



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Ernesto Adler Licursi

**Caracterização mineralógica de caulins provenientes de pegmatitos
das regiões de Porciúncula – RJ e Patrocínio do Muriaé – MG
visando a identificação de halloysita**

Rio de Janeiro

2022

Ernesto Adler Licursi

Caracterização mineralógica de caulins provenientes de pegmatitos das regiões de Porciúncula – RJ e Patrocínio do Muriaé – MG visando identificação de halloysita

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: controle tectônico de depósitos minerais e sua inserção no contexto geológico.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco José da Silva

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

L711 Licursi, Ernesto Adler.
Caracterização mineralógica de Caulins provenientes de Pegmatitos das regiões de porciúncula – RJ e Patrocínio do Muriaé – MG visando a identificação de Halloysita / Ernesto Adler Licursi. – 2022.
89 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Bertolino.
Coorientador: Francisco José da Silva
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Geologia estratigráfica – Porciúncula (RJ) – Teses. 2. Geologia estratigráfica – Muriaé (MG) – Teses. 3. Minerais identificação – Halloysita – Brasil, Sudeste – Teses. 4. Pesquisa mineralógica – Caulim – Teses. 5. Química mineralógica – Teses. I. Bertolino, Luiz Carlos. II. Silva, Francisco José da . III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. IV. Faculdade de Geologia. Título.

CDU 551.243(815.3)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7:5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Ernesto Adler Licursi

Caracterização mineralógica de caulins provenientes de pegmatitos das regiões de Porciúncula – RJ e Patrocínio do Muriaé – MG visando a identificação de halloysita

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: controle tectônico de depósitos minerais e sua inserção no contexto geológico.

Aprovada em 24 de maio de 2022.

Orientador: Prof. Dr Luiz Carlos Bertolino

Faculdade de Geologia – UERJ

Coorientador: Prof. Dr. Francisco José da Silva

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Salomão

Faculdade de Geologia – UERJ

Prof. Dr. Werlem Holanda dos Santos

Faculdade de Geologia – UERJ

Prof. Dr. Júlio Cezar Mendes

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2022

AGRADECIMENTOS

A maior parte deste trabalho foi feito durante a pandemia de COVID-19. Por isso, em primeiro lugar, sou grato à possibilidade de viver.

À minha mãe, Vânia Feitosa Adler, por todos os esforços feitos por mim ao longo não só desse período, mas de toda minha vida. Sou e sempre serei eternamente grato por absolutamente tudo. Também agradeço ao meu pai, Ernesto Pedrina Licursi. Sem eles, nada seria possível. Agradeço também a minha namorada, Marcele Knauer, por estar comigo nessa caminhada.

Ao professor e orientador Luiz Carlos Bertolino, que me aceitou como orientando e se mostrou sempre solícito do início ao fim desse processo. Sou grato desde o primeiro contato no cetem onde me apresentou o tema dessa pesquisa até as últimas correções da dissertação. Também ao professor e orientador Francisco José da Silva pela orientação, amizade e incentivo. Foram contribuições imprescindíveis, como o auxílio na saída de campo com recursos escassos até as correções e sugestões no texto da dissertação. Sou muitíssimo grato aos dois.

À oportunidade de ter usufruído da estrutura do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM e conhecido trabalhadores que foram importantíssimos para a realização desse trabalho, com destaque para o Gilvan (Tio), Cláudio (Cacau) e Josimar.

Ao programa de Pós-graduação em Geociências da UERJ, pela oportunidade. Gostaria de agradecer a secretária Marianni, sempre muito eficiente, organizada e disposta a ajudar.

Aos colegas que fiz no CETEM: Victor Campos, Vitor Menezes, Victor Shwenck, Jéssica Tiné e Mariana Lemos que além da amizade, contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento dessa dissertação. Além dos colegas do CETEM, também a Jailane Gomes, colega da UFRuralRJ, pelas trocas de experiências ao longo desse período.

Por fim, agradeço à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pelo auxílio financeiro.

RESUMO

LICURSI, Ernesto Adler. *Caracterização Mineralógica de Caulins Provenientes de Pegmatitos das Regiões de Porciúncula – RJ e Patrocínio do Muriaé – MG Visando a Identificação de Halloysita*. 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

O caulim é um importante mineral industrial e um indicador geológico. O termo caulim se refere ao grupo do filossilicato caulinita o qual compreende a própria caulinita, a halloysita, dickita e nacrita. A halloysita é um politipo da caulinita, possuindo uma molécula a mais de água em sua estrutura e se diferencia principalmente pelo seu formato tubular, o que confere ao mineral maior área superficial de contato, resultando em aplicações industriais mais nobres. Devido a morfologia, o mineral vem sendo estudado para aplicações nos setores de nanotecnologias principalmente no de fármacos e fertilizantes, como carreador de princípios ativos. Os depósitos de halloysita podem ser classificados como primários, quando provenientes da alteração *in situ* de silicatos, ou como secundários quando originados por processos sedimentares. Pesquisas recentes relatam ocorrências do mineral na região sul e sudeste do Brasil, associadas à depósitos primários. O estudo tem como objetivo a caracterização mineralógica visando a identificação do mineral halloysita. Para tal, foram coletadas 4 amostras de caulim de 4 pegmatitos nos municípios de Porciúncula – RJ e Muriaé – MG. As amostras de caulim foram caracterizadas através de difratogramas de raios X (DRX) das frações bruta, magnética, não magnética e argila dos 4 pegmatitos. Foram geradas imagens pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) visando diferenciar a caulinita da halloysita. Análises químicas foram realizadas visando obter o percentual de óxidos nas amostras estudadas. A análise de densidade e índice de alvura auxiliaram o processo de caracterização mineralógica das amostras estudadas. O DRX indica a presença do argilomineral estudado juntamente com caulinita, quartzo, muscovita, K-feldspato, goethita e gibbsita. Vizualizou-se nas imagens geradas por MEV tanto a caulinita em formato de *booklet* quanto a halloysita tubular. As análises químicas por fluorescência de raios X indicaram a predominância de óxidos de silício, ferro e potássio nas amostras. Com esses resultados, Rio de Janeiro e Minas Gerais são estados que podem conter depósitos de halloysita.

Palavras-chave: Caulim. Halloysita. Pegmatito. Porciúncula. Patrocínio do Muriae.

ABSTRACT

LICURSI, Ernesto Adler. *Mineralogical Characterization of Kaolins from Pegmatites of the Porciúncula – RJ and Patrocínio do Muriaé – MG Regions Aiming at the Identification of Halloysite*. 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Kaolin is an important industrial mineral and a geological indicator. The term kaolin refers to the kaolinite phyllosilicate group which comprises kaolinite itself, halloysite, dickite and nacrite. Halloysite is a polytype of kaolinite, having one more molecule of water in its structure and is distinguished mainly by its tubular shape, which gives the mineral a bigger surface area of contact, resulting in noble industrial applications. Due the morphology, the mineral has been studied for applications in the nanotechnology sectors, mainly in pharmaceuticals and fertilizers, as a carrier of active principles. Halloysite deposits can be classified as primary, when originated from the *in situ* alteration of silicates, or as secondary when originated from sedimentary processes. Recent researches report occurrences of the mineral in the south and southeast of Brazil, associated with primary deposits. The purpose of the study is to characterize their mineralogy aiming to identify the halloysite mineral. In order to achieve this objective, 4 samples of kaolin from 4 pegmatites were collected in the cities of Porciúncula - RJ and Muriaé - MG. The kaolin samples were characterized through X-ray diffractograms (XRD) of the raw, magnetic, non-magnetic and clay fractions of the 4 pegmatites. Images were generated by scanning electron microscope (SEM) in order to differentiate kaolinite from halloysite. Chemical analyzes were carried out aiming obtain the percentage of oxides in the studied samples. The analysis of density and whiteness index helped the mineralogical characterization process of the studied samples. XRD generated diffractograms that showed signs of the clay mineral studied together with kaolinite, quartz, muscovite, K-feldspar, goethite and gibbsite. The images generated by SEM shows kaolinite forming booklets and tubular halloysite. Chemical analyzes by X-ray fluorescence indicated the predominance of oxides of silicon, iron and potassium in the samples. With there results, Rio de Janeiro and Minas Gerais are studied states that can be targets for halloysite deposits.

Keywords: Kaolin. Halloysite. Pegmatite. Porciúncula. Patrocínio do Muriaé.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mapa de localização com as vias de acesso.....	17
Figura 2 -	Esquema representativo da organização dos argilominerais com alumínio no centro.....	18
Figura 3 -	Esquema representativo da organização dos argilominerais com alumínio no centro.....	19
Figura 4 -	Representação morfológica de caulinita e halloysita tubular.....	21
Figura 5 -	Diagrama esquemático estrutural da halloysita hidratada.....	22
Figura 6 -	Amostra regular de halloysita no MEV.....	22
Figura 7 -	Esquema cristalográfico e de estrutura atômica da halloysita.....	23
Figura 8 -	Parâmetros para o cálculo do índice de cristalinidade da caulinita.....	25
Figura 9 -	Compilação das ocorrências e depósitos de halloysita nas regiões Sudeste e Sul do Brasil.....	28
Figura 10-	Mapa tectônico do setor central da Faixa Ribeira e do setor meridional da Faixa Brasília.....	31
Figura 11-	Mapa litoestratigráfico da região de Porciúncula mostrando a localização dos pegmatitos amostrados.....	34
Figura 12 -	Mapa litoestratigráfico da região de Patrocínio do Muriaé mostrando a localização dos pegmatitos estudados.....	35
Figura 13 -	Fluxograma de preparação de amostras.....	37
Figura 14 -	Etapas do tratamento de amostras.....	40
Figura 15 -	Etapas do tratamento de amostras.....	41
Figura 16 -	Fotografia do rejeito do Pegmatito 1 onde foi feita a amostragem	45
Figura 17 -	Imagens do Pegmatito 2 onde foi feita a amostragem.....	46
Figura 18 -	Imagens do Pegmatito 3 onde foi feita a amostragem.....	47
Figura 19 -	Imagens do rejeito do Pegmatito 4 onde foi feita a amostragem.	49
Figura 20 -	Fotografia dos grãos do Pegmatito 1.....	50
Figura 21 -	Fotografia dos grãos do Pegmatito 2.....	51
Figura 22 -	Fotografia dos grãos do Pegmatito 3.....	51
Figura 23 -	Fotografia dos grãos do Pegmatito 4.....	52

Figura 24 - Distribuição granulométria das amostras referentes ao Pegmatito 1.....	54
Figura 25 - Distribuição granulométria das amostras referentes ao Pegmatito 2.....	54
Figura 26 - Distribuição granulométria das amostras referentes ao Pegmatito 3.....	55
Figura 27 - Distribuição granulométria das amostras referentes ao Pegmatito 4.....	55
Figura 28 - Gráfico da análise granulométrica referente a fração magnética dos pegmatitos estudados.....	56
Figura 29 - Difratoograma de Raios X para as amostras do Pegmatito 1.....	57
Figura 30 - Difratoograma de Raios X para as amostras do Pegmatito 2.....	58
Figura 31 - Difratoograma de Raios X para as amostras do Pegmatito 3.....	58
Figura 32 - Difratoograma de Raios X para as amostras do Pegmatito 4.....	59
Figura 33 - Parâmetros para o cálculo do índice de cristalinidade da caulinita para cada pegmatito estudado.....	60
Figura 34 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração bruta das amostras do Pegmatito 1.....	62
Figura 35 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 1.....	63
Figura 36 - Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 1 com o alvo em amarelo para análise de EDS.....	64
Figura 37 - Gráfico EDS referente à amostra do Pegmatito 1.....	64
Figura 38 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração bruta do Pegmatito 2.....	65
Figura 39 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 2.....	66
Figura 40 - Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração <44 μm do Pegmatito 2 com o alvo para análise de EDS.....	67
Figura 41 - Gráfico EDS referente à amostra do Pegmatito 2.....	67
Figura 42 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da	68

	fração bruta do Pegmatito 3.....	
Figura 43 -	Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração <44 µm do Pegmatito 3.....	69
Figura 44 -	Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura das fração <44 µm do Pegmatito 3 com o alvo para análise de EDS..	70
Figura 45 -	Gráfico EDS referente à amostra do Pegmatito 3.....	70
Figura 46 -	Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração bruta do Pegmatito 4.....	72
Figura 47 -	Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 µm do Pegmatito 4.....	73
Figura 48 -	Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura das fração <44 µm do Pegmatito 4 com alvo para análise de EDS.....	74
Figura 49 -	Gráfico de EDS referente à amostra do Pegmatito 4.....	74
Figura 50 -	Gráfico das análises de densidade referente às frações dos pegmatitos estudados.....	75
Figura 51 -	Gráfico comparativo entre os índices de alvura (% ISO).....	76
Figura 52 -	Gráfico das análises químicas por fluorescência de raios X dos Pegmatitos 1 e 3.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Dados de localização, em UTM, das 4 amostras coletadas em Campo.....	37
Tabela 2 –	Valores das massas retidas das alíquotas representativas de cada pegmatito.....	53
Tabela 3 –	Comparativo entre os índices de cristalinidade de Hinckley para a caulinita dos pegmatitos estudados.....	60
Tabela 4 –	Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 1 pelo EDS	64
Tabela 5 –	Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 2 pelo EDS	67
Tabela 6 –	Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 3 pelo EDS	71
Tabela 7 –	Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 4 pelo EDS	75
Tabela 8 –	Dados de análises químicas por FRX das amostras referentes aos Pegmatitos 1 e 3 em diferentes frações granulométricas...	78
Tabela 9 –	Tabela comparativa entre os resultados obtidos nos trabalhos de Tolentino (2019), Salgado-Campos (2020) e Licursi (2022).	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BR	Brasil
BSE	<i>Backscattered electron image</i>
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CODEMIG	Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais
CSF	Cráton São Francisco
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DRM	Departamento de Recursos Minerais
DRX	Difratometria de raios X
E	Leste
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EPSG	<i>European Petroleum Survey Group</i>
SE	<i>Secondary Electron Images</i>
FB	Faixa Ribeira
FRX	Fluorescência de raios X
GPS	<i>Global Positioning System</i>
HNT	Halloysite nanotubes
IBGE	Instituto brasileiro de geografia e estatística
IH	Índice de Hinckley
ISO %	Internatíonal Organizatió for Standatization - Índice de alvura
Ma	Milhões de anos
Mag	Magnética
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MG	Minas Gerais
N	Norte
NE	Nordeste
NW	Noroeste
R.	Rua
RJ	Rio de Janeiro
SE	Sudeste
SCT	Setor de Caracterização Tecnológico
SIRGAS	Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas

TCF	Terreno Cabo Frio
TOC	Terreno Ocidental
TOR	Terreno Oriental
U.a.	Unidade arbitrária
UTM	Universal Transversa de Mercator
WGS 84	<i>World Geodetic System</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial Hidrogeniônico
km	Quilômetro
%	Porcentagem
Å	Ângstron ($1 \times 10^{-10} \text{m}$)
°C	Graus Célcus
θ	Teta
Ga	Giga anos
kg	Quilogramas
mm	Milímetros
μm	Micrômetros
G	Gauss
g	Gramas
kV	Quilovolt
mA	Miliampére
cm	Centímetros
g/cm^3	Grama por centímetro cúbico

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	OBJETIVOS	16
1.1	Objetivo geral	16
1.2	Objetivos específicos	16
2	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E VIA DE ACESSO	17
3	REVISAO SOBRE CAULIM E HALLOYSITA	18
3.1	Caulim	18
3.2	Halloysita	20
3.3	Índice de cristalinidade	24
3.4	Principais ocorrências de halloysita no mundo	25
3.5	Ocorrências de halloysita no Brasil	26
4	CONTEXTO GEOLÓGICO E REGIONAL	29
4.1	Faixa Ribeiro	29
4.2	Terreno ocidental	31
4.3	Contexto litoestratigráfico	32
5	GEOLOGIA LOCAL	34
5.1	Área de Porciúncula	34
5.2	Área de Patrocínio do Muriaé	35
6	MATERIAIS E MÉTODOS	36
6.1	Etapa de campo e coleta de amostras	36
6.2	Preparação de amostras	37
6.2.1	<u>Cominuição, homogeneização e quarteamento</u>	38
6.2.2	<u>Separação magnética</u>	38
6.2.3	<u>Desagregação, homogeneização e separação em alíquotas menores</u>	39
6.3	Caracterização mineralógica	41
6.3.1	<u>Difratometria de raios X</u>	41
6.3.2	<u>Microscópio eletrônico de varredura</u>	42
6.3.3	<u>Análise de densidade por picnometria a gás Hélio</u>	42
6.3.4	<u>Fluorescência de raios X</u>	42
6.3.5	<u>Índice de Alvura</u>	43

7	RESULTADOS	44
7.1	Descrição dos pegmatitos	44
7.1.1	Pegmatito 1	44
7.1.2	Pegmatito 2	45
7.1.3	Pegmatito 3	46
7.1.4	Pegmatito 4	48
7.2	Análise em microscópio estereoscópio binocular	49
7.3	Classificação granulométrica	52
7.4	Separação magnética	56
7.5	Difratometria de raios X	57
7.6	Índice de cristalinidade de Hinckley	59
7.7	Microscopia eletrônica de varredura	61
7.8	Análise de densidade por picnometria a gás Hélio	75
7.9	<u>Índice de alvura</u>	76
7.10	<u>Fluorescência de raios X</u>	76
8	DISCUSSÕES	79
9	CONCLUSÕES	83
	RECOMENDAÇÕES	84
	REFERÊNCIAS	85

INTRODUÇÃO

O caulim é importante por ser um dos mais versáteis minerais industriais, sendo estável em uma faixa de pH relativamente alta (4-9), possuir um bom poder de cobertura quando utilizado como pigmento, ser leve e não abrasivo e possuir baixa condutividade de calor e eletricidade (PRASAD *et al.*, 1991). No seu significado mineralógico, o termo caulim se refere ao grupo do filossilicato caulinita o qual compreende a própria caulinita, a halloysita, dickita e nacrita (MURRAY e KELLER, 1993).

A halloysita é um polítipo da caulinita, possuindo uma molécula a mais de água em sua estrutura e se diferencia principalmente pelo seu formato prismático/tubular, o que confere ao mineral maior área superficial de contato, resultando em aplicações industriais mais nobres, principalmente nos segmentos de fármacos e agricultura (JOUSSEIN *et al.*, 2005).

A halloysita é pouco estudada no Brasil e sua demanda tende a aumentar devido a suas propriedades físico-químicas que permitem variadas aplicações na indústria. Por isso, o estudo de seus recursos e depósitos, locais de ocorrência e compreensão de sua formação é de grande importância para o cenário brasileiro dos argilominerais.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

O estudo tem como objetivo principal a caracterização mineralógica de caulins halloysítico provenientes de pegmatitos dos municípios de Porciúncula – RJ e Patrocínio do Muriaé – MG.

1.2 Objetivos Específicos

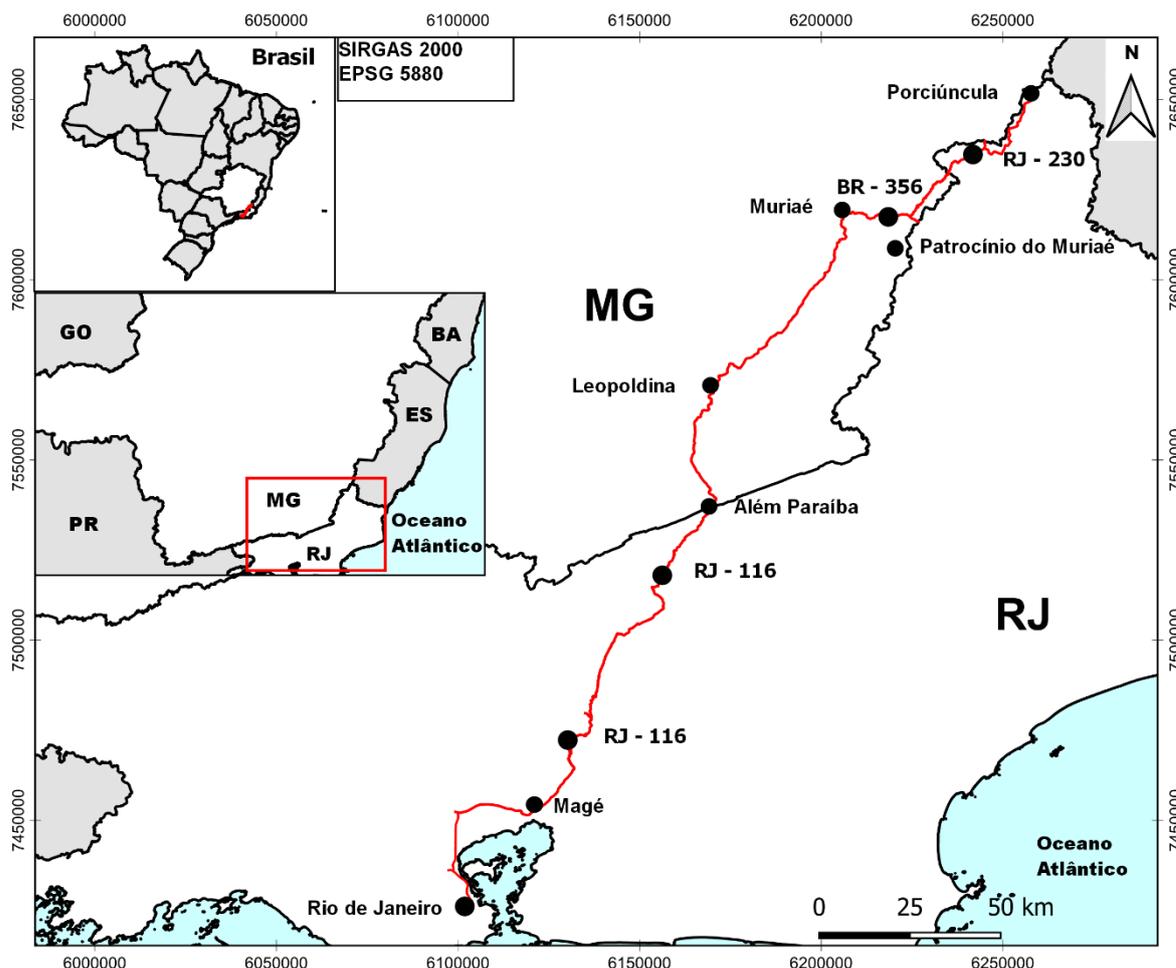
O estudo tem como objetivos específicos o reconhecimento de corpos pegmatíticos com ocorrência de caulim, descrição desses pegmatitos e a determinação qualitativa da mineralogia das frações brutas e tratadas das amostras de caulim coletadas durante os trabalhos de campo.

2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E VIA DE ACESSO

O acesso à área (Figura 1), a partir da cidade do Rio de Janeiro, é feito pela BR – 101, no município de Duque de Caxias, onde entra-se na BR – 040 e percorre-se aproximadamente 18 km em direção a BR - 493. Ao entrar na BR – 493, 10 km são percorridos até a cidade de Magé – RJ, onde acessa-se a BR – 116 até o município de Muriaé - MG. Em Muriaé, segue-se pela BR - 356 por aproximadamente 21 km, até a entrada para a cidade de Eugenópolis, pela RJ – 230. Seguindo pela RJ – 230 por aproximadamente 28 km, após as cidades de Eugenópolis e Antônio Prado de Minas, chega-se a cidade de Porciúncula.

De Porciúncula - RJ até Patrocínio do Muriaé - MG, segue-se no sentido Sul pela RJ – 230 até sair da cidade de Eugenópolis. O próximo município é o de Patrocínio do Muriaé – MG. Este trajeto tem cerca de 32 km aproximadamente.

