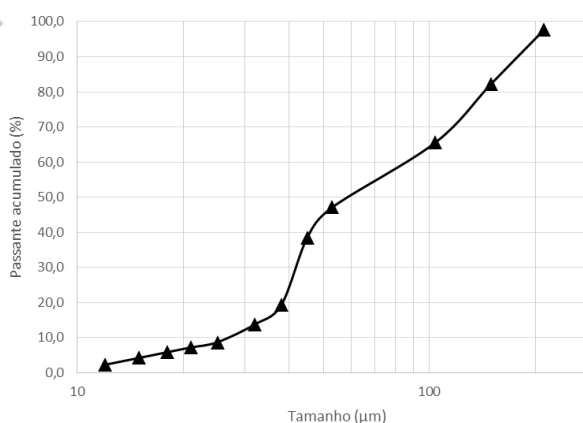
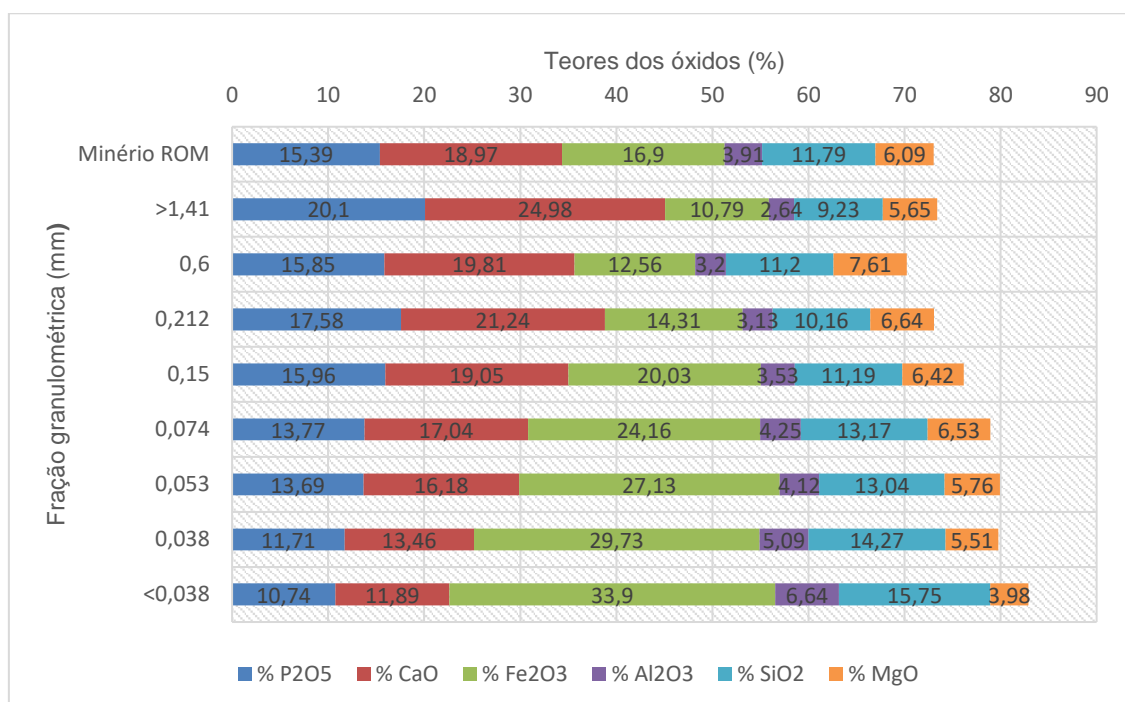


Figura 3 - Curva de distribuição granulométrica acumulada do minério peneirado e deslamado.

Em relação ao material peneirado e deslamado, 11,1% das partículas não se enquadraram na faixa granulométrica pretendida, ou seja, 2,4% do material ficou acima de 0,212 mm e 8,7% abaixo de 0,025 mm. Houve, portanto, uma redução de 71,3% dos finos após

a deslamagem. A Fig. 4 mostra os teores em termos de óxidos (% em massa) no minério e em diferentes faixas granulométricas.