Figura 1 - Mapa de localização com as vias de acesso.



Fonte: Base cartográfica IBGE, 2019.

3 REVISÃO SOBRE CAULIM E HALLOYSITA

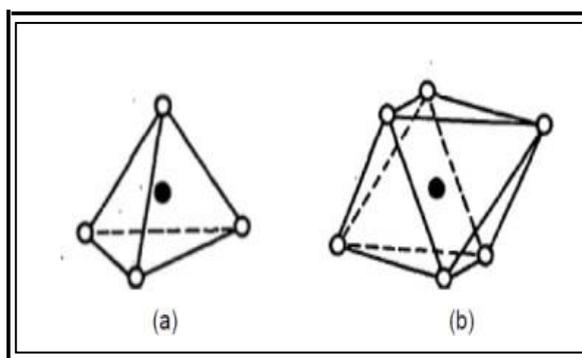
3.1 Caulim

O caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (GRIM, 1958). O seu uso inclui a cobertura e o preenchimento das superfícies de papel, cerâmicas, pinturas, borrachas, fibras de vidro e catalisador de craqueamento, entre outros (MURRAY, 1991).

O argilomineral mais conhecido é a caulinita, que possui fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e a composição química teórica de SiO_2 , 46,54 %; Al_2O_3 , 39,50 %; e H_2O , 13,96 % com pequenas variações (MURRAY, 2007).

A estrutura atômica dos argilominerais é composta por duas unidades básicas: uma camada tetraédrica (Figura 2a) e outra camada octaédrica (Figura 2b). A camada octaédrica consiste num arranjo das hidroxilas e oxigênio que estão ligados ao alumínio, ferro e magnésio formando um octaedro (Figura 3a). A segunda unidade atômica apresenta a um átomo de silício ligado a quatro moléculas de oxigênio de forma equidistante, formando assim, um tetraedro, como o do esquema da (Figura 3b). Essas unidades, após a ligação química, se conectam em camadas ou placas de octaedros ou de tetraedros (MURRAY, 2007).

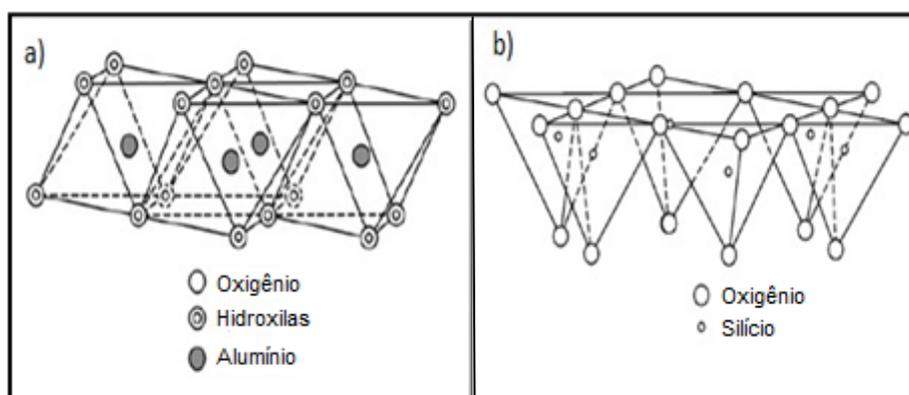
Figura 2 - Esquema representativo de tetraedro e octaedro de silica.



Legenda: a) Tetraedro de oxigênio nas bordas e silício no centro; b) Octaedro de oxigênio nas bordas e alumínio no centro.

Fonte: Holtzman, 1959.

Figura 3 - Esquema representativo da organização dos argilominerais com alumínio no centro.

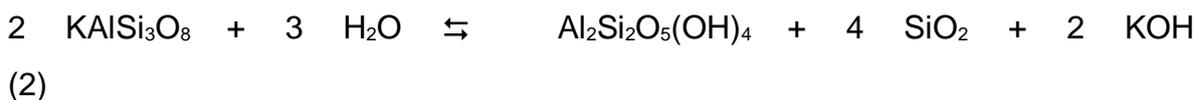
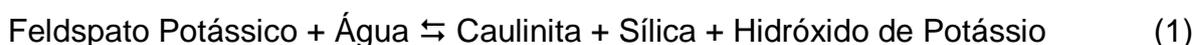


Legenda: a) Esquema para organização mineralógica da camada octaédrica dos argilominerais com alumínio. b) Esquema para organização mineralógica da camada octaédrica dos argilominerais.

Fonte: Murray, 2007.

Os ambientes geológicos dos caulins foram divididos nos seguintes grupos: caulins sedimentares, caulins derivados de pegmatitos, caulins derivados de rochas graníticas, caulins derivados de rochas vulcânicas e caulim derivado de anortosito (SOUZA SANTOS *et al.*, 1998).

Os caulins ocorrem na forma de depósitos residuais e hidrotermais (denominados primários) e sedimentares (denominados secundários). Segundo Bristow (1987), caulins do tipo intemperizados (residuais) ocorrem em regiões quentes e úmidas por alteração das rochas cristalinas (granitos, riolitos e pegmatitos), onde as condições físico-químicas favorecem a decomposição dos feldspatos. O que ocorre é a hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido da remoção de álcalis, segundo a reação:



Os do tipo hidrotermal são formados pela alteração da rocha a partir da circulação de fluidos quentes, oriundos do interior da crosta. Já os do tipo solfatara formam caulins pela alteração de rochas a partir da ação de emanações vulcânicas ácidas, compostas por vapores de água ricos em enxofre (MURRAY e

KELLER, 1993).

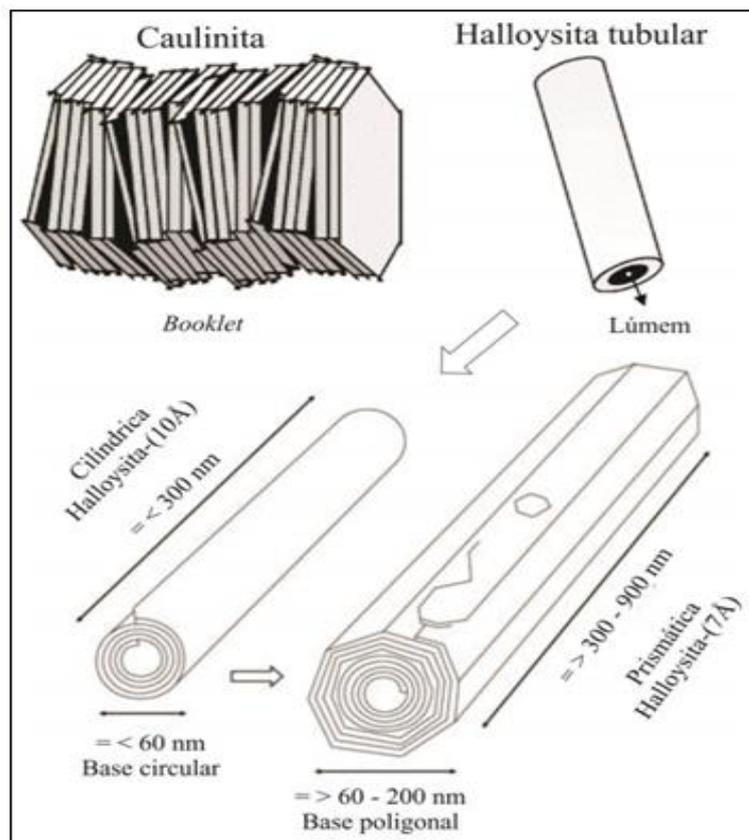
Caulins secundários são formados por processos sedimentares. São erodidos, transportados e depositados em camadas ou lentes associadas com outras rochas sedimentares. Os maiores depósitos de caulins secundários foram formados por deposição de caulinita, a qual se formou em outro lugar. Alguns depósitos secundários foram formados a partir de sedimentos arcóseos os quais foram alterados após a sua deposição, primariamente por água subterrânea. A ocorrência de caulins primários é mais comum do que caulins secundários, uma vez que são necessárias condições geológicas bastante especiais para a deposição e preservação dos caulins secundários (MURRAY e KELLER, 1993).

3.2 Halloysita

A halloysita e a metahalloysita são variedades polimorfas da caulinita. A principal diferença entre halloysita/metahalloysita e os outros polimorfos de caulinita é a sua morfologia distinta (Figura 4), que é predominantemente tubular, mas também ocorre como esférica, placóide ou irregular (JOUSSEIN *et al.*, 2005), enquanto que a caulinita se apresenta de forma placoide hexagonal ou pseudo-hexagonal (MURRAY, 2000). A forma tubular da halloysita deve-se a presença de moléculas de água intercaladas repetidamente a cada duas lamelas (LEVIS e DEASY, 2002).

As halloysitas se formam em uma ampla variedade de ambientes geológicos, incluindo rochas intemperizadas plutônicas (tais como granito, gabro, dolerito), vulcânicas ou depósitos submetidos a hidrotermalismo, perfis lateríticos e também outras rochas ou depósitos sujeitos a intemperismo. A halloysita é uma fase metaestável do caulim, a qual possui menor energia de ativação da nucleação do que a necessária para a cristalização da caulinita, e desta forma é o primeiro mineral de caulim a precipitar em uma solução (KEELING e PASBAKSH, 2015).

Figura 4 - Representação morfológica de caulinita e halloysita tubular.

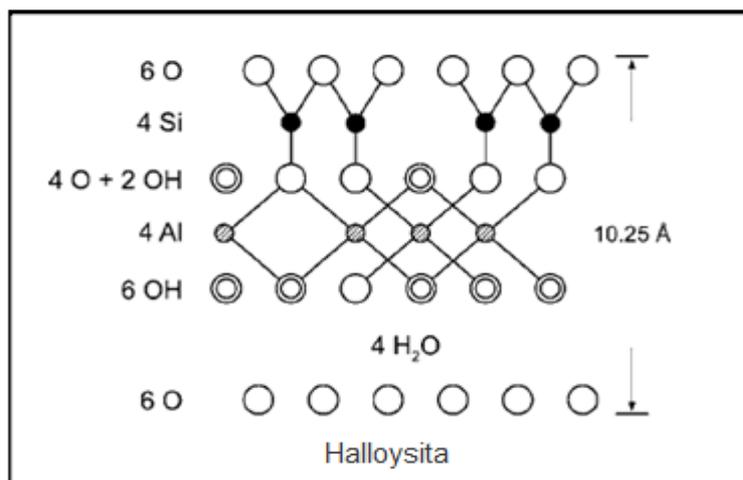


Legenda: Placas de caulinita com hábito pseudo-hexagonal formando *booklets*, um cristal de halloysita tubular na porção superior e os dois tipos de halloysita tubular e suas características.

Fonte: Modificado de Velde e Meunier, 2008 e Hillier *et al.*, 2016.

O mineral é composto por uma folha de tetraedros, onde átomos de silício se encontram em coordenação 4 com átomos de oxigênio, e uma de octaedros, onde átomos de alumínio se encontram em coordenação 6 com átomos de oxigênio. Na região interlamelar podem ocorrer moléculas de H₂O e, quando ocorrem, o mineral é classificado como halloysita 10 Å (Al₂Si₂O₅(OH)₄.2H₂O) (Figura 5), e quando não, é classificado como halloysita 7 Å (Al₂Si₂O₅(OH)₄). A uma temperatura de 70°C ocorreu sua desidratação e a sua distância basal diminuiu de 10 Å para aproximadamente 7,2 Å (WEAVER, 1989). A desidratação de halloysita 10 Å em halloysita 7 Å é irreversível e ocorre mesmo em baixas temperaturas (WILSON e KEELING, 2016).

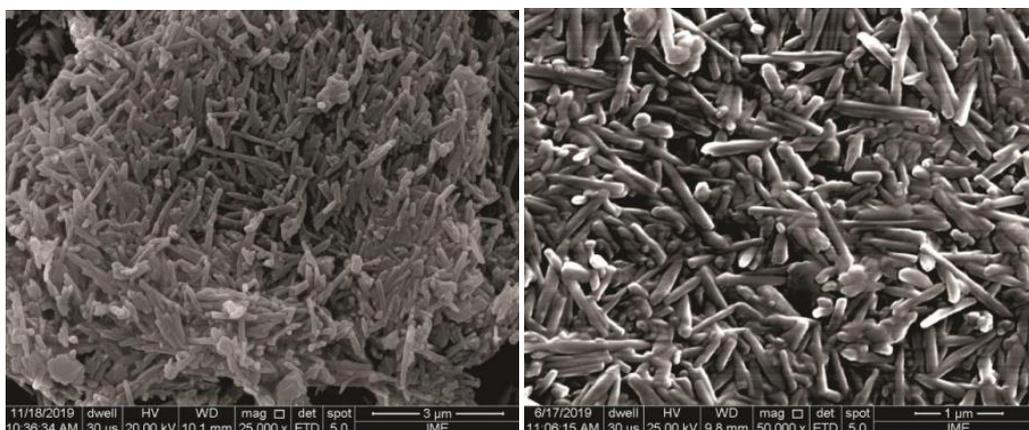
Figura 5 - Diagrama esquemático estrutural da halloysita hidratada.



Fonte: Murray, 2007.

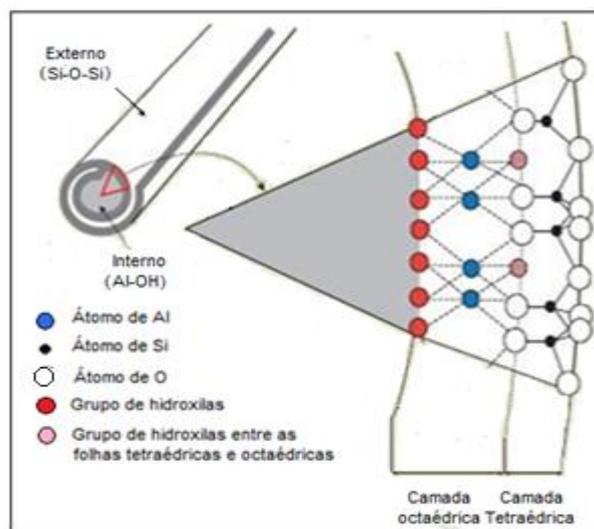
As partículas de halloysita apresentam 4 tipos de morfologias: tubular, esferoidal, em forma de placas e prismática, sendo a tubular a mais ocorrente e de maior importância dentre todas. No mesmo depósito podem ocorrer mais de um tipo juntos (PASBAKSH e CHURCHMAN, 2015). A Figura 6 mostra um exemplo didático de uma amostra de halloysita na forma tubular. Já na Figura 7 há uma representação com a estrutura atômica da halloysita quando esta apresenta morfologia tubular com uma superfície de Al-OH ao centro, seguido de hidroxilas (pontos em cor vermelha), alumínio em azul, átomos de hidroxilas entre os octaedros e tetraedros e a camada tetraédrica na borda. Esse arranjo atômico com uma camada tetraédrica maior do que a octaédrica contribui para esta morfologia tubular.

Figura 6 - Amostras de halloysita no MEV.



Fonte: Salgado-Campos, 2020.

Figura 7 - Esquema cristalográfico e de estrutura atômica da halloysita.



Fonte: Modificado de Keeling e Pashbakhsh, 2015.

Considerando as aplicações tradicionais do caulim, a presença da halloysita pode ser vista como um problema por gerar fraturas e trincas nas peças de cerâmica branca, para além de recultar na confecção de louça sanitária de mais baixa qualidade, sendo considerado um contaminante. Mas, recentemente, após estudos foi revelado que a halloysita possui muitas utilidades e aplicações em vários setores industriais. A halloysita com morfologia tubular pode ser usada como carga de papel (um dos grandes usos dos caulins), em porcelanas francesas, na fabricação de catalizadores silico-aluminosos usados para uma série de reações químicas industriais e no craqueamento de frações de petróleo em gasolina (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009).

A partir de 2005, houve um grande crescimento nos estudos acerca do potencial da halloysita como agente carreador (CHURCHMAN *et al.*, 2016), particularmente em nanocompostos de polímeros e agentes ativos para medicina, agricultura e outros usos (PASBAKHSH e CHURCHMAN, 2015).

A halloysita pode ser classificada como nanotubo e “nanoclay”. Para ser considerado um nanotubo é preciso que tenha uma estrutura cilíndrica com dimensões na escala nanométrica em diâmetro e em comprimento. Os tubos de halloysita estão sendo considerados como nanotubos e por essa razão a halloysita tubular é considerada uma “nanoclay”. As argilas que também são consideradas nanoclays são: montmorilonita e hectorita (SOUZA SANTOS *et al.*, 2009).

Nanotubos de carbono, nanofluidos, nanopartículas, emulsões nano, nano cápsulas, não são considerados seguros para os seres humanos, bem como para o ambiente devido ao seu potencial tóxico. Entretanto, os nanotubos halloysita (HNTs) são ecológicos, de ocorrência natural, com baixo custo, e são inofensivos para o corpo humano, únicos e versáteis. Como são de natureza não tóxica, com taxas de liberação ajustáveis e taxas de adsorção rápidas, estes nanotubos possuem ampla aplicação, como por exemplo, em terapia anticancerígena, liberação sustentada de princípios ativos para certos agentes, atuação como modelo ou nanoreator para biocatálise, uso em cuidados pessoais e cosméticos, e até mesmo como proteção ambiental (KAMBLE *et al.*, 2012).

Há um grande interesse na pesquisa em novas aplicações industriais para a halloysita devido sua morfologia tubular natural, ao diâmetro em nanoescala e às superfícies internas e externas da sua estrutura (SILVA *et al.*, 2016). Nanotubos de halloysita (HNTs) têm aplicações potenciais como enchimento de microfibras, transportadoras para fornecimento e liberação controlada de agentes ativos em nanoreatores ou nanomodelos, e para a absorção de contaminantes ou poluentes (PASBAKHSI *et al.*, 2013).

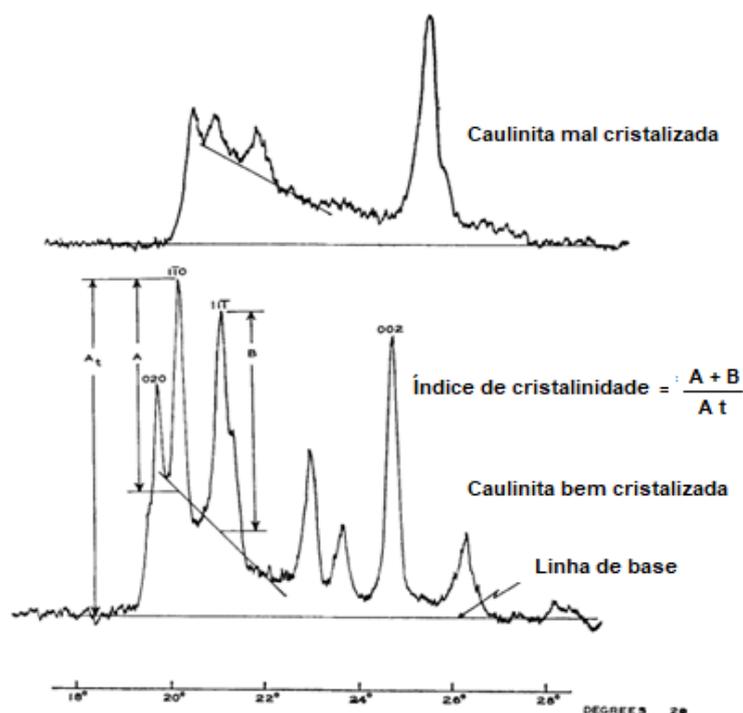
3.3 Índice de Cristalinidade

São utilizadas relações empíricas para estimar o grau de desordem presente em uma determinada caulinita. A relação mais utilizada para a caulinita foi proposta por Hinckley (1963) e denominada “Índice de cristalinidade” (Figura 8). Este índice pode ser calculado pela presença de picos característicos de caulinita em difratogramas de raios X pela razão entre: 1) a soma das alturas das reflexões d_{110} (A) e d_{111} (B), localizadas no intervalo de 20° até $23^\circ 2\theta$ medidos a partir do fundo inter-picos, e 2) a altura do pico (AT) medido a partir da linha de base.

A explicação para este procedimento é que, à medida que a cristalinidade diminui, a proporção entre as camadas adjacentes aumenta, resultando em uma diminuição de picos vizinhos e um aumento na intensidade de difração entre os

picos, ao mesmo tempo em que um aumento na frequência de defeitos diminui a intensidade absoluta do pico. A diferença entre as duas estimativas (intensidade de picos e profundidade entre picos) produz um número adimensional que varia entre 0,2-1,5. Quanto maior o valor do índice, maior a cristalinidade (PLANÇON *et al.*, 1988).

Figura 8 - Parâmetros para o cálculo do índice de cristalinidade da caulinita.



Fonte: Hinckley, 1963.

3.4 Principais Ocorrências de Halloysita no Mundo

Os depósitos de halloysita tubular são geralmente primários, sendo dificilmente encontrados em depósitos de origem sedimentar (WILSON e KEELING, 2016). Assim como os depósitos de caulim, os depósitos de halloysita podem ser subclassificados como intempéricos, hidrotermais ou solfataras (BRISTOW, 1987).

Os depósitos com maiores teores de halloysita no mundo encontram-se nos EUA, China, Turquia e Nova Zelândia e, com teores menores, na Austrália (intemperico, México, Argentina (intemperico, Coreia do Sul (intemperico, Tailândia (Hidrotermal), Polônia (intemperico) e Brasil (intemperico (WILSON e KEELING,

2016).

Nos Estados Unidos, tem destaque o depósito de Dragon Mine, em Utah, a cerca de 60 milhas da cidade de Salt Lake. Apresenta halloysita quase totalmente pura (92,3 – 100 %), é de origem hidrotermal e se encontra hospedado em rochas vulcânicas ácidas. Existem dois corpos de argila principais nessa mina. Originalmente, era uma mina de minério de ferro e subsequente mineração de halloysita (WILSON e KEELING, 2016).

Na China, existem pequenos depósitos de halloysita nas províncias de Guizhou, Yunnan e Hunan (WILSON, 2004). Em Guizhou, existem quatro áreas de halloysite

em Dafang, Qingxi, Sunyi e Shijin. Dafang tem muitas ocorrências de halloysita como resultado da alteração de rochas vulcânicas adjacentes ao calcário. No geral, são de origem hidrotermal. Todas as amostras possuem grandes teores de halloysita (98,5-100 %), apresentando pequenas quantidades de caulinita, quartzo e gibbsita.

Na Turquia existem pequenas ocorrências de halloysita na Península Biga, que foram formadas pela alteração hidrotermal de sulfato ácido de tufos andesíticos (ECE *et al.*, 2008). Todos os depósitos turcos estão associados com os vulcões do mioceno no noroeste de Anatólia e formado no contato entre o calcário jurássico e o vulcanismo andesítico.

Na Nova Zelândia, há o depósito da bacia de Kerikeri-Matauri, localizada a 240 km de Auckland que apesar de também ser hospedado em rochas vulcânicas ácidas, ainda há a discussão se sua origem é intempérica ou hidrotermal (BRATHWAITE *et al.*, 2012). O produto típico contém 88 % de halloysita, 2 % de caulinita e 10 % de quartzo/crisobalita.

Em relação à origem dos depósitos com menores teores, somente a Tailândia é do tipo hidrotermal. Todos os demais são de origem intempérica.

3.5 Ocorrências de Halloysita no Brasil

As ocorrências de depósitos de caulim onde ocorrem halloysitas localizam-

se nas regiões sul e sudeste, principalmente no estado de Minas Gerais, além de Rio de Janeiro, Espírito Santo, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Paraná.

Pesquisas recentes realizadas por Tolentino Jr. (2019) e Salgado-Campos (2020), Salgado-Campos *et al.*, (2021) indicam que na região noroeste do estado do Rio de Janeiro ocorrem pegmatitos ricos em caulim halloysítico, no entanto, essas ocorrências são pouco estudadas e os registros das mesmas são muito dispersas na literatura. Por isso, Salgado-Campos (2020) produziu um mapa com a compilação das ocorrências do mineral nessas regiões (Figura 9).

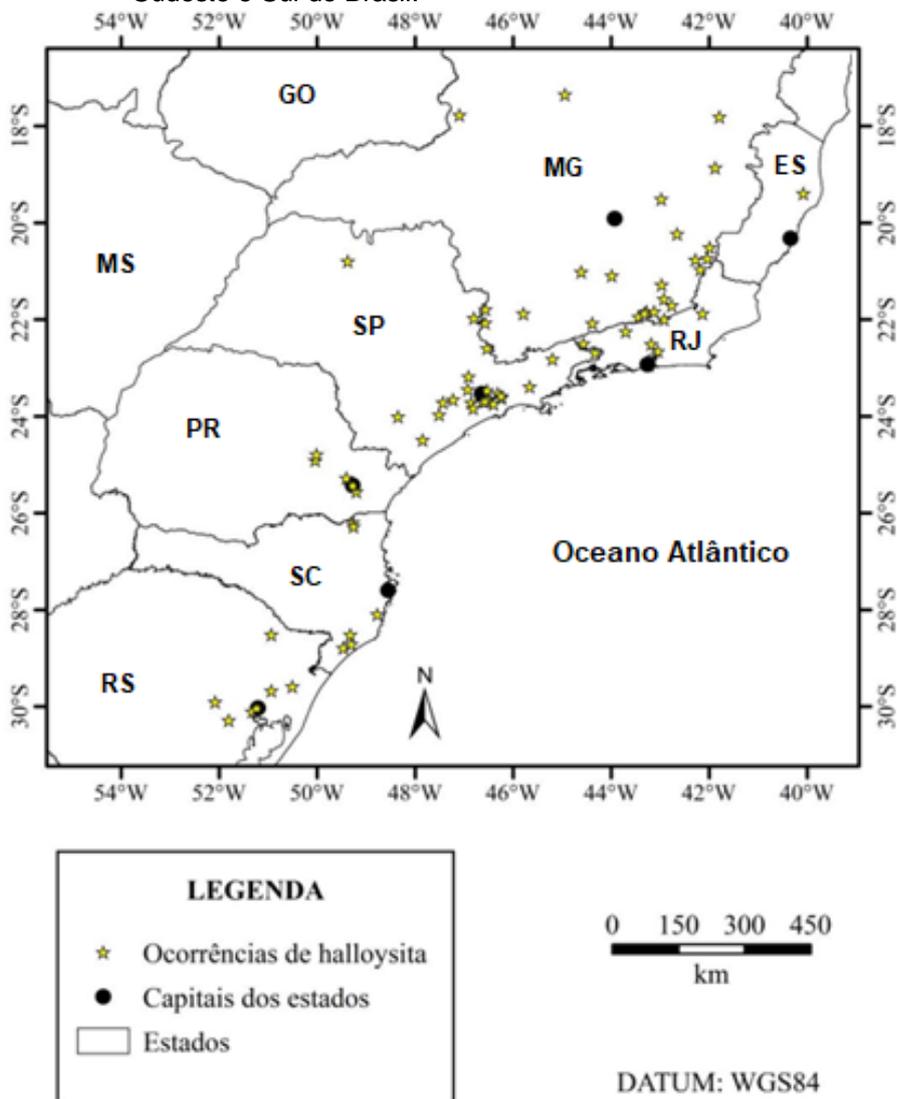
Em Minas Gerais, os corpos com caulins halloysíticos encontram-se nos municípios de Mar de Espanha, Juiz de Fora, Governador Valadares, Bicas, Pequeri, Carangola, Matias Barbosa, Cataguases, Andradas, Poções de Caldas, São João del Rei, Poté, Rio de Casca, Lavras, Turvolândia e Carazal.

Em São Paulo, as ocorrências de halloysita encontram-se em Jundiapéba, Registro, Ibitiguaia, Jundiáí, Mogi das Cruzes, São Caetano do Sul, Varinhas, Ibiúna, Piedade, Pirapora, Socorro, Bananal, Capão Bonito, Diadema, Guarantiguetá, Guarulhos, Santana do Paraíba, São Bernardo do Campo, São João da Boa Vista, Tapiraí, Itapecerica da Serra, Parelhos, Paraibuna, Embu-Graçu, Rio Grande da Serra, Parús e Via Anchieta.

No Paraná, as ocorrências se encontram nos municípios de Araucária, Ponta Grossa, Castro, Curitiba e Campo Largo e, em Santa Catarina, nos municípios de Campo Alegre, Criciúma, Imbituba, São Bento do Sul, Içara, Lajes e Urussanga. No Rio grande Sul, só há uma ocorrência no município de Linhares.

No Rio de Janeiro, encontram-se ocorrências de caulim halloysítico em Magé, Valença, Sapucaia, Petrópolis, Itatiaia, Araruama, Rio de Janeiro, Rio Bonito e Cantagalo.

Figura 9 - Compilação das ocorrências e depósitos de halloysita nas regiões Sudeste e Sul do Brasil.



Legenda: **Minas Gerais:** Tolentino Jr. (2019); Souza Santos *et al.*, (2009); Wilson *et al.*, (2006); Campos e Souza Santos, (1986); Pimentel, (1966); Souza Santos, (1964). **São Paulo:** Souza Santos *et al.*, (2009); Wilson *et al.*, (2006); Wilson *et al.*, (1998); Campos e Souza Santos (1986); Pimentel, (1966); Angeleri *et al.*, (1963); Visconti e Nicot, (1956). Paiva, (1956). **Paraná:** Oliveira *et al.*, (2007); Wilson *et al.*, (1998); Souza Santos e Pimentel, (1971); Pimentel, (1966). **Santa Catarina:** Toledo *et al.*, (2002); Wilson *et al.*, (1998); Azevedo e Souza Santos, (1975); Souza Santos e Pimentel, (1971). **Rio Grande do Sul:** Wilson *et al.*, (1998); Oliveir *et al.*, (1997); Pimentel, (1966); Visconti e Nicot, (1956). **Espírito Santo:** Wilson *et al.*, (2006). **Rio de Janeiro:** Salgado-Campos, (2020); Santos, (2017); Souza Santos *et al.*, (1962); Visconti e Nicot, (1957); Visconti e Nicot, (1956).

Fonte: Modificado de Salgado-Campos, 2020.

4 CONTEXTO GEOLÓGICO E REGIONAL

4.1 Faixa Ribeira

A compartimentação da Faixa Ribeira no seu setor central (Figura 10) é dividida em quatro diferentes terrenos, embricados de NW para SE e denominados: Terreno Ocidental, Klippe Paraíba do Sul, Terreno Oriental e Terreno Cabo Frio. Os terrenos são separados por descontinuidades estruturais, identificados como zonas de cisalhamento dúcteis, de baixo a alto ângulo, com componentes de movimentação inversa e dextral (HEILBRON *et al.*, 2000).

O Terreno Ocidental representa a margem retrabalhada do Cráton do São Francisco, sendo sua organização tectônica composta por duas escamas de empurrão (Domínios Andrelândia e Juiz de Fora) imbricadas em direção ao Domínio Autóctone que bordeja a região cratônica. Junto aos empurrões observa-se a presença de zonas miloníticas, onde ocorre interdigitação tectônica entre rochas de diferentes unidades e/ou domínios. O Domínio Juiz de Fora pode ser reconhecido como um duplex crustal, resultante da colisão entre os terrenos Oriental e Ocidental (HEILBRON *et al.*, 2000). Observando a repetição de litologias e padrões estruturais, notou-se que uma grande estrutura conectava ambos os lados, sendo chamada de Megasinforma do Rio Paraíba do Sul.

A *Klippe* Paraíba do Sul representa a porção estruturalmente superior deste segmento da Faixa Ribeira, constituindo-se de uma escama de empurrão que ocupa a zona de charneira de uma grande estrutura denominada Megasinformal do Paraíba do Sul. A formação desta estrutura encontra-se associada com as fases de deformação tardias que dobram, portanto, os empurrões gerados durante a fase de deformação principal. Neste terreno, encontra-se ainda uma importante zona de cisalhamento, de componente de movimentação dextral, que a literatura especializada consagrou como Zona de Cisalhamento do Paraíba do Sul. Próximo a esta estrutura encontram-se grandes faixas de milonitos e L-tectonitos, resultantes do intenso estiramento e recristalização a que foram submetidas as rochas desta região (HEILBRON *et al.*, 1995).

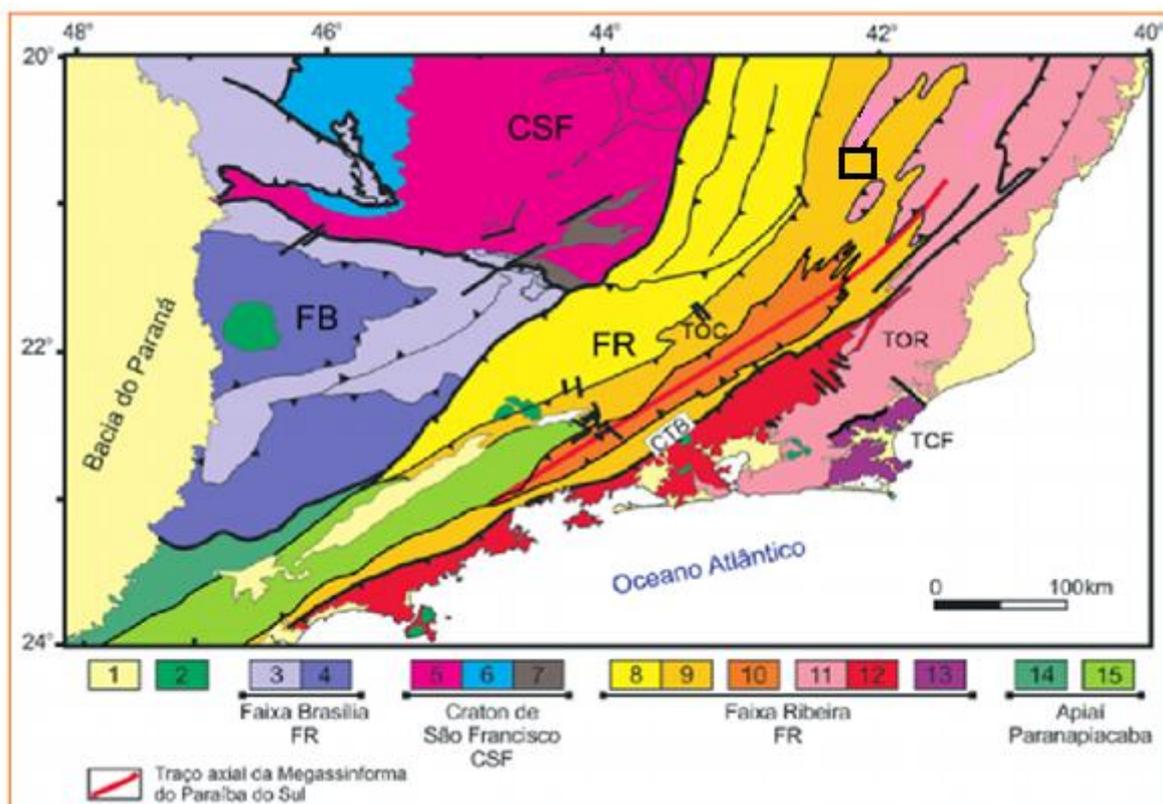
O Terreno Oriental, com base em dados estruturais e de datação

geocronológica, pode ser subdividido em três domínios tectônicos: o Domínio Cambuci, o Domínio Costeiro e a Klippe Italva. As principais associações litológicas são gnaisses de fácies anfibolito a granulito intercalados com mármore, quartzitos e rochas calcissilicática intrudidas por rochas granitóides isotrópicas e anisotrópicas, todas de idade Neoproterozóica ou mais jovens. O Domínio Cambuci representa a escama de empurrão basal do Terreno Oriental na porção norte do estado do Rio de Janeiro. O Domínio Costeiro, encontra-se estruturalmente por baixo do Domínio Cambuci e do Terreno Ocidental nos setores central e sul do Estado do Rio de Janeiro. A Italva representa a escama superior do Terreno Oriental e cavalga o Domínio Costeiro (HEILBRON e MACHADO, 2003).

O Domínio Tectônico Cabo Frio (SCHMITT, 2001) ocorre na extremidade sudeste do segmento central da Faixa Ribeira, faz limite com o Terreno Oriental a oeste e com o Oceano Atlântico a leste e foi acrescido a cerca de 520 Ma. em um evento denominado “Orogenia Búzios”, que representaria o evento tectono-metamórfico mais novo registrado nas faixas móveis brasileiras no Brasil (SCHMITT, 2001).

Todos os pegmatitos estudados estão inseridos no contexto geológico do Terreno Ocidental.

Figura 10 - Mapa tectônico do setor central da Faixa Ribeira e do setor meridional da Faixa Brasília.



Legenda: 1 - Riftes e coberturas cenozóicas; 2 - Rochas alcalinas do Cretáceo e Paleógeno; 3 - Nappes inferiores; 4 - Nappes superiores; 5 - Embasamento do CSF e Domínio Autóctone; 6 - Supergrupo São Francisco; 7 - Metassedimentos do Domínio Autóctone; 8 - Domínio Andrelânida; 9 - Domínio Juíz de Fora; 10 - Klippe Paraíba do Sul; 11 - Terreno Oriental; 12 - Granitoides do Arco Magmático Rio Negro; 13 - Terreno Cabo Frio; 14 - Terrenos São Roque e Açungui; 15 - Terreno Embu. O quadrado preto mostra a área de estudo.

Fonte: Almeida *et al.*, 2013.

4.2 Terreno Ocidental

Adota-se para o Terreno Ocidental, uma subdivisão em três grandes conjuntos litológicos: 1) Rochas do embasamento paleoproterozoico retrabalhadas na Orogênese Brasileira; 2) Sucessões metavulcano-sedimentares neoproterozoicas; 3) Granitos neoproterozoicos que foram agrupados também em função de suas interações com o processo de deformação (CODEMIG, 2013).

O Complexo Juíz de Fora possui idade paleoproterozoica de 1.7 Ga constitui o embasamento deste terreno. A unidade é composta por ortognaisses e metabasitos com paragênese de fácies granulito. Os litotipos predominantes

apresentam composição tonalítica (enderbitos) a granítica (charnockitos), com rochas gabroicas e dioríticas subordinadas (Duarte *et al.*, 2000).

Cobertura Neoproterozoica – A Megassequência Andrelândia representa a cobertura metassedimentar do Terreno Ocidental com deposições que variam de 1,0 a 0,79 Ga (Valeriano *et al.*, 2003). A Megassequência é representada por sua unidade superior, composta essencialmente por gnaisses granitíferos de derivação pelítica a semipelítica na Folha Muriaé. Esses gnaisses possuem a composição mineralógica dada por plagioclásio, feldspato potássico, granada, quartzo, sillimanita, ortopiroxênio e biotita. Exibem frequentes intercalações métricas a centimétricas de rochas calcissilicáticas, formadas por plagioclásio, clinopiroxênio, quartzo, feldspato potássico e granada. Ocorrem também bancos de quartzito e raras intercalações de metacherts e rocha metavulcânica félsica. Estruturas migmatíticas estromáticas são muito abundantes, sendo identificadas por bandas quartzo-felspáticas ricos em cristais subcentimétricos de granada. (CODEMIG, 2013).

Granitoides Neoproterozoicos - Plutonito Pangarito - forma um grande corpo elipsoide com cerca de 30 km de comprimento por 10 km de largura, desde Muriaé até o limite norte da folha, exibindo uma direção NE-SW. O litotipo principal é um gnaisse biotítico com faixas migmatizadas mais ou menos paralelas à direção do corpo e porções granitoides com pouca deformação. Os granitoides normalmente apresentam granulação média a grosseira e uma tendência alcalina, alguns com mais de 70 % de feldspato potássico. A presença de granada é constante e ampla, podendo aparecer corpos isolados de gnaisse granatífero, como por exemplo, o caso da Serra do Pangarito, nas proximidades de Antônio Prado de Minas. A unidade é conhecida por encaixar grande parte dos corpos pegmatíticos da região (Noce *et al.*, 2003).

4.3 Contexto Litoestratigráfico

Os pegmatitos estão localizados em duas áreas distintas. A primeira área do estudo está situada na região norte do Rio de Janeiro, no município de Porciúncula estando representado na Folha Carangola 1:100.000 (CPRM, 2012). A segunda área do estudo localiza-se na região sudeste de Minas Gerais, no município de

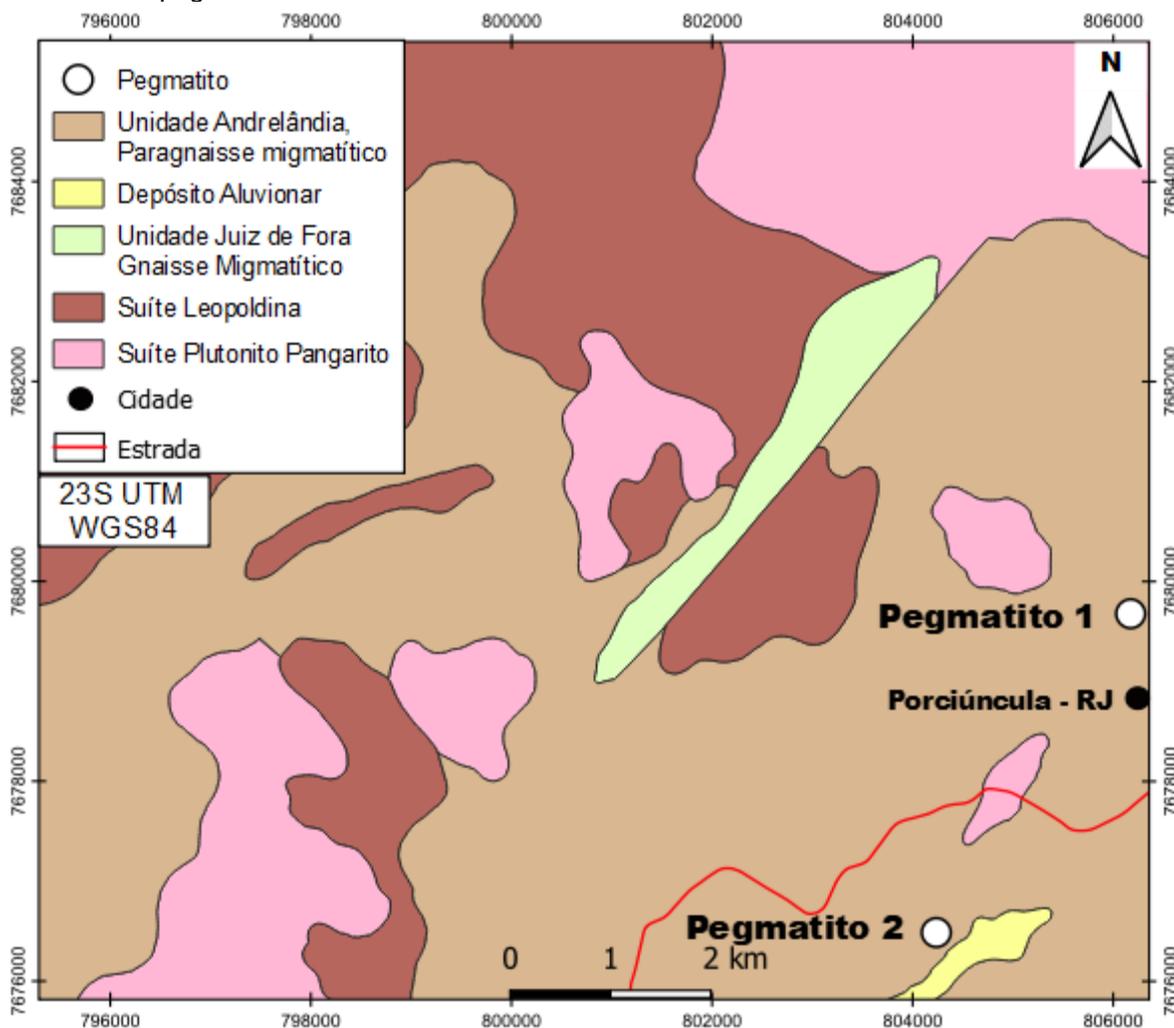
Patrocínio do Muriaé contida na Folha Muriaé 1:100.000 do Projeto Sul de Minas – Etapa 1 (CODEMIG, 2013). Os pegmatitos do município de Porciúncula estão inseridos no contexto geológico da cobertura metassedimentar Megassequência Andrelândia enquanto os pegmatitos do município de Patrocínio do Muriaé estão inseridos no contexto geológico dos granitoides neoproterozoicos relacionados ao Plutonito Pangarito.

5 GEOLOGIA LOCAL

5.1 Área de Porciúncula

Porciúncula é um município localizado no estado do Rio de Janeiro, a 190 metros de altitude, sendo o mais setentrional do estado fluminense. Os pegmatitos estudados nesta área, que são os Pegmatito 1 e Pegmatito 2, estão no contexto geológico da Megassequência Andrelândia (Figura 11).

Figura 11 - Mapa litoestratigráfico da região de Porciúncula mostrando a localização dos pegmatitos estudados.

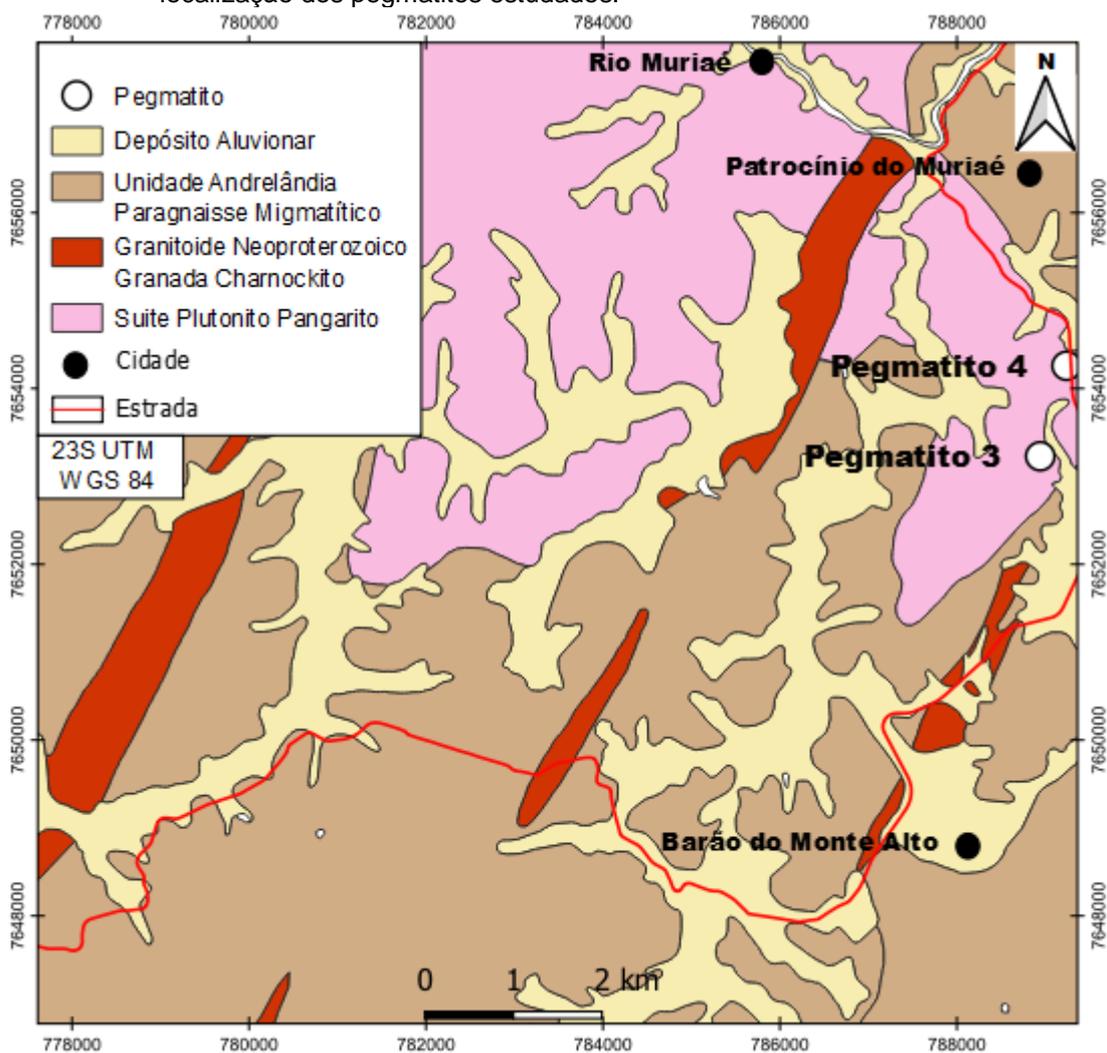


Fonte: Modificado de CPRM, 2012.