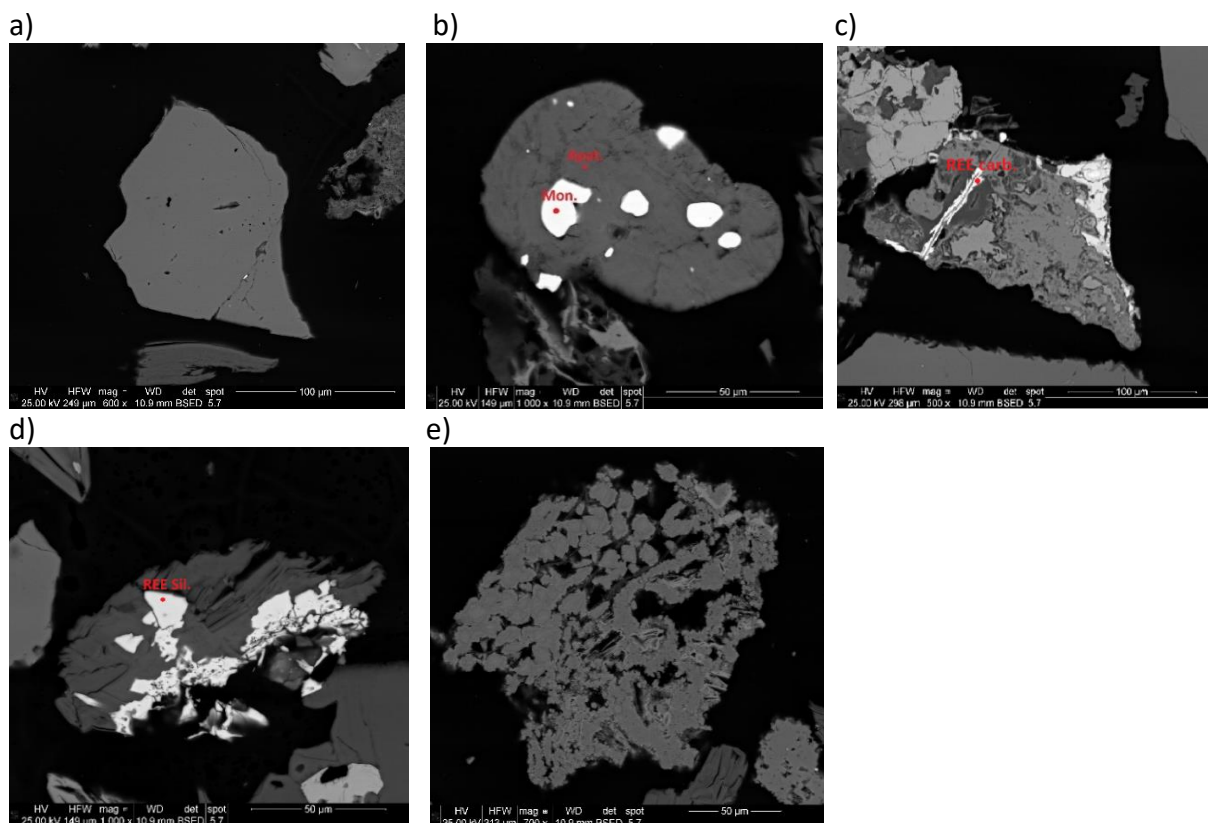
**Figura 4 - Composição granulométrica em termos de % de óxidos do minério de Angico.**

A fluoroapatita, espécie predominante do grupo das apatitas, identificada na análise de DRX é um mineral constituído em média por 42,22% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 55,60% de CaO. Em vista disso, por balanço estequiométrico, foi estimado um teor de 36,45% de fluoroapatita no minério ROM, considerando que todo fósforo é proveniente deste mineral. O teor quantificado de apatita neste minério é equiparável aos encontrados nos grandes depósitos fosfáticos de Tapira-MG e Araxá-MG e superior à Cajati-SP. Além disso, pode-se considerar que a maior parte do cátion bivalente Ca<sup>++</sup> pertence a apatita e que o restante pode ter origem em minerais como vermiculita e fosfatos secundários da série da crandallita que foram identificados nas imagens geradas em MEV.

A fração +1,41 mm é a mais rica em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, enquanto há um decréscimo do teor nas frações mais finas, ou seja, o minério apresenta uma quantidade significativa de macrocristais de apatita. Além do empobrecimento do elemento de interesse econômico nas frações mais finas, há um enriquecimento dos contaminantes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> nestas frações, ou seja, há uma presença maior de oxi-hidróxidos de ferro como magnetita e goethita, além de silicatos e argilominerais. A densidade do minério ROM determinada por picnometria a gás foi de 2,98 g/cm<sup>3</sup>, enquanto a densidade da apatita purificada (fração FPFNM) foi de 3,20 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.4 Imagens de elétrons retroespalhados

Na Fig. 5 são exibidas imagens geradas no MEV por elétrons retroespalhados de partículas minerais de apatita, monazita, carbonatos e silicatos portadores de terras-raras e um mineral pertencente a série da crandallita. Os espectros de EDS de cada fase analisada podem ser visualizados no trabalho de Mata (2019).