5.2 Área de Patrocínio de Muriaé

Patrocínio do Muriaé é um município do estado de Minas Gerais, localizado na região da Zona da Mata. Os pegmatitos estudados, que são os Pegmatito 3 e Pegmatito 4 estão no contexto geológico do Plutonito Pangarito (Figura 12).

Figura 12 - Mapa litoestratigráfico da região de Patrocínio do Muriaé mostrando a localização dos pegmatitos estudados.



Fonte: Modificado de CODEMIG, 2013.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Etapa de Campo e Coleta de Amostras

O trabalho de campo, realizado em outubro de 2020, teve como finalidade o reconhecimento inicial da área e a amostragem de corpos pegmatíticos, delimitando, dessa forma, os melhores corpos para estudo.

Inicialmente foi feito o levantamento bibliográfico de regiões circundantes a Cantagalo – RJ utilizando o acervo de dados do DRM e da CPRM, visando expandir a área de estudo de Salgado-Campos (2020) na perspectiva de encontrar pegmatitos expressivos e caulinizados com halloysita. Entretanto, não foram encontrados na literatura muitos pegmatitos com essas características nessas regiões. Com isso, foi preciso um novo levantamento bibliográfico e, com dados das folhas Carangola (CPRM) e Muriaé (CODEMIG), além de trabalhos como de Menezes (1997), concluiu-se que a área de Porciúncula – RJ e redondezas possuíam pegmatitos que preenchem os requisitos e despertaram o interesse de serem visitados.

Nesta primeira fase coletou-se 1 amostra para cada pegmatito visitado. No município de Porciúncula – RJ foram coletadas 2 amostras e no município de Patrocínio de Muriaé – MG também foram coletadas 2 amostras, totalizando 4 pegmatitos visitados.

Os pegmatitos estudados foram selecionados pela junção de dois fatores: 1) tamanho e extensão, onde o objetivo era achar os maiores pegmatitos descritos na literatura e 2) grau de caulinição, onde o objetivo era achar os mais caulinizados possíveis. Após serem descritos em caderneta de campo, foi feita a amostragem com um martelo petrográfico nos pontos de maior caulinição dos pegmatitos visitados. O método de coleta utilizado foi o composto, ou seja, retirou-se amostras de vários pontos de um mesmo pegmatito de forma que este fosse inteiramente representado. Posteriormente, foram armazenadas em sacos plásticos grossos, tendo sido devidamente etiquetadas e, por fim, pesadas.

Os pegmatitos foram fotografados e com um GPS foram obtidas as suas coordenadas em UTM (Tabela 1).

Tabela 1 - Dados de localização, em UTM, das 4 amostras coletadas em campo.

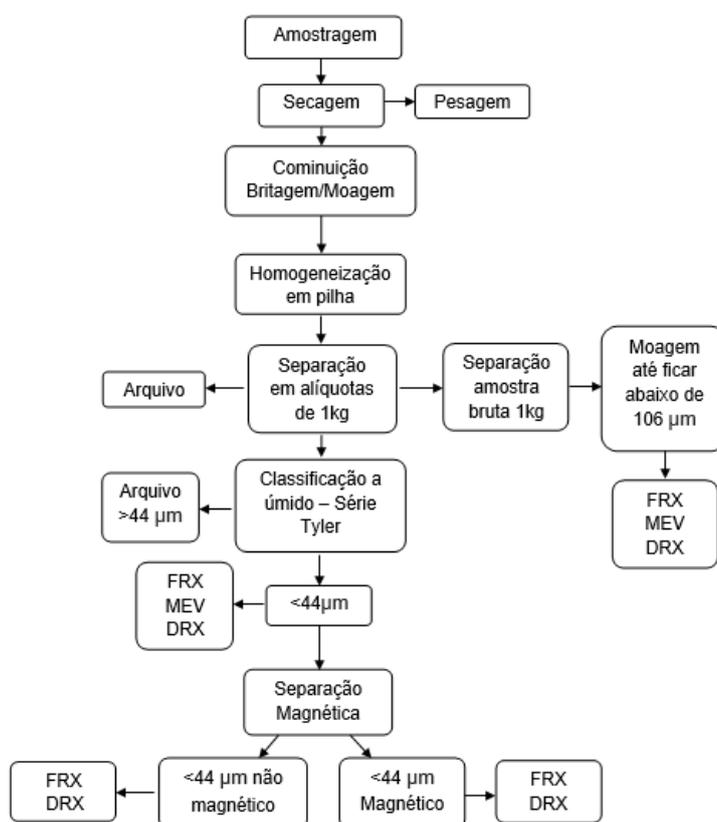
Pegmatito	Município	Massa (kg)	Latitude	Longitude	Método de Coleta
Pegmatito 1	Porciúncula - RJ	8,7	806170	7679674	Composto
Pegmatito 2	Porciúncula - RJ	13,16	804232	7676482	Composto
Pegmatito 3	Patrocínio do Muriaé - MG	7,13	788924	7653201	Composto
Pegmatito 4	Patrocínio do Muriaé - MG	12,36	789219	7653880	Composto

Fonte: O autor, 2022.

6.2 Preparação de amostras

As etapas realizadas na preparação das amostras são demonstradas com o auxílio do fluxograma abaixo (Figura 13).

Figura 13 - Fluxograma de preparação de amostras em laboratório.



Fonte: O autor, 2022.

6.2.1 Cominuição, Homogeneização e Quarteamento

No Centro de Tecnologia Mineral, as amostras foram estendidas em uma lona e permaneceram por um período de aproximadamente 3 dias para que pudessem secar (Figura 14A). Após a secagem, as amostras foram pesadas e cominuídas no britador de mandíbula em 2 mm (Figura 14B). Com isso, foi dado início ao processo de homogeneização através do método da pilha cônica (Figura 14C) e pilha longitudinal (Figura 14D). As amostras foram separadas em alíquotas de aproximadamente 1 kg cada uma. Dessas alíquotas, duas foram separadas para continuar o procedimento de tratamento e as outras alíquotas foram estocadas. Dessas duas alíquotas separadas, uma delas foi utilizada para dar início a classificação granulométrica a úmido com auxílio de uma torre vibratória (Figura 14E). As amostras foram classificadas de acordo com os intervalos granulométricos, que são: 3360, 2380, 1680, 1190, 840, 590, 420, 297, 210, 149, 105, 74, 53 e 44 μm . Posteriormente, as amostras foram pesadas.

6.2.2 Separação magnética

A separação magnética a úmido foi realizada com uma alíquota de 1 kg das amostras com granulometria inferior a 44 μm . Para a obtenção dessa granulometria, foi preciso passar pelo moinho de barras (Figura 14G), com 10 barras de aço por um período de 30 minutos. Após esse procedimento, a amostra foi submetida à separação magnética do tipo Boxmag Rapid em campo de alta intensidade de 14.000 G (Gauss) (Figura 14H) e, posteriormente, filtrada (Figura 14I).

Após a separação magnética, filtração e secagem na estufa a 60 °C (Figura 15A), as amostras foram separadas em frações magnética e não magnética e pesadas.

6.2.3 Desagregação, homogeneização e separação em alíquotas menores

As frações magnética, não magnética, < 44 µm e amostras brutas foram desagregadas com o auxílio de um gral de porcelana (Figura 15B). Após a desagregação, as amostras foram passadas em peneiras de 106 µm. Posteriormente, as amostras foram homogeneizadas com o auxílio dos quarteadores rotativos de finos (Figura 15C e 15D).

As amostras foram separadas em alíquotas com 3,0 g para difratometria de raios X, 6,0 g para fluorescência de raios X de amostra, 10 g para alvura e outra alíquota de 3,0 g para arquivo.

As amostras foram analisadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), no Setor de Caracterização Tecnológico (SCT). O objetivo é prepará-las para a caracterização mineralógica pelos métodos da difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

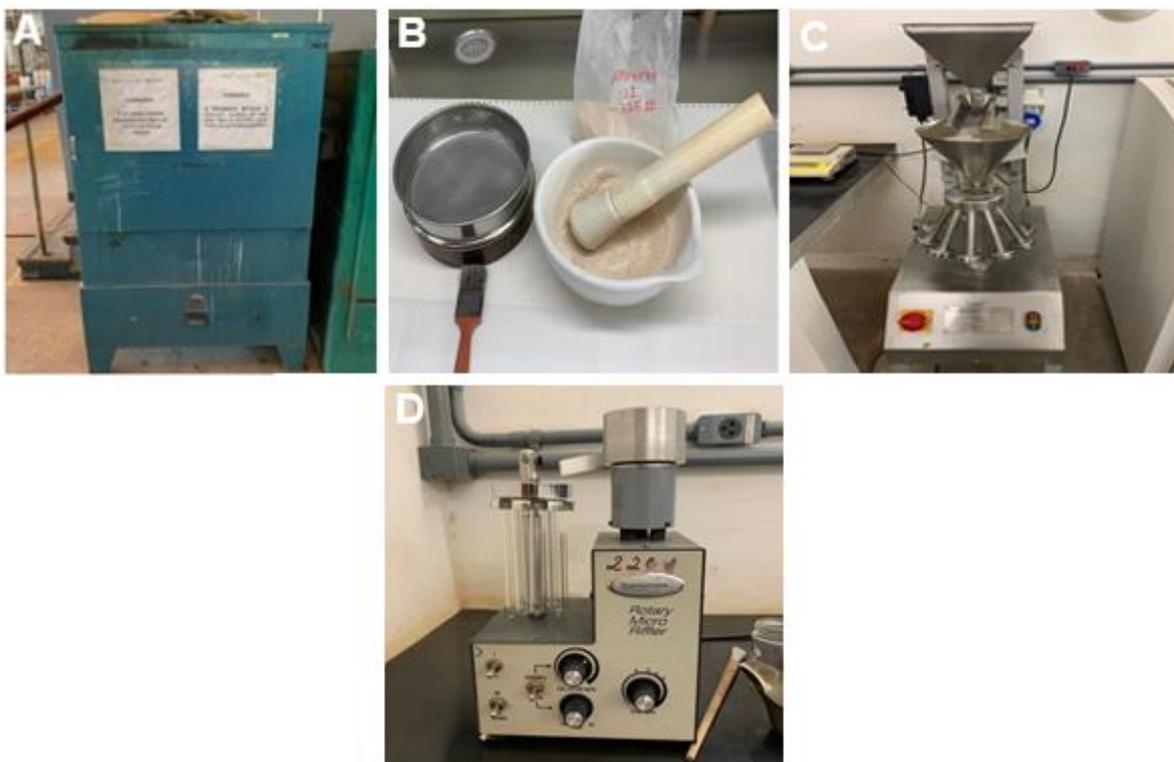
Figura 14 - Etapas do tratamento das amostras.



Legenda: A) Amostras secando. B) Britador de mandíbula tipo Essa. C) Pilha cônica; D) Pilha longitudinal. E) Torre vibratória. F) Alíquotas com amostras de diferentes granulometrias. G) Moinho de barras. H) Separador magnético do tipo Boxmag Rapid. I) Filtro.

Fonte: O autor, 2022.

Figura 15 - Etapas do tratamento das amostras.



Legenda: A) Estufa. B) Gral de porcelana com peneira de 106 μm ao lado. C) Quarteador rotativo de finos, modelo QRF-2. D) Quarteador rotativo de finos do tipo "Riffler".

Fonte: O autor, 2022.

6.3 Caracterização Mineralógica

6.3.1 Difratometria de Raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas pelo método do pó, em todas as frações e foram executadas em equipamento Bruker-AXS D8 Advanced Eco, radiação Cu K α (40 kV/25 mA), com passo de 0,01° 2 θ , tempo de contagem de 92 segundos por passo com detector linear sensível à posição do tipo *silicon drift* de última geração (com discriminação de energia) LynxEye XE, coletados de 5 a 80° 2 θ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2014), no software Bruker Diffrac.EVA. O tempo total de aquisição de cada espectro foi de aproximadamente 30 minutos.

6.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de obter imagens de alta resolução da superfície das amostras estudadas. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o Hitachi modelo TM3030plus Tabletop Microscope equipado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax. As amostras foram recobertas com prata.

6.3.3 Análise de Densidade por Picnometria a Gás Hélio

As análises de densidade foram realizadas pelo método de picnometria de gás hélio, com picnômetro da marca Micromeritics modelo AccuPyc II 1340. A técnica se baseia na comparação da variação da pressão de um gás inerte na câmara de amostra e de uma câmara de volume calibrado, neste caso é utilizado o gás hélio que além de inerte, tem uma fácil penetração nos poros das amostras. Assim, determina-se o volume do sólido com maior precisão.

A densidade média dos minerais constituintes: 2,59 g/cm³ da caulinita/halloysita, 2,63 g/cm³ do quartzo, 2,56 g/cm³ do K-feldspato, 3,8 g/cm³ da goethita e 2,43 g/cm³ da gibbsita (BARTHELMY, 2014).

6.3.4 Fluorescência de Raios X

As análises químicas foram obtidas através do equipamento PANalytical Axios Max. As amostras foram preparadas em prensa automática BENEON nas condições de molde 30 mm, com pressão de 20 toneladas durante 30 segundos, utilizando ácido bórico como aglomerante (H₃BO₃) nas proporções de 1:0,5 – 1 g da amostra seca a 105 °C por 12 horas e 0,5 g do ácido bórico. Os resultados semiquantitativos estão normalizados como óxidos em 100 %, onde valores menores que 0,1 % não estão expressos.

6.3.5 Índice de Alvura

A determinação dos índices de alvura (ISO %) foi realizada visando saber se estas amostras apresentam características tecnológicas para uso na indústria. Para isso, foi utilizado o colorímetro Color Tought 2 modelo ISO, da marca Tecnidyne. O procedimento utilizado no preparo das amostras de caulim foi:

- a) pesou-se aproximadamente 5 g da amostra totalmente seca;
- b) dispondo-se de uma superfície lisa (vidro) sobre a balança, colocou-se sobre um cilindro uma quantidade de amostra tal que preencheu a metade do mesmo;
- c) encaixou-se o pistão no cilindro e aplicou-se uma pressão compactando o material para formar uma pastilha;
- d) efetuou-se a leitura na superfície oposta pelo colorímetro Color Tought 2.

7 RESULTADOS

7.1 Descrição dos Pegmatitos

7.1.1 Pegmatito 1

O Pegmatito 1 ocorre nas coordenadas 806170E 7679674N inserido no contexto geológico da Unidade Andrelândia. O acesso ao pegmatito, partindo de Porciúncula, faz-se entrando na RJ – 230 em direção ao município de Antônio Prado de Minas. Entra-se na primeira estrada à direita, em aproximadamente 220 metros saindo da cidade, em uma estrada de terra e segue-se aproximadamente 1,0 km. Para chegar ao local onde as amostras foram coletadas, basta seguir a estrada de terra por aproximadamente 400 metros após a fazenda, em uma região chamada Córrego do Ouro.

O pegmatito não está à vista. Vê-se apenas cicatrizes de trabalhos antigos de extração (Figura 16), que foi assoreado, restando apenas rejeitos em área de poucos metros quadrados. O rejeito possui colocação esbranquiçada devido à presença de caulim, muito friável, com cristais de quartzo subédricos variando de fino a grosso, grãos subédricos de muscovita centimétricos a decimétricos e grãos de feldspato subédricos com granulometria variando de fina e grossa. Trata-se de uma antiga lavra de exploração de caulim.

Foram selecionadas para amostragem as partes mais caulinizadas possíveis.

Figura 16 - Fotografia do rejeito do Pegmatito 1 onde foi feita a amostragem.



Fonte: O autor, 2022.

7.1.2 Pegmatito 2

O Pegmatito 2 ocorre nas coordenadas 804232E 7676482N inserido no contexto geológico da Unidade Andredândia. Para acesso ao Pegmatito 2, partindo de Porciúncula, ao sair da parte urbana entrando na RJ-230, entra-se na terceira estrada à esquerda a aproximadamente 4 km. É uma das entradas que leva à Rampa de Voo Livre em Porciúncula. Seguindo essa estrada, chega-se a uma bifurcação, onde da acesso à Rampa de Voo Livre e a outra da acesso a um sítio onde o pegmatito aflora. Não consta na literatura se este pegmatito já foi explorado ou não.

O Pegmatito 2 (Figura 17) possui coloração clara, apresentando intenso processo de caulinição, é composto basicamente de grãos de muscovita subédricos, grãos de feldspato subédricos e grãos de quartzo subédricos. Está encaixado em um ortognaisse intemperizado, possui aproximadamente 8 metros de altura por 6 metros de largura.

Figura 17 - Fotografias do Pegmatito 2 onde foi feita a amostragem.



Legenda: A) Visão panorâmica do corpo pegmatítico. B) Visão do corpo pegmatítico onde foi feita a amostragem. C) Aproximação do local de amostragem do pegmatito apresentando ocorrência de caulim. A seta preta indica o afloramento.

Fonte: O autor, 2022.

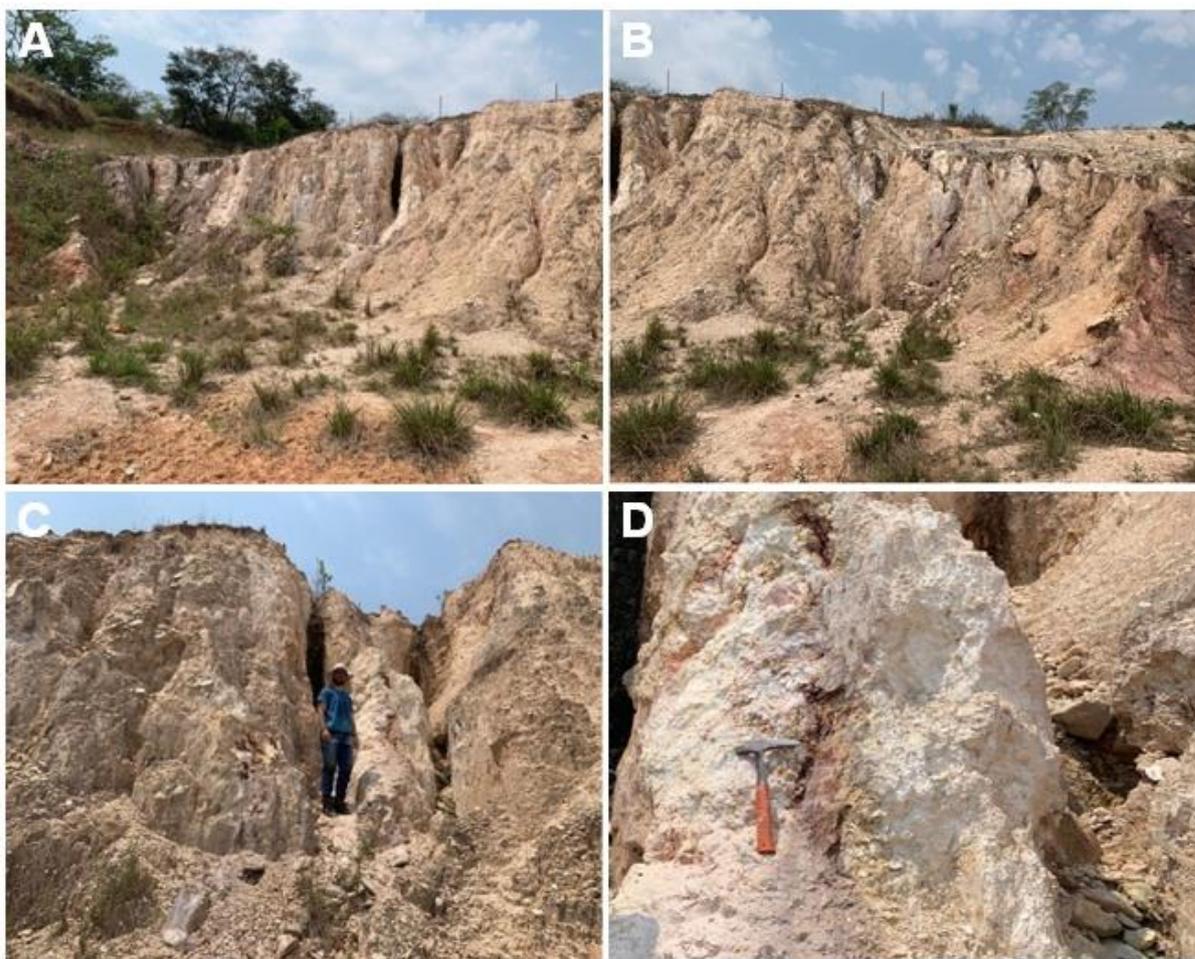
7.1.3 Pegmatito 3

O Pegmatito 3 ocorre nas coordenadas 788944E 7653237N inserido no contexto geológico da Suíte Intrusiva Plutonito Pangarito. Para acesso ao Pegmatito 3, saindo de Patrocínio do Muriaé, é preciso seguir na direção sudoeste pela Rua Felício Schetine Rosa, margiando o Rio Muriaé. Após aproximadamente 2,5 km, terá uma bifurcação, onde uma opção continua beirando o Rio Muriaé e a outra segue para sudeste. Seguindo para sudeste, após aproximadamente 3,4 km, vira-se à direita para entrar em uma estrada de terra. Em aproximadamente 300 metros, sobe-se um morro e lá aflora o corpo. Não consta na literatura se este pegmatito foi explorado ou não.

Trata-se de um pegmatito (Figura 18) bastante intemperizado com muito caulim de

coloração branca e que aflora com aproximadamente 8 metros de altura por 50 metros de largura. A mineralogia principal é composta por grãos de quartzo subédricos variando de finos a grossos, grãos de feldspato subsédricos variando de finos a grossos e grãos de muscovita subédricos variando de finos a médios. Está encaixado em um granito-gnaiss que se apresenta bastante intemperizado cortado por apófises quartzo feldspáticas.

Figura 18 - Fotografias do Pegmatito 3 onde foi feita a amostragem.



Legenda: A) Visão panorâmica do corpo pegmatítico. B) Continuação da visualização de “A” mostrando a continuidade do corpo. C) Visão do pegmatito onde foi feita a amostragem. D) Detalhe do local de amostragem apresentando ocorrência de caulim.

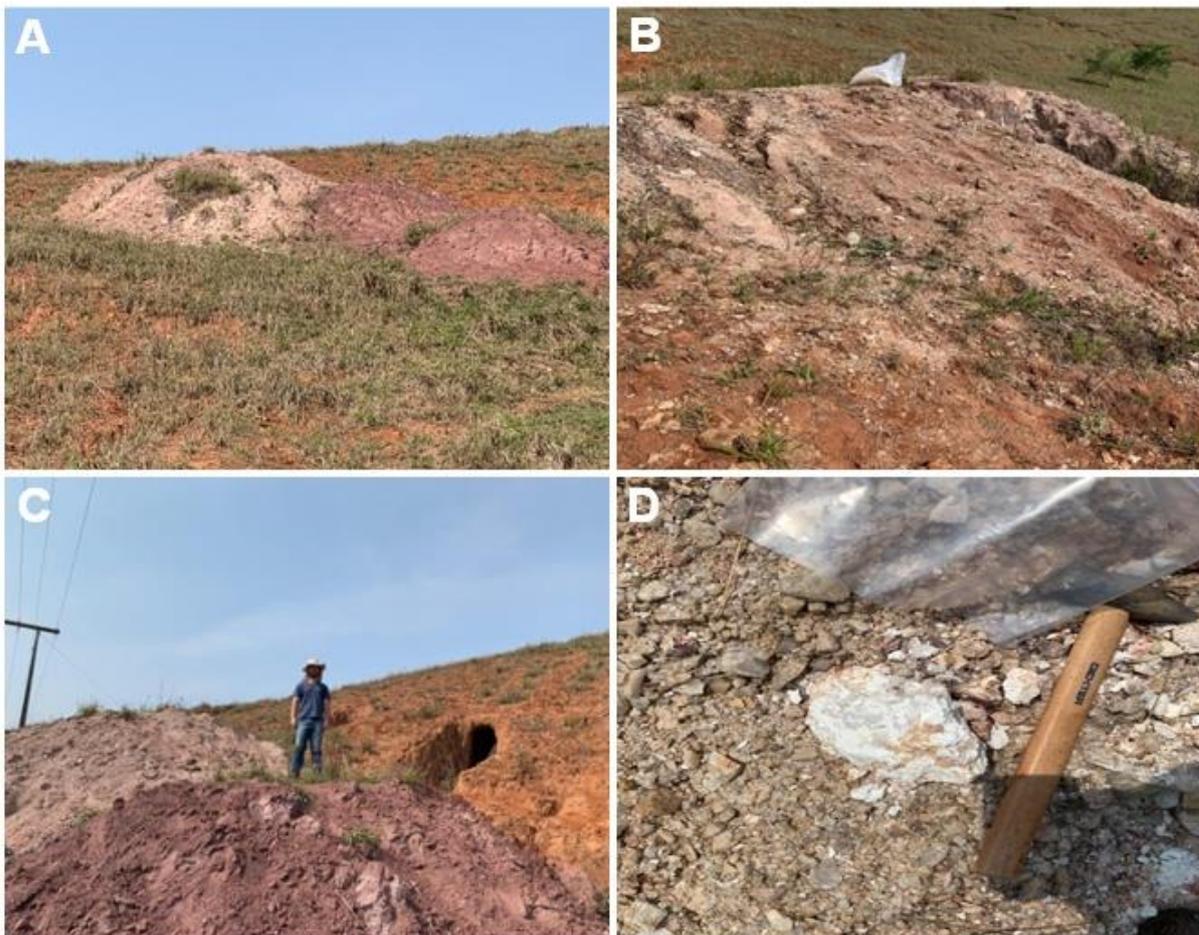
Fonte: O autor, 2022.

7.1.4 Pegmatito 4

O Pegmatito 4 ocorre nas coordenadas 789242E 7654266N inserido no contexto geológico do Plutonito Pangarito. Para acesso ao Pegmatito 4, saindo de Patrocínio de Muriaé é preciso fazer um caminho semelhante ao Pegmatito 3. Segue-se na direção sudoeste pela R. Felício Schetine Rosa, margiando o Rio Muriaé. Após aproximadamente 2,5 km, terá uma bifurcação, onde uma opção continua beirando o Rio Muriaé e a outra segue para sudeste. Seguindo para sudeste, em aproximadamente 3,1 km, aflora o pegmatito na beira da estrada.

Trata-se de um rejeito (Figura 19) de uma antiga galeria de pesquisa. O monte de rejeito tem aproximadamente 3 metros de altura, onde apresenta caulim de coloração esbranquiçada, grãos de muscovita subédricos, grãos de quartzo subédricos com granulometria variando de fina a média, grãos de feldspato variando de finos a médios e grãos de turmalina subédricos a euédricos centimétricos, com aproximadamente 4 cm. Ocorrem também blocos quartzo-feldspáticos caulinizados. A cor do rejeito é branco-avermelhada, sendo possível ver os túneis de entradas de galerias ainda abertos próximo ao rejeito. Foram amostradas as partes mais caulinizadas.

Figura 19 - Fotografias do rejeito do Pegmatito 4 onde foi feita a amostragem.



Legenda: A) Visão panorâmica do rejeito do Pegmatito 4. B) Visão do rejeito onde foram coletadas as amostras. C) Visão do rejeito com a presença de uma das galerias de pesquisa. D) Ocorrência de blocos quartzo-feldspáticos levemente caulinizados.

Fonte: O autor, 2022.

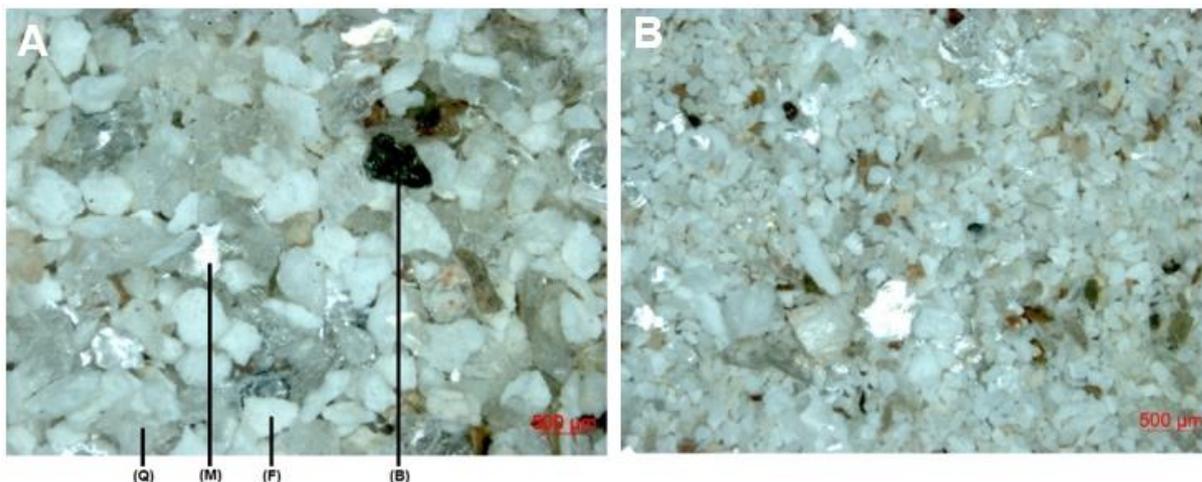
7.2 Análise em Microscópio Estereoscópio Binocular

A caracterização das amostras foi realizada por meio do Microscópio Estereoscópio Binocular foi utilizada para uma melhor descrição dos grãos encontrados nos pegmatitos estudados. Neste processo, as amostras são ampliadas, permitindo uma melhor observação dos grãos.

As granulometrias dos grãos estudados são $< 150 \mu\text{m}$ e $< 297 \mu\text{m}$. As Figuras 20, 21 e 22 e 23 mostram os grãos dos Pegmatitos 1 (Figura 20), 2 (Figura 21), 3 (Figura 22) e 4 (Figura 23), respectivamente, onde é possível identificar a presença dos minerais constituintes como: quartzo (Q), feldspato (F), mica branca

(M), biotita (B). Os grãos de quartzo são angulosos e de coloração acinzentada e os grãos de feldspato são angulosos com brilho vítreo e cor branca e apresentando traços de corrosão. Já os grãos de mica branca e biotita apresentam o hábito lamelar e brilho micáceo.

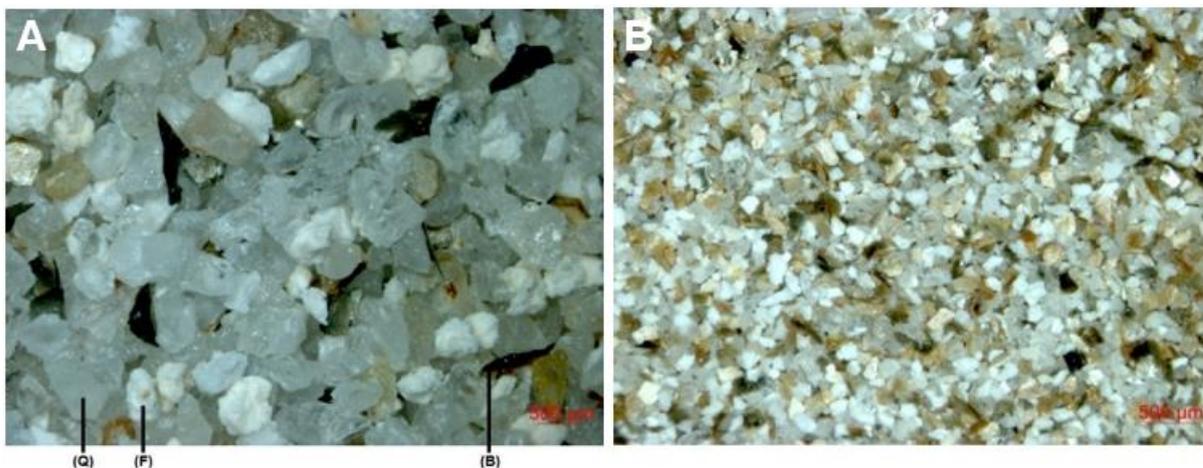
Figura 20 - Fotomicrografias dos grãos do Pegmatito 1. Observa-se a presença dos minerais quartzo, mica branca, feldspato e biotita.



Legenda: A) Fotomicrografia dos grãos referentes ao Pegmatito 1. B) Aproximação da fotografia de A. Quartzo (Q), Feldspato (F), Muscovita (M) e Biotita (B).

Fonte: O autor, 2022.

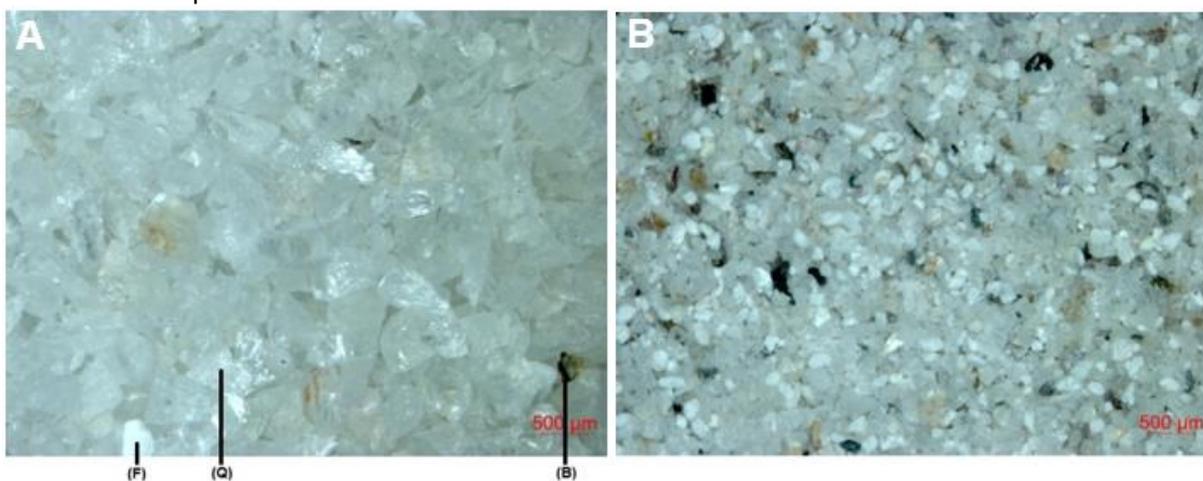
Figura 21 - Fotomicrografias dos grãos do Pegmatito 2. Observa-se a presença dos minerais quartzo, biotita e feldspato.



Legenda: A) Fotomicrografias dos grãos referentes ao Pegmatito 2. B) Aproximação da fotografia de A. Quartzo (Q), Feldspato (F) e Biotita (B).

Fonte: O autor, 2022.

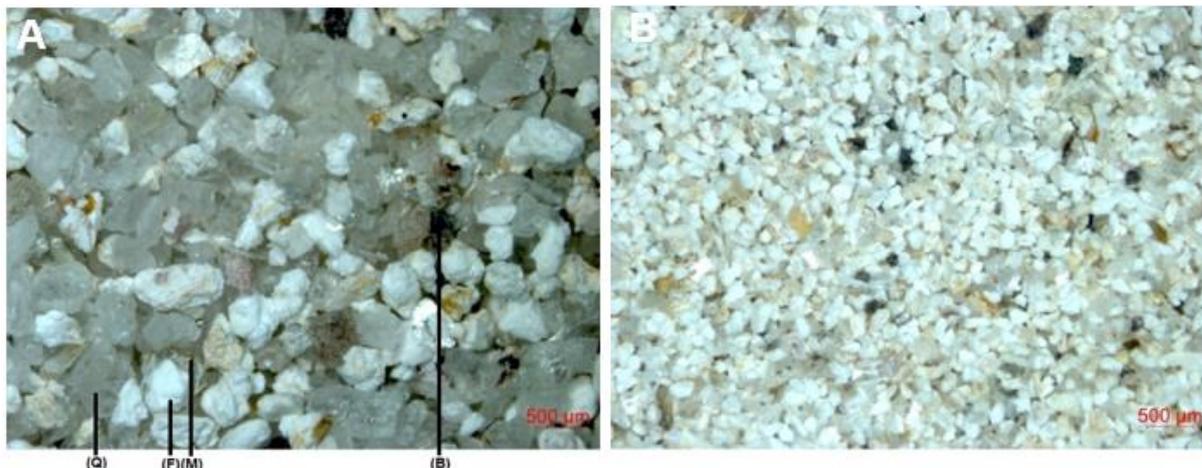
Figura 22 - Fotomicrografias dos grãos do Pegmatito 3. Observa-se a presença dos minerais quartzo, feldspato e biotita.



Legenda: A) Fotomicrografia dos grãos referentes ao Pegmatito 3. B) Aproximação da fotografia de A. Quartzo (Q) e Feldspato (F) e biotita (B).

Fonte: O autor, 2022.

Figura 23 - Fotomicrografias dos grãos do Pegmatito 4. Observa-se a presença dos minerais quartzo e feldspato, muscovita e biotita.



Legenda: A) Fotografia dos grãos referentes ao Pegmatito 4. B) Aproximação da fotografia de A. Quartzo (Q), Feldspato (F), Muscovita (M) e Biotita (B).

Fonte: O autor, 2022.

7.3 Classificação Granulométrica

Foi elaborado um gráfico que exhibe o percentual da massa acumulada e da massa passante da alíquota representativa de cada pegmatito. Os valores das massas retidas em cada peneira podem ser observados na Tabela 2.

Os gráficos exibem uma similaridade entre o comportamento linear das amostras que representam os Pegmatitos 1 (Figura 24), 2 (Figura 25) e 4 (Figura 27), sendo os valores tanto de massa passante quanto de massa acumulada bem similares. Os percentuais dos grãos que passaram pela peneira de 44 µm são de: 32,77 % para as amostras do Pegmatito 1, 31,86 % para as amostras do Pegmatito 2 e 20,45 % para as amostras do Pegmatito 4.

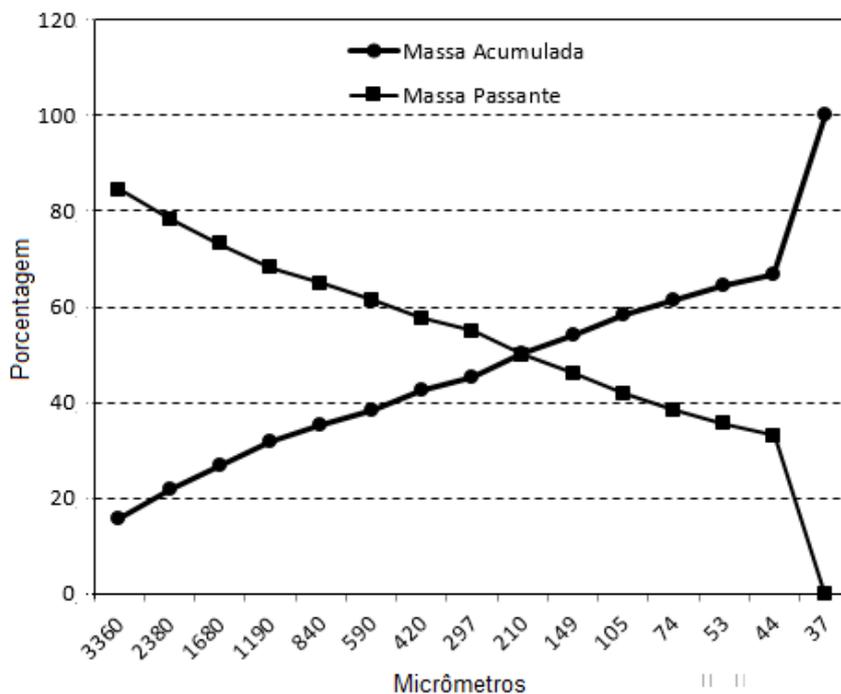
O gráfico das amostras referentes ao Pegmatito 3 (Figura 26) exhibe um comportamento um pouco diferente, sendo possível observar que 49,82 % dos grãos possuem granulometria abaixo de 44 µm.

Tabela 2 - Valores das massas retidas das alíquotas representativas de cada pegmatito.

Peneira (micrômetros)	Pegmatito 1 (g)	Pegmatito 2 (g)	Pegmatito 3 (g)	Pegmatito 4 (g)
3360	150,66	22,31	43,65	45,80
2380	64,22	84,05	138,29	87,16
1680	53,97	91,94	89,29	93,98
1190	49,64	117,73	67,09	113,45
840	31,07	80,93	36,18	75,03
590	33,14	50,28	30,10	64,03
420	38,42	55,28	36,93	77,79
297	26,70	22,29	8,43	35,73
210	49,77	24,27	8,98	36,62
149	38,29	24,99	9,24	36,80
105	41,46	27,78	9,91	42,28
74	33,89	28,45	10,00	31,06
53	30,17	23,38	8,75	27,40
>44	22,78	20,75	8,10	22,50
<44	329,72	315,39	499,38	203,03
Total	993,9	989,82	1002,32	992,66

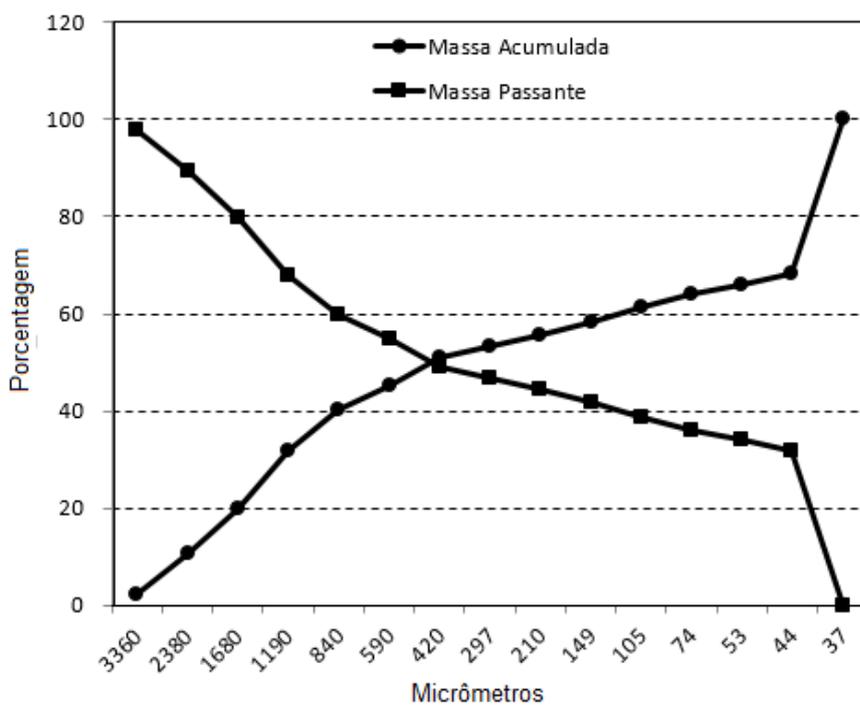
Fonte: O autor, 2022.

Figura 24 - Distribuição granulométrica da amostra do Pegmatito 1.



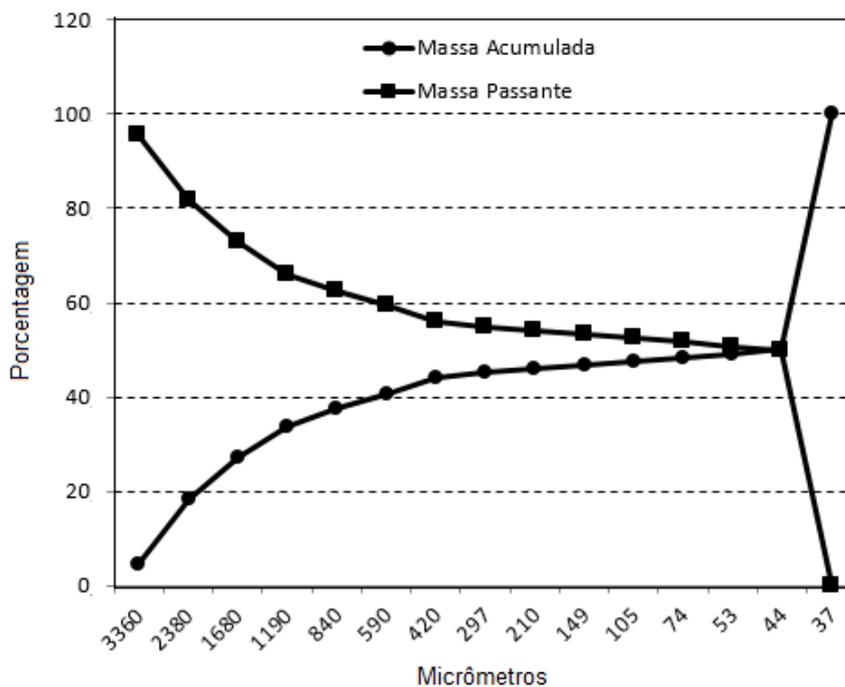
Fonte: O autor, 2022.

Figura 25 - Distribuição granulométrica da amostra do Pegmatito 2.