**Figura 5 – Imagens de elétrons retroespalhados das fases minerais: apatita (a) monazita (grãos claros) (b) carbonato de terras-raras (grãos claros) (c) silicato de terras-raras (grãos claros) (d) e série da crandallita (e).**

O espectro de EDS relacionado ao mineral em destaque na Fig. 5-a indica se tratar de uma partícula de apatita. Observa-se que a apatita apresenta pequenas frações volumétricas de minerais de ganga finamente intercrescidos, o que pode influenciar na adsorção das espécies resultantes da dissociação dos ácidos graxos na superfície da partícula e prejudicar a recuperação durante a flotação. Verifica-se também que a apatita está na forma criptocristalina, uma vez que não apresenta geometria definida do cristal. Esta característica pode estar associada ao grau acentuado de intemperismo supérgeno a que o depósito foi submetido, resultando em alterações morfológicas nos cristais de apatita. Este processo também é responsável pela geração dos fosfatos aluminosos secundários pertencentes a série da crandallita (Fig. 5-e) que também foram observados por Santos (2001). A provável hipótese é que a partícula mineral identificada na Fig. 5-e é uma solução sólida entre crandallita, goyazita, gorceixita e florencita, devido a identificação pelo espectro de EDS dos cátions de Ca, Sr, Ba e Nd em sua estrutura (TOLEDO, 1999).

Foram identificadas três fases minerais portadoras de elementos terra-raras leves (ETRL), com destaque a monazita intercrescida a uma matriz provavelmente apatítica (Fig. 5-b), além de um carbonato e um silicato de ETRL. Tal descoberta aponta a necessidade de uma investigação mais profunda para se atestar a potencialidade de aproveitamento econômico futuro dos ETRL presentes no depósito como um subproduto do processamento do minério apatítico.

#### 4. CONCLUSÕES

O minério fosfático blendado com as tipologias máfica e micácea da jazida de Angico dos Dias possui como característica marcante a ganga predominantemente silicática, além da presença de óxi-hidróxidos de ferro. A ausência de carbonatos está relacionada aos processos intempéricos que resultaram na degradação desses minerais e consequente enriquecimento em silicatos e óxidos. Este fato favorece o processo de flotação, uma vez que a seletividade entre a apatita e os carbonatos é crítica perante os ácidos graxos tradicionalmente empregados como coletores. Os processos de alteração supergênica também foram responsáveis pela formação dos fosfatos aluminosos secundários. Vale ressaltar pela análise de EDS a identificação de três minerais portadores de terras-raras, o que pode potencializar o aproveitamento econômico do depósito futuramente com o aprofundamento das pesquisas. O alto teor de  $P_2O_5$  (15,39%) no minério e os baixos teores de  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  e  $MgO$  são indicativos da viabilidade técnica de etapas de flotação para a produção de concentrado apatítico. O teor considerável de  $Fe_2O_3$  pode ser amenizado com a implementação de processos de separação magnética de baixo e alto campo para retirada dos óxi-hidróxidos de ferro.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a elaboração desta pesquisa. E adicionalmente, ao Laboratório de Microscopia ótica do DEMIN/UFOP, ao Centro de Microscopia da UFMG e a empresa Galvani.

#### 6. REFERÊNCIAS

- Amaral, A. J. R. Geologia do fosfato. In: Schobbenhaus, C. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: DNPM/CPRM, 1997. V. 4C, p. 3-16.
- Biondi, J. C. Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros. São Paulo: Oficina de Textos, 2003. Cap. 2, p 31-98.
- Kahn, H.; Cassola, M. S.; Oba, C. A. I.; Liberal, G. S. E.; Riffel, B. F. Caracterização tecnológica do minério residual de fosfato de Angico dos Dias, BA. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Proceedings do Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia; 1990; Salvador, Brasil. (ABM; vol. 1). P. 196-211.
- Luciano, R. L.; Godoy, A. M. Petrography of the rocks of the metacarbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia/Piauí landmark, Brazil. UNESP, Geociências, 2017. V. 36, n. 4, p. 655 - 671.
- Mata, C. E. D. Desempenho de ácidos graxos na flotação seletiva de apatita proveniente do minério fosfático de Angico dos Dias-BA. [Dissertação de Mestrado]. Escola de Minas, DEMIN/UFOP, Ouro Preto; 2019
- Santos, C. N. Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias (BA). [Dissertação de Mestrado]. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP); 2001.
- Silva, A. B.; Liberal, G. S.; Grossi-sad, J. H.; Issa Filho, A.; Rodrigues, C. S.; Rifel, B. F. Geologia e Petrologia do Complexo Angico dos Dias (Bahia, Brasil), uma associação carbonatítica pré-cambriana. Geochimica Brasiliensis; 1998; 2(1); p. 81-108.
- Toledo, M. C. M. Os fosfatos aluminosos da série da crandallita – uma revisão. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 1999; 20(1/2). p. 49-63.