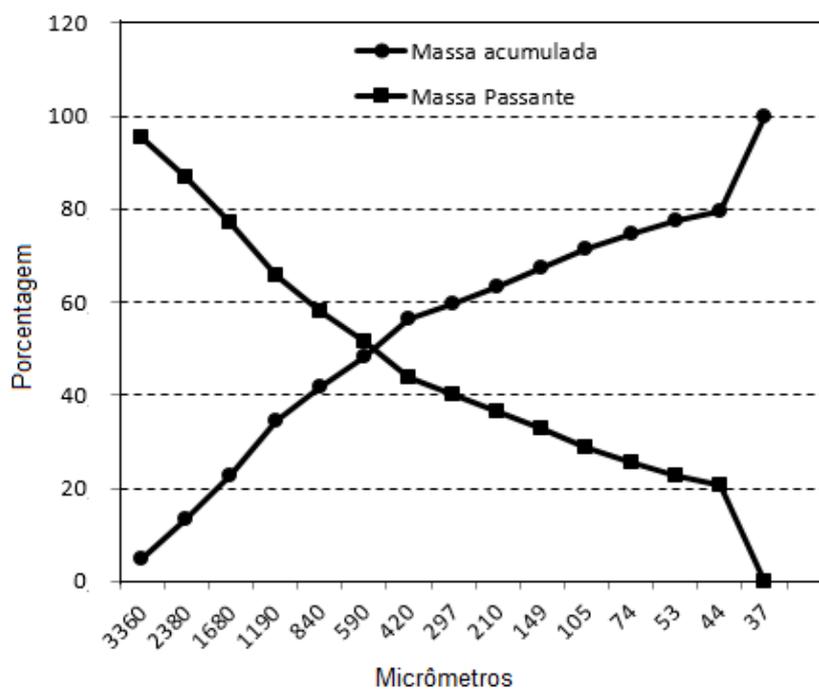
Fonte: O autor, 2022.

Figura 26 - Distribuição granulométrica da amostra do Pegmatito 3.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 27 - Distribuição granulométrica da amostra do Pegmatito 4.



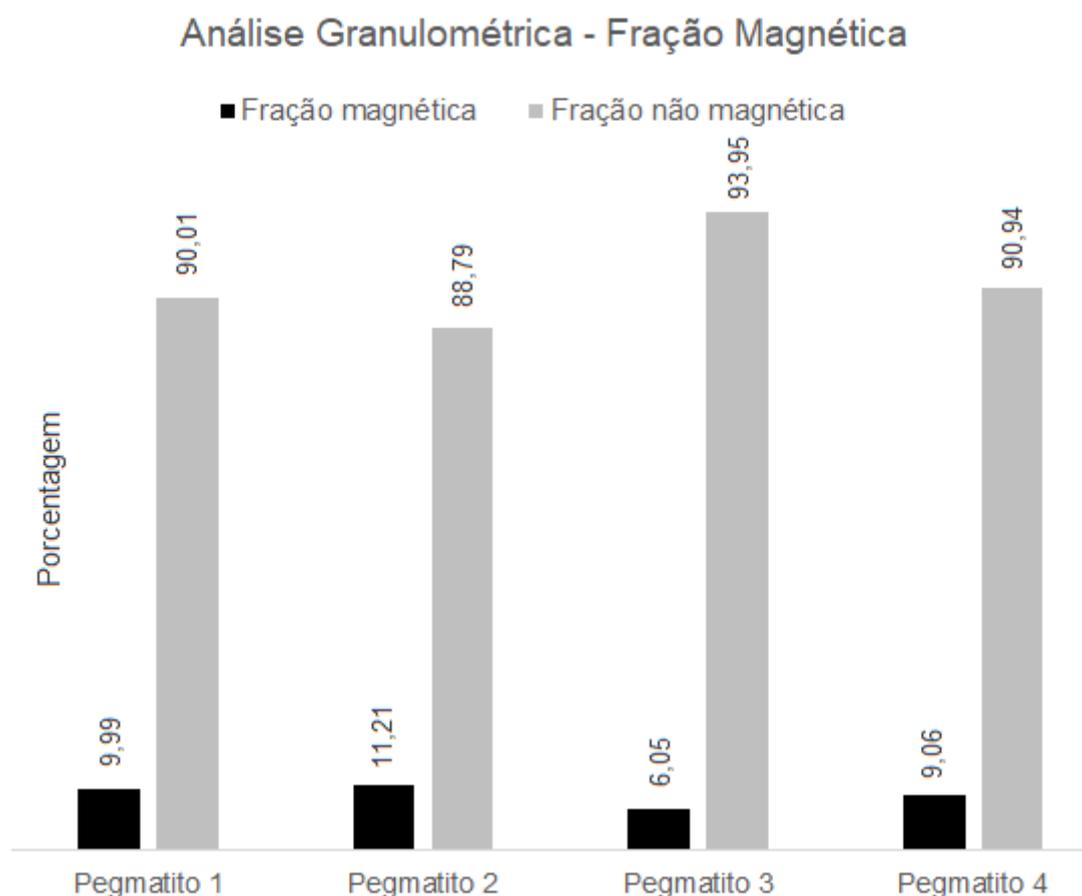
Fonte: O autor, 2022.

7.4 Separação Magnética

A separação magnética foi realizada utilizando cerca de 1 kg da fração < 44 μm . Foi elaborado um gráfico exibindo os valores expressos em porcentagem do material quando submetido ao processo de separação magnética no separador Boxmag Rapid.

Em relação ao Pegmatito 1 (Figura 28), a fração não magnética foi de 90,01 % e a magnética 9,99 %. Já o Pegmatito 2, apresentou como valores 88,79 % relacionado a fração não magnética e 11,21 % da fração magnética. O Pegmatito 3 teve um valor de 93,95 % para a fração não magnética e 6,05 % da fração magnética. Por fim, o Pegmatito 4 apresentou 90,94 % da fração não magnética e 9,06 % da fração magnética.

Figura 28 - Gráfico da análise granulométrica referente a fração magnética dos pegmatitos estudados.



Fonte: O autor, 2022.

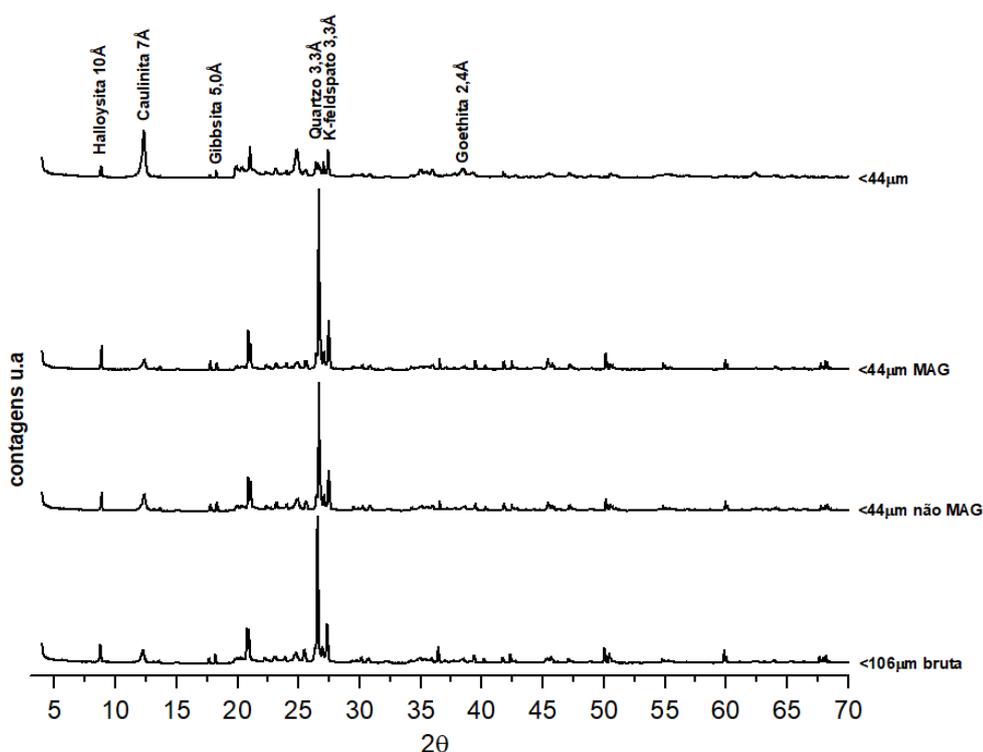
7.5 Difratomia de Raios X

Foram analisados por meio da difratometria de raios X 16 amostras dos quatro pegmatitos estudados. Cada pegmatito possui quatro frações que foram analisadas: fração bruta, fração magnética < 44 μm , fração não magnética < 44 μm e fração < 44 μm .

Os resultados (Figura 29, 30, 31 e 32) indicaram a presença de picos característicos de K-feldspato em aproximadamente 3,8 Å e 3,2 Å, quartzo em 3,3 Å e 4,2 Å, halloysita/caulinita em ~7 Å (001) e em 10 Å, goethita em aproximadamente 2,4 Å e gibbsita em aproximadamente 5 Å.

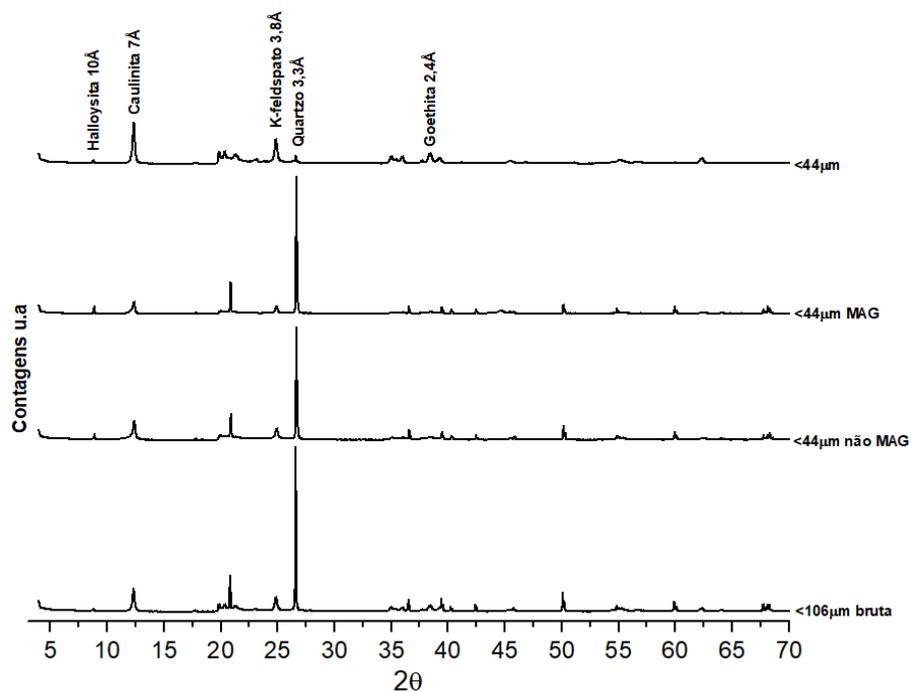
Nos difratogramas de fração < 44 μm , percebe-se um aumento na intensidade de caulinita e diminuição do quartzo. O inverso acontece com o difratograma da fração bruta. Isto acontece, pois a caulinita concentra-se nas frações mais finas.

Figura 29 - Difratomas de raios X das amostras do Pegmatito 1.



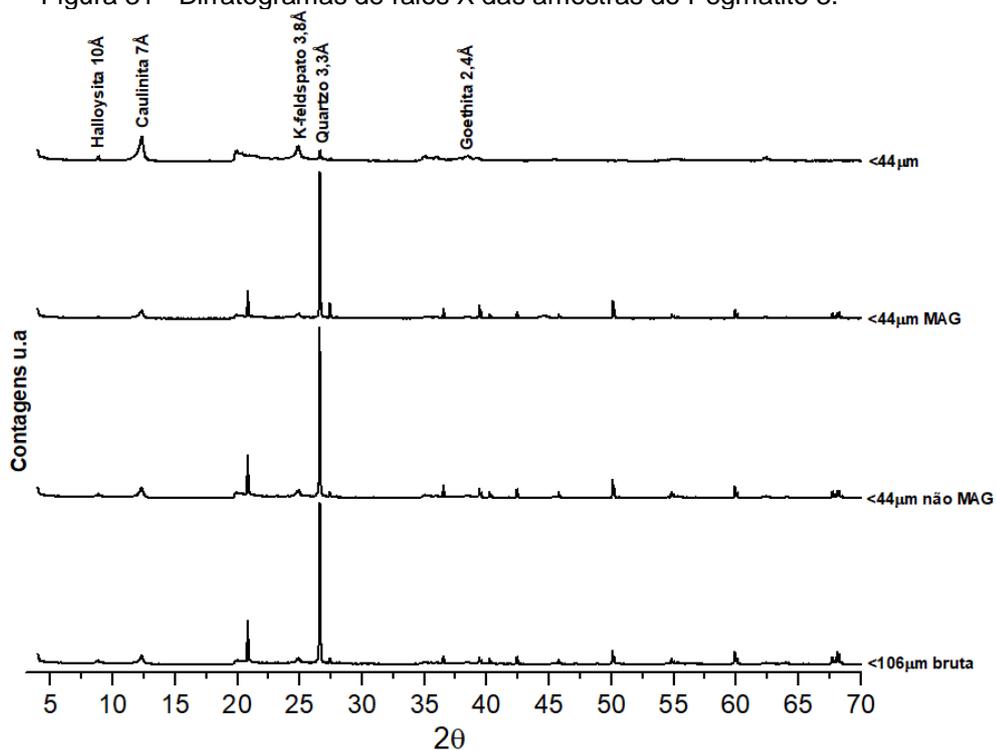
Fonte: O autor, 2022.

Figura 30 - Difratoigramas de raios X para as amostras do Pegmatito 2.



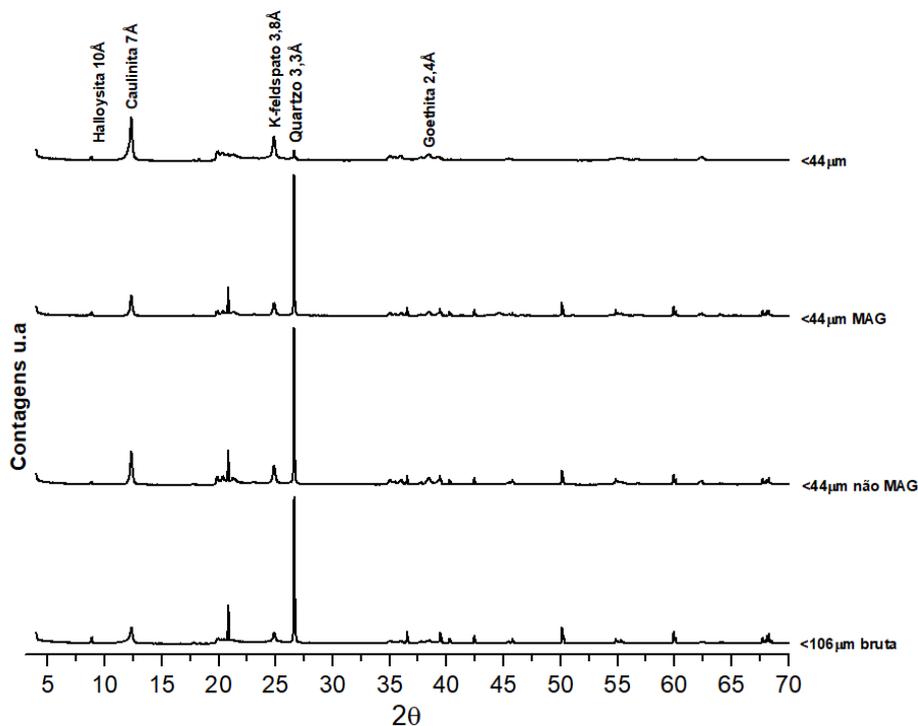
Fonte: O autor, 2022.

Figura 31 - Difratoigramas de raios X das amostras do Pegmatito 3.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 32 - Difratogramas de raios X das amostras do Pegmatito 4.



Fonte: O autor, 2022.

7.6 Índice de Cristalinidade de Hinckley

O índice de cristalinidade de Hinckley foi criado com o intuito de medir o grau de cristalinidade da caulinita. O propósito deste índice é estimar o grau de desordem da caulinita, pois o grau de seu ordenamento estrutural influencia as propriedades que são exploradas pela indústria.

A figura 33 exibe os parâmetros utilizados na obtenção dos valores dos índices de Hinckley por meio dos picos característicos de caulinitas dos difratogramas de cada pegmatito estudado, onde “A” é a altura da reflexão d_{110} e “B” é a altura da reflexão d_{111} , onde ambas são medidas a partir do fundo dos inter-picos e “At” é a altura do pico total medido a partir da linha de “background”. A partir da obtenção desses valores, o índice foi obtido pelo somatório do valor de “A” mais “B” e dividido pelo valor de “At”. Os valores foram obtidos com o auxílio dos *softwares* Origin e CorelDraw.

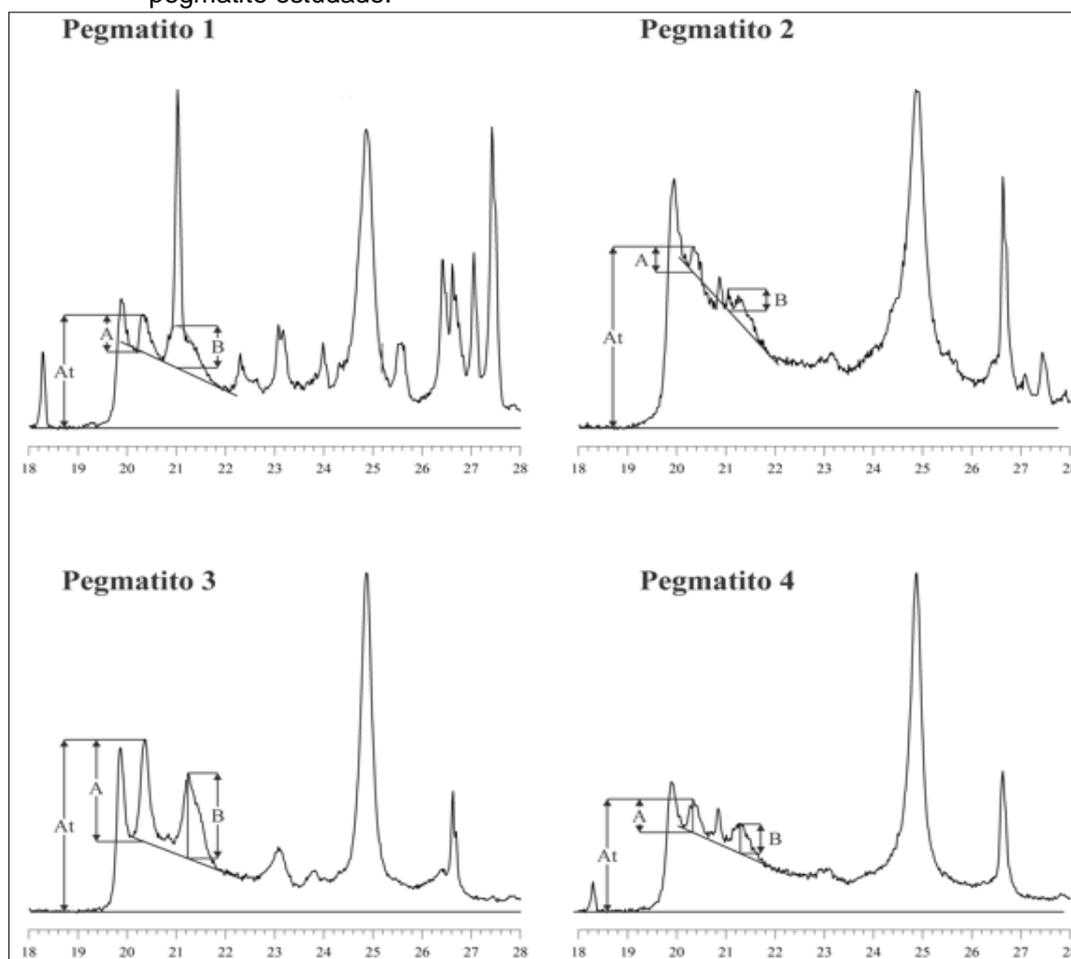
Os índices de cristalinidades de cada pegmatito estão apresentados na Tabela 3.

Os valores variam de 0,26 indicando uma caulinita mal cristalizada até 1,09 indicando uma caulinita bem cristalizada. Os valores encontram-se dentro do limite propostos por Plançon *et al.*, (1988).

Tabela 3: Comparativo entre os índices de cristalinidade de Hinckley para a caulinita dos pegmatitos estudados.

Pegmatito	A	B	A + B	At	IH
Pegmatito 1	0,56	0,64	1,21	1,72	0,70
Pegmatito 2	0,39	0,34	0,73	2,76	0,26
Pegmatito 3	1,55	1,30	2,85	2,62	1,09
Pegmatito 4	0,51	0,45	0,96	1,72	0,56

Figura 33 - Parâmetros para o cálculo do índice de cristalinidade da caulinita para cada pegmatito estudado.



Fonte: O autor, 2022.

7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

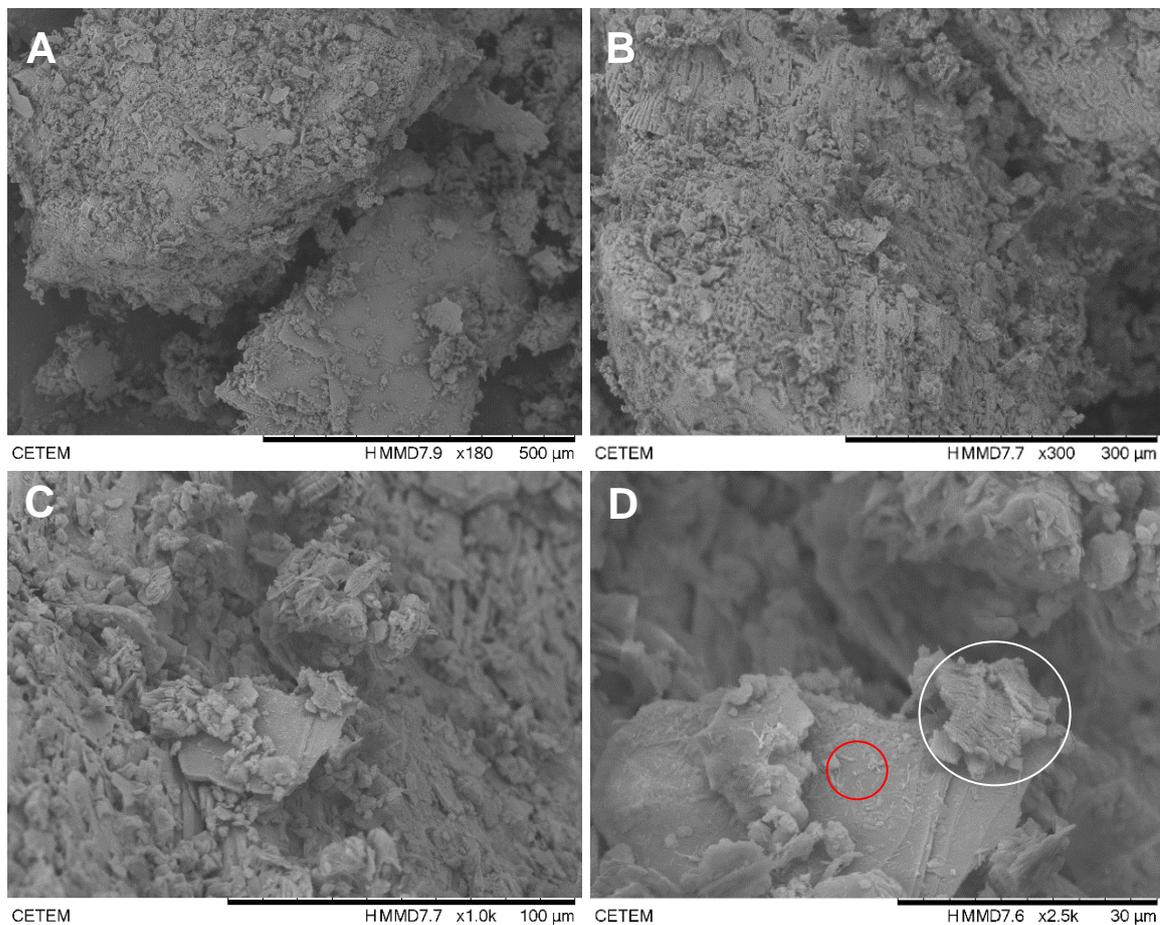
As imagens geradas por meio da microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para identificação da caulinita e da halloysita nas frações brutas e frações argila. Foram utilizadas imagens do tipo BSE (imagem eletrônica retroespalhada) sobreposta as do tipo ES (imagem de elétrons secundários), ou seja, imagem mista. Nas frações brutas (Figura 34, 38, 42 e 46) foram observados os grãos de feldspato, bem como sua interação da caulinita/halloysita. Nas frações argila do Pegmatito 1 (Figura 35), Pegmatito 2 (Figura 39) e Pegmatito 4 (Figura 47) ocorrem cristais de caulinita com morfologia placoide e pseudo-hexagonal e halloysita com hábito tubular, além da presença de grãos de feldspato e quartzo. Já nas frações argila do Pegmatito 3 (Figura 43) ocorrem somente caulinita com morfologia placoide com alguns grãos de quartzo.

O aparecimento de tubos de halloysita não só na parte topográfica, mas também nos interstícios dos grãos de feldspatos, sugerem que a halloysita é formada a partir do processo intempérico desses minerais. Das imagens analisadas, observa-se que quando a halloysita ocorre junto à caulinita, a quantidade de tubos de halloysita é maior quando a caulinita apresenta-se mal formada. Quanto mais o pegmatito sofre intemperismo, mais caulinita é formada e menos halloysita ele terá, parecendo haver uma recristalização de halloysita para caulinita.

Foram realizadas análises de EDS das amostras (Figuras 36, 40, 44 e 48) e gerado gráficos (Figuras 37, 41, 45, 49) no intuito de confirmar a presença de halloysita/caulinita pela composição química dos pegmatitos estudados. Os resultados indicam os elementos Al, Si e O. A presença desses elementos confirma a composição química da halloysita/caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

Nas imagens das amostras do Pegmatito 1, a fração bruta (Figura 34), é possível perceber os grãos de feldspato levemente alterados, com grãos de caulinita e halloysita que se formaram a partir do seu intemperismo. Observa-se a caulinita em formato de *booklets* (Figura 35A, B) variando de 15 a 25 μm , halloysita com morfologia tubular em todas as imagens chegando até 3 μm e grãos de feldspato chegando até 45 μm . É possível observar também que os tubos de halloysita crescem sobre os grãos de feldspato (Figura 35C, D).

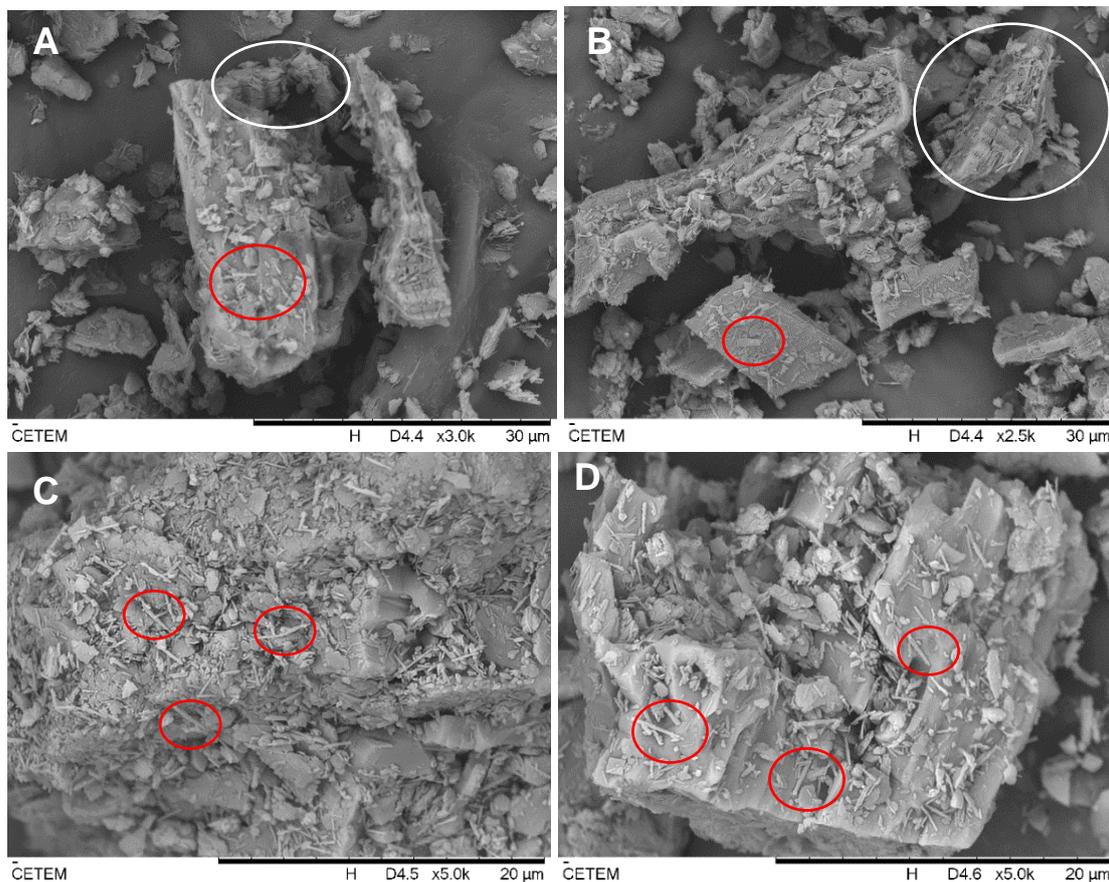
Figura 34 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração bruta do Pegmatito 1.



Legenda: A, B) Imagens de grãos de feldspato exibindo corrosão. C, D) Aproximação de B. Os círculos vermelhos indicam a halloysita tubular e os círculos brancos indicam a caulinita.

Fonte: O autor, 2022.

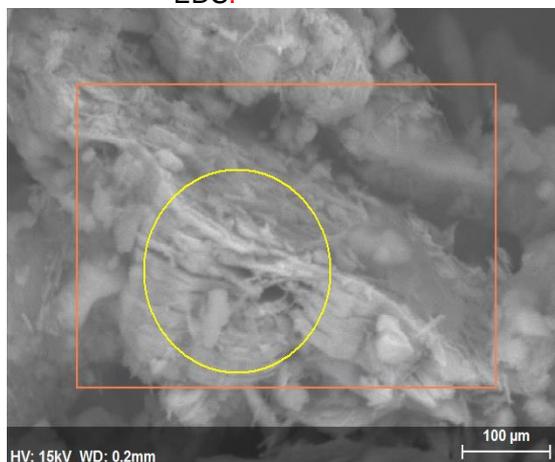
Figura 35 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 1.



Legenda: A, B) Presença de halloysita tubular associada com caulinita. C, D) Halloysita tubular na amostra sobre o grão de feldspato. Os círculos vermelhos indicam a presença de halloysita tubular e os círculos brancos indicam a presença.

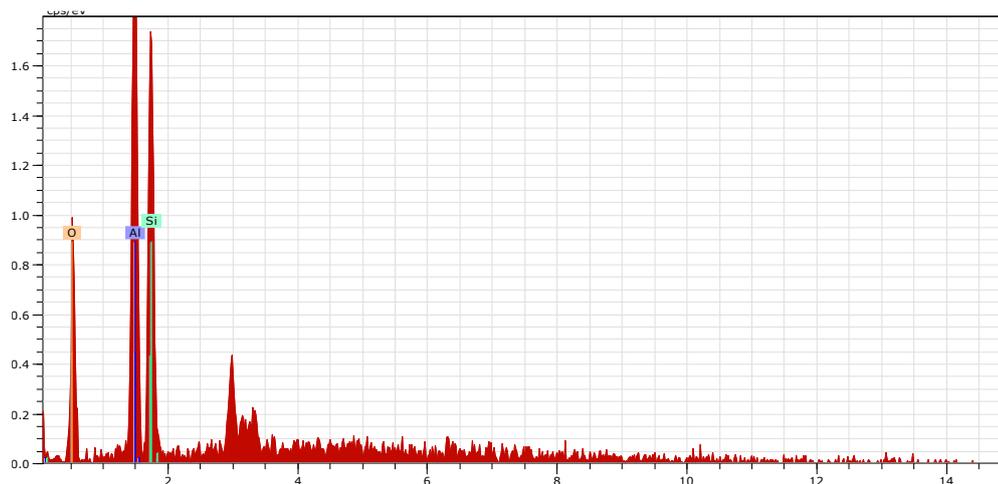
Fonte: O autor, 2022.

Figura 36 - Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 1 com o alvo em amarelo para análise de EDS.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 37 - Gráfico EDS referente à amostra do Pegmatito 1.



Fonte: O autor, 2022.

Tabela 4 - Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 1 pelo EDS.

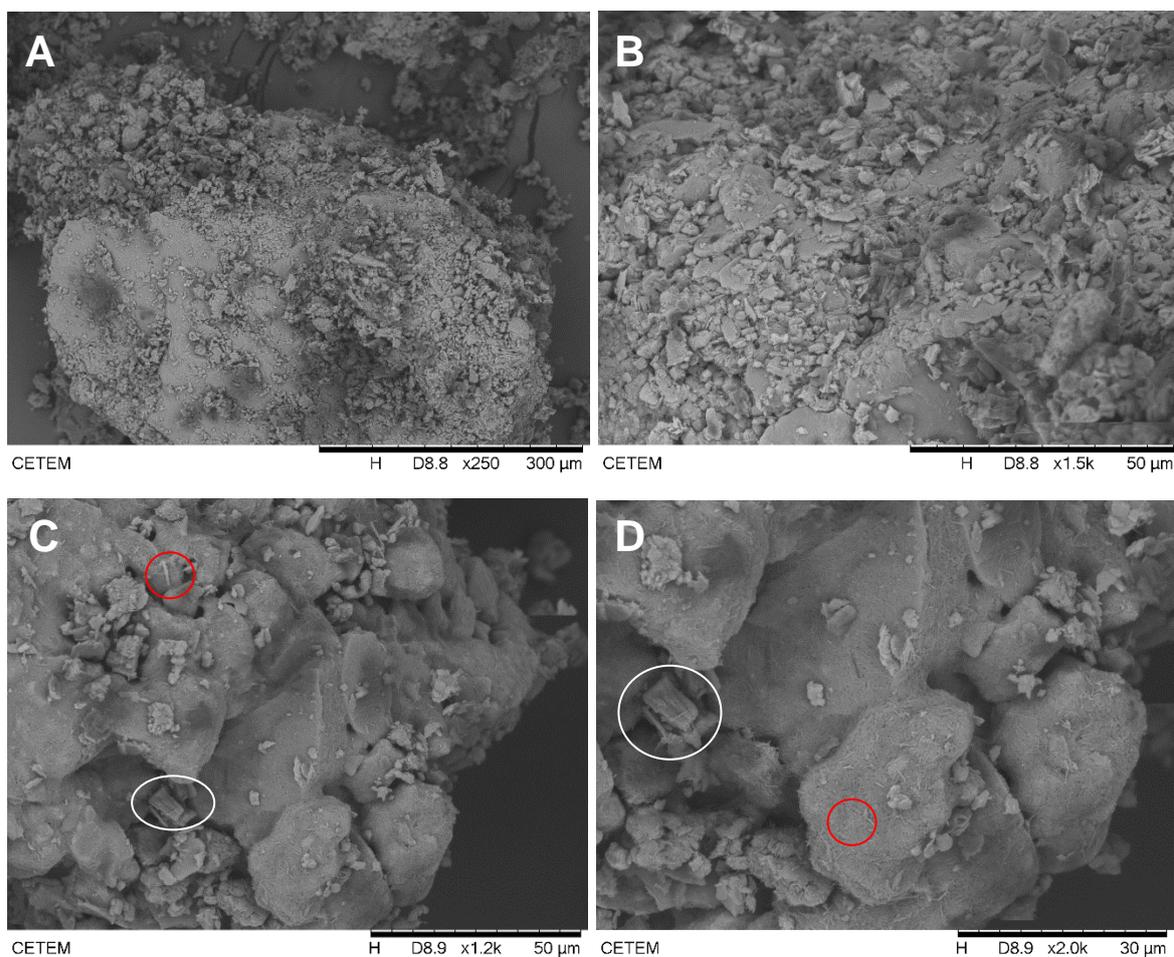
Elemento	Teor em peso (%)	Teor em peso (%)	% atômica	Erro %
Oxigênio	27,36	40,23	53,64	5,5
Alumínio	20,81	30,59	24,19	1,0
Silício	19,85	29,18	22,17	0,8
Total:	69,02	100,00	100,00	

Fonte: O autor, 2022.

No Pegmatito 2, caulinita pode observada na fração bruta (Figura 38D). Os tubos de halloysita crescem sobre os grãos de feldspato, exibindo uma superfície

rica do argilomineral. Nas frações < 44 μm (Figura 39), é possível observar os tubos de halloysita chegando até aproximadamente 3 μm , grãos de feldspato passando de 40 μm .

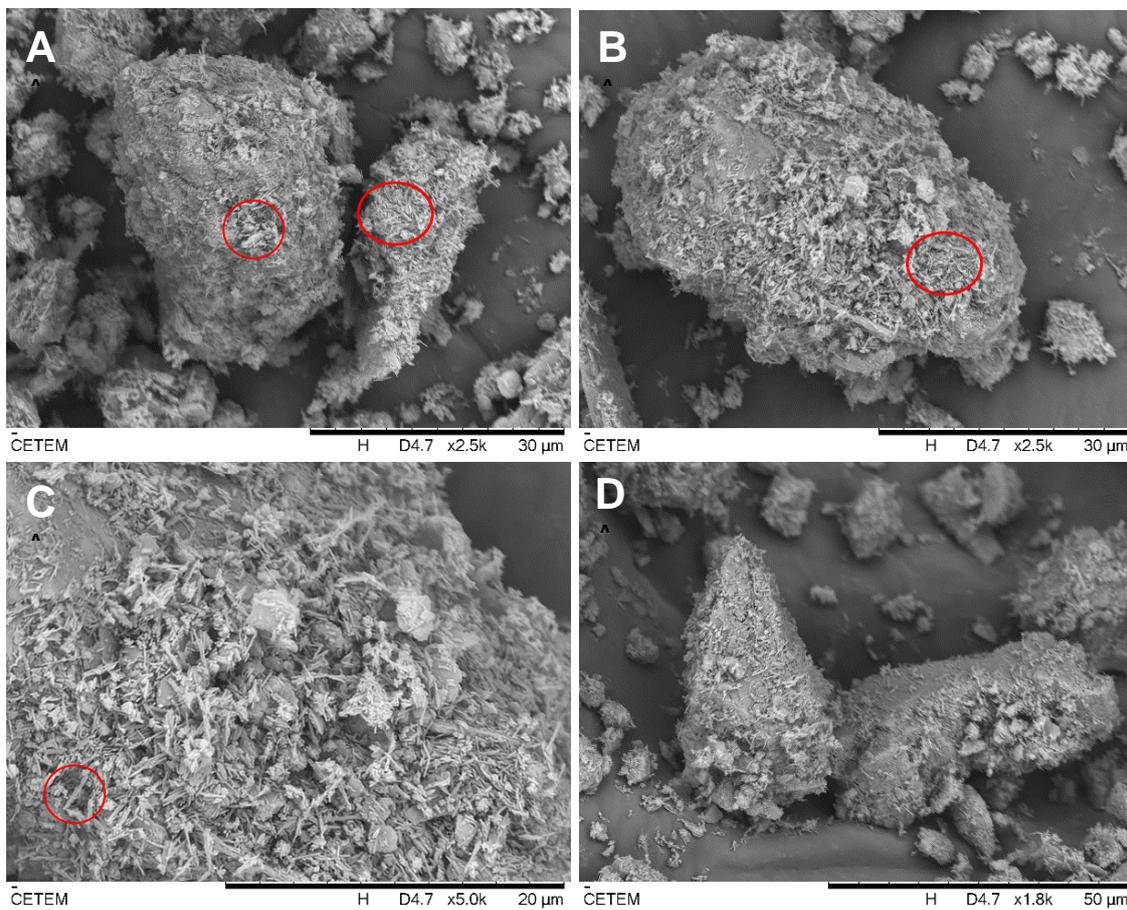
Figura 38 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração bruta do Pegmatito 2.



Legenda: A) Grão de feldspato. B) Aproximação de A. C) Grão de feldspato exibindo caulinita e halloysita. D) Aproximação de C. Os círculos vermelhos indicam a halloysita tubular e os círculos brancos indicam a caulinita.

Fonte: O autor, 2022.

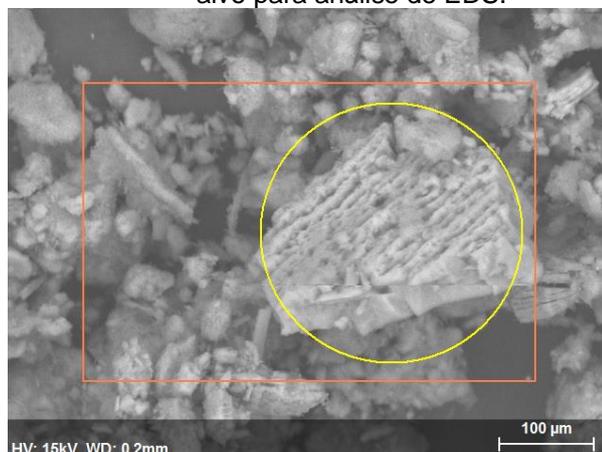
Figura 39 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 2.



Legenda: A, B, C, D) Grãos de feldspato com tubos de halloysita. Os tubos de halloysita foram assinalados com círculos vermelho.

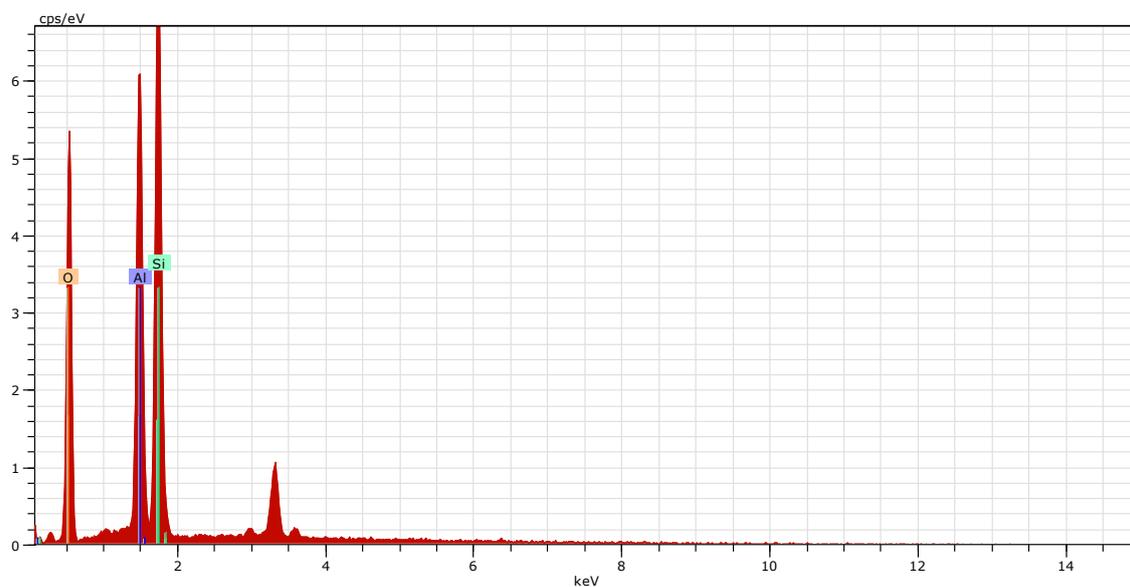
Fonte: O autor, 2022.

Figura 40 - Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 2 com o alvo para análise de EDS.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 41 - Gráfico EDS referente à amostra do Pegmatito 2.



Fonte: O autor, 2022.

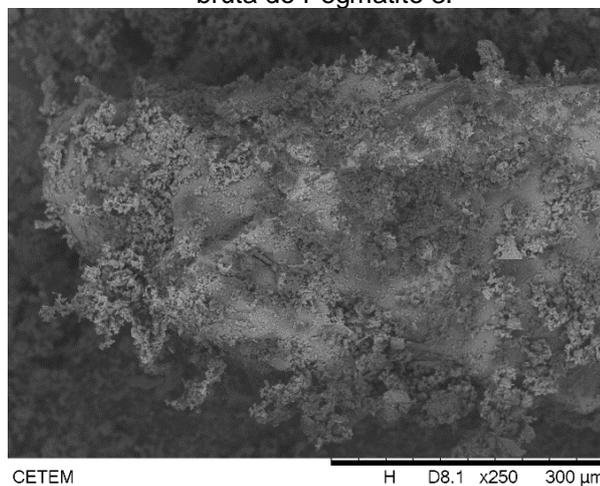
Tabela 5 - Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 2 pelo EDS.

Elemento	Teor em peso (%)	Teor em peso (%)	% atômica	Erro (%)
Oxigênio	42,28	50,25	63,57	5,0
Alumínio	25,21	29,96	21,59	1,1
Silício	16,65	19,79	14,85	0,8
Total:	84,14	100,00	100,00	

Fonte: O autor, 2022.

Diferente dos outros pegmatitos, não foi encontrada halloysita no Pegmatito 3. É possível observar na fração bruta o feldspato corroído pelo processo intempérico (Figura 42). Na fração $< 44 \mu\text{m}$, é possível observar a abundância de caulinita com hábito pseudo-hexagonal formando *booklets* variando de 3 a 40 μm (Figura 43). A presença desses *booklets* de caulinita bem formados indica que o mineral foi formado *in situ*. Essa amostra foi a que apresentou o maior índice de cristalinidade, refletindo em grãos bem formados.

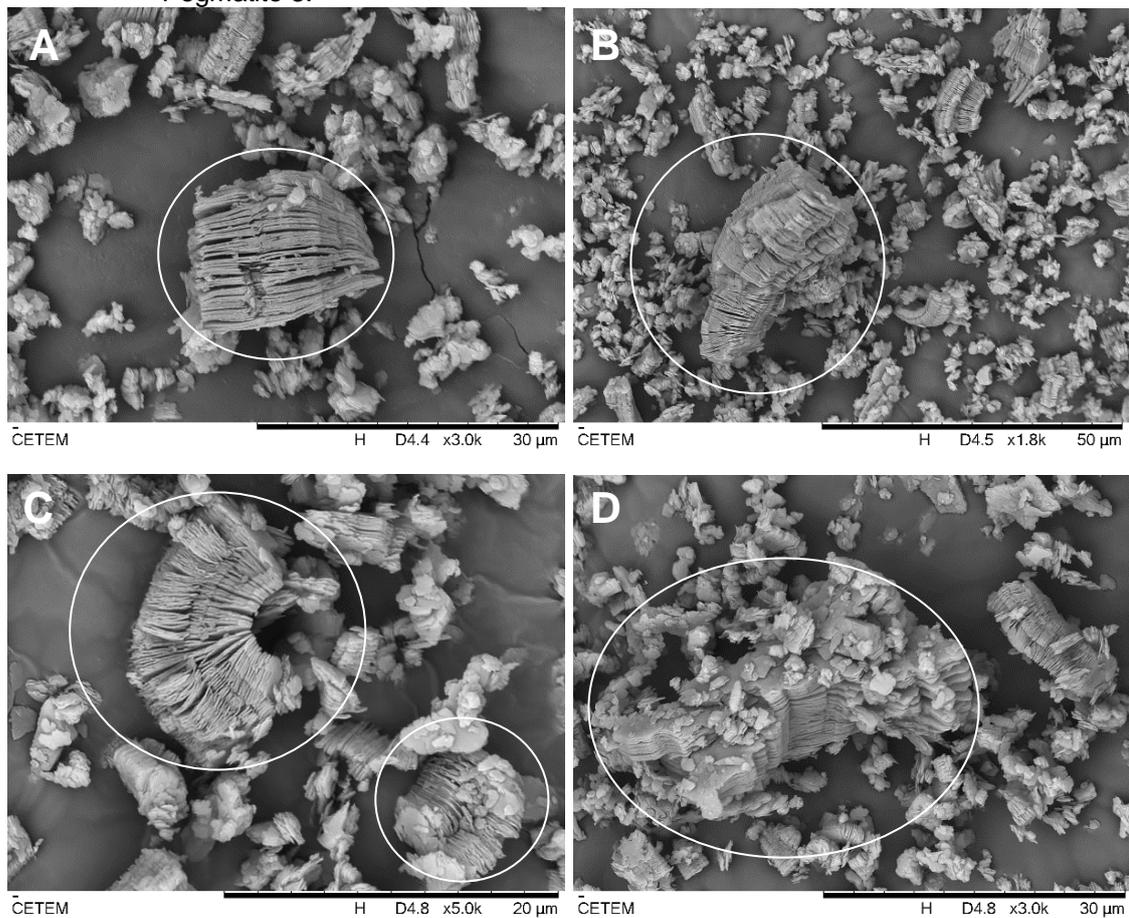
Figura 42 - Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração bruta do Pegmatito 3.



Legenda: Grão de feldspato exibindo superfície irregular devido à ação intempérica.

Fonte: O autor, 2022.

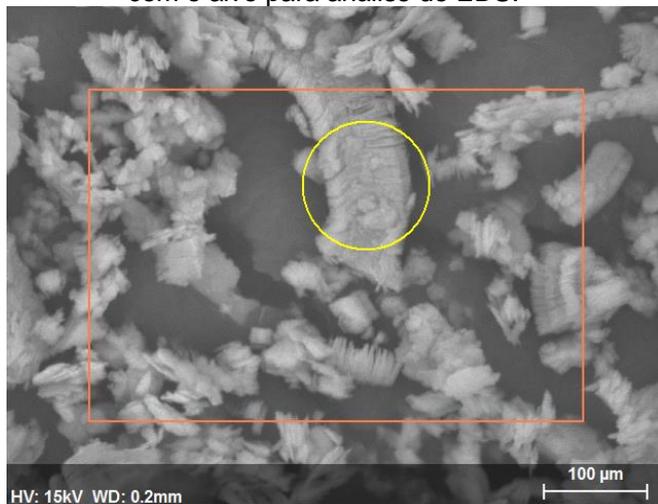
Figura 43 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 3.



Legenda: A, B, C, D) Em todas as imagens foram feitos círculos brancos indicando a presença de caulinita formando *booklets* nas amostras.

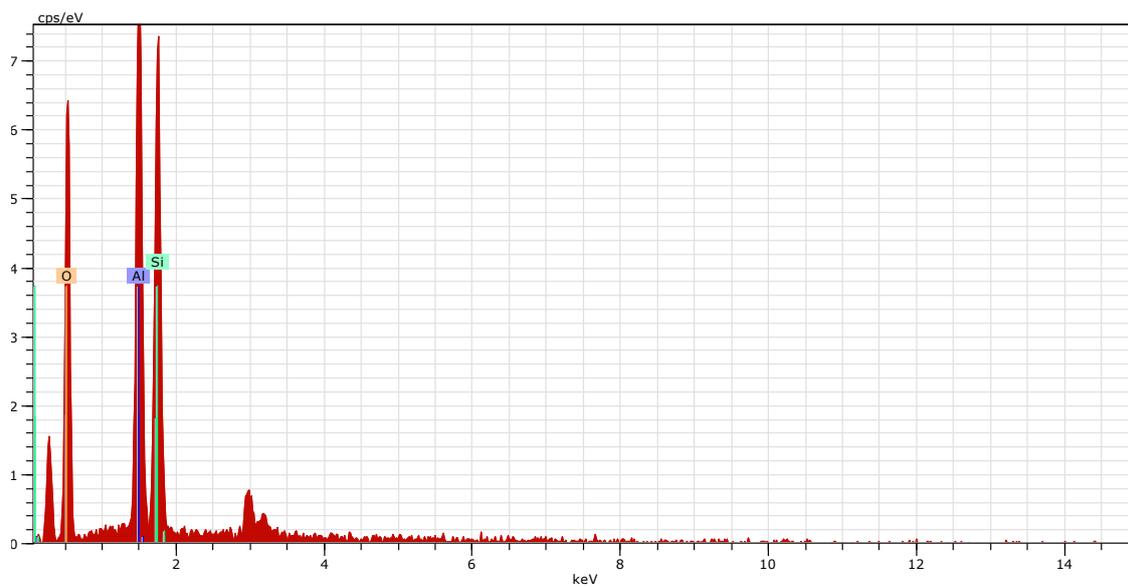
Fonte: O autor, 2022.

Figura 44 - Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 3 com o alvo para análise de EDS.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 45 - Gráfico EDS referente à amostra do Pegmatito 3.



Fonte: O autor, 2022.

Tabela 6 - Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 3 pelo EDS.

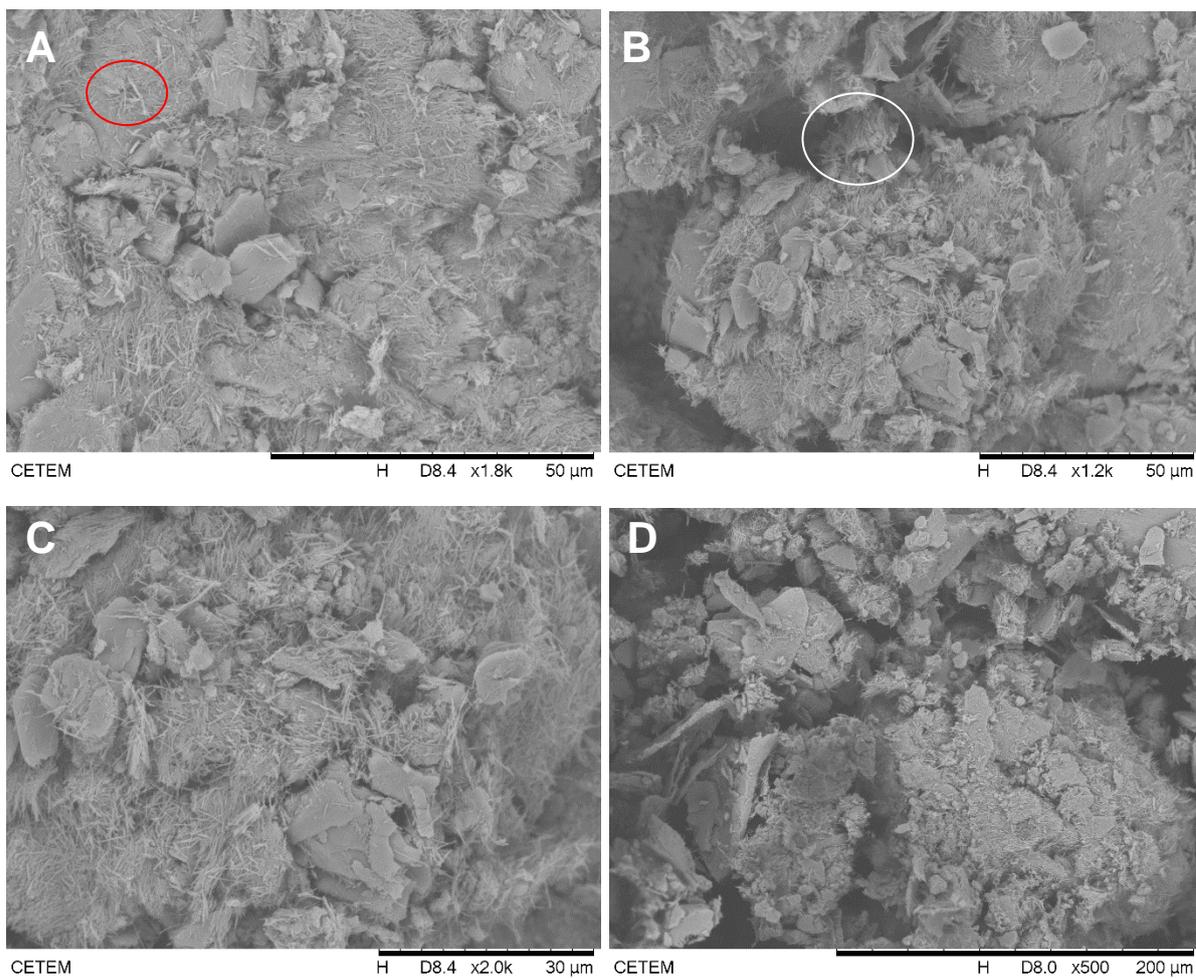
Elemento	Teor em peso	Teor em peso	% atômica	Erro %
Oxigênio	32,80	41,11	54,60	4,7
Alumínio	25,45	31,90	24,14	1,1
Silício	21,54	26,99	21,26	1,0
Total:	79,80	100,00	100,00	

Fonte: O autor, 2022.

Na fração bruta (Figura 46) do Pegmatito 4, os grãos de feldspato mostram uma forte relação com os tubos de halloysita. É possível observar que a halloysita ocorre, preferencialmente, na superfície dos grãos de feldspato em relação à superfície da caulinita, indicando, mais uma vez, que a halloysita se forma a partir do próprio grão de feldspato e conforme o grão vai intemperizando, ela recristaliza para caulinita.

É possível observar a caulinita em formato de *booklets* (Figura 47A) variando de 15 a 25 μm , halloysita com morfologia tubular em todas as imagens chegando até 3 μm . Assim como no Pegmatito 1, é possível observar que os tubos de halloysita crescem sobre os grãos de feldspato (Figura 47B, C, D).

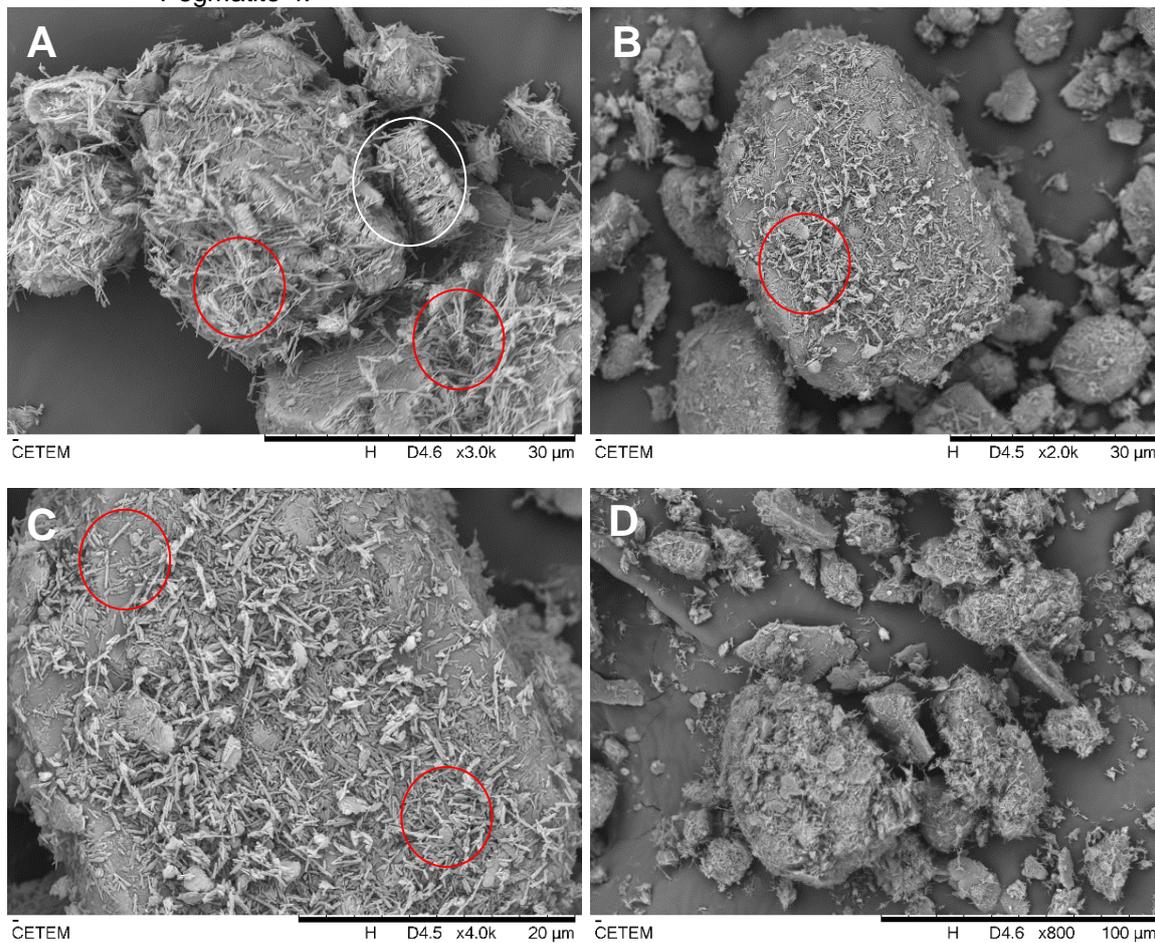
Figura 46 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração bruta do Pegmatito 4.



Legenda: A, B, C, D) Grãos de feldspato exibindo abundância de halloysita. Os círculos vermelhos indicam a halloysita tubular e os círculos brancos indicam a caulinite.

Fonte: O autor, 2022.

Figura 47 - Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 4.



Legenda: A) Presença de halloysita tubular associada com caulinita. B) Presença de halloysita tubular. C) Aproximação de B exibindo os tubos de halloysita. D) Grão de feldspato exibindo halloysita. Os círculos vermelhos indicam a halloysita tubular e os círculos brancos indicam a caulinita.

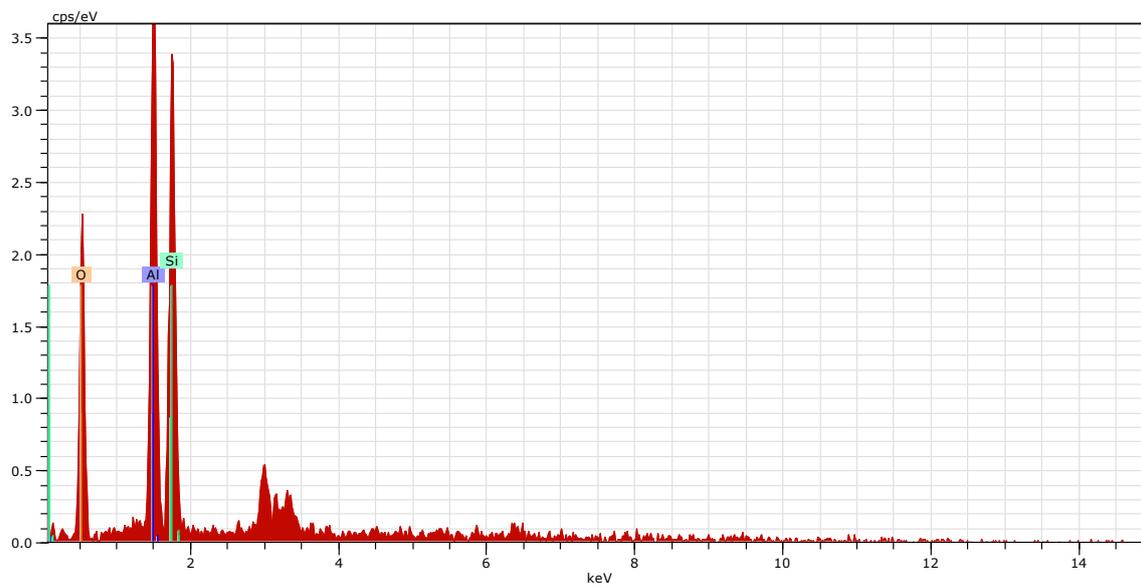
Fonte: O autor, 2022.

Figura 48 - Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da fração < 44 μm do Pegmatito 4 com alvo para análise de EDS.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 49 - Gráfico de EDS referente à amostra do Pegmatito 4.



Fonte: O autor, 2022.

Tabela 7 - Porcentagem de elementos químicos do Pegmatito 4 pelo EDS.

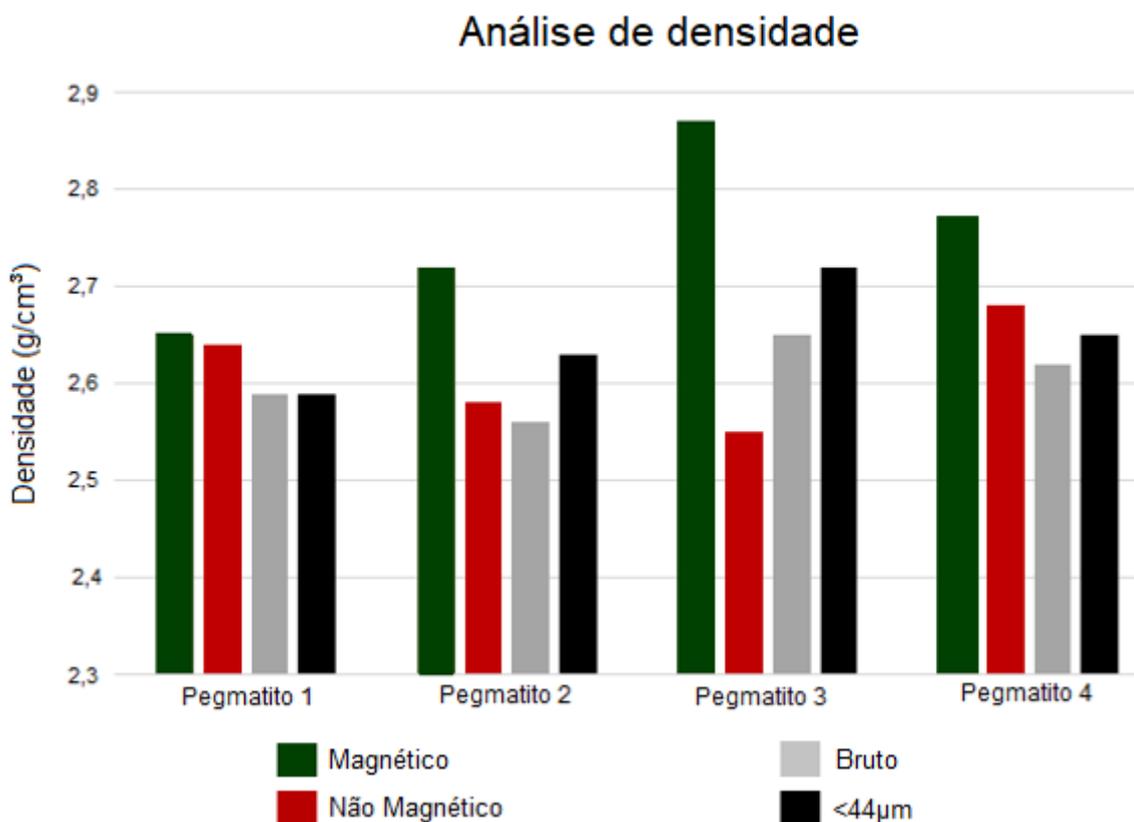
Elemento	Teor em peso (%)	Teor em peso (%)	% atômica	Erro (%)
Oxigênio	32,97	48,06	61,45	5,1
Alumínio	18,91	27,57	20,08	0,8
Silício	16,72	24,37	18,48	0,8
Total:	68,59	100,00	100,00	

Fonte: O autor, 2022.

7.8 Análise de densidade por picnometria a gás hélio

Os resultados das análises de densidade através do picnômetro a hélio (Figura 50), indicaram que as amostras apresentam densidade média entre 2,58 g/cm³ (fração não magnética do Pegmatito 2) e 2,87 g/cm³ (fração magnética do Pegmatito 3). As frações que apresentaram maior densidade são as magnéticas.

Figura 50 - Gráfico das análises de densidade referente às frações dos pegmatitos estudados.



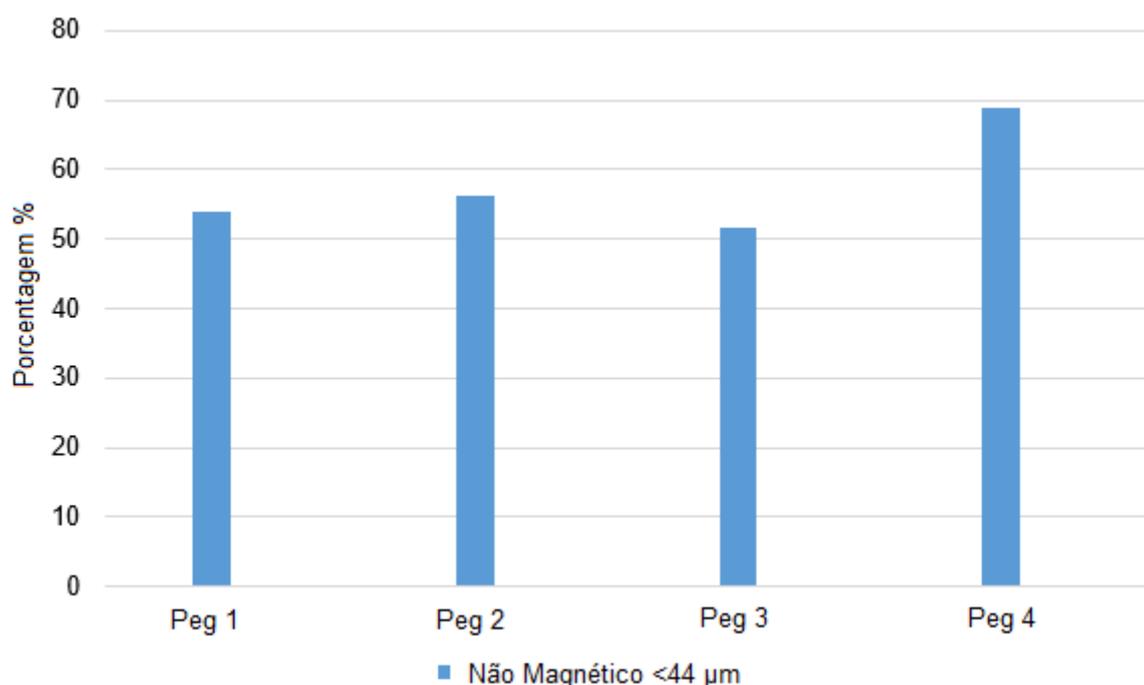
Fonte: O autor, 2022.

7.9 Índice de alvura

Os resultados dos índices de alvura das amostras analisadas foram obtidos nas frações não magnética < 44 μm .

Os valores variam de 51,52 até 68,98 (ISO %) (Figura 51). O maior valor está relacionado ao Pegmatitos 4, provavelmente pelo fato de possuir um teor menor de ferro e titânio como impurezas (GONÇALVES *et al.*, 2012).

Figura 51 - Gráfico comparativo entre os índices de alvura (% ISO).



Fonte: O autor, 2022.

7.10 Fluorescência de Raios X

Os resultados químicos obtidos por fluorescência de raios X das amostras referentes aos Pegmatitos 1 e 3 (Tabela 8) (Figura 52) mostram um predomínio de SiO_2 como sendo o composto químico mais abundante nas amostras, variando de 44,1 % na amostra 3 < 44 μm até 61 % na amostra 1 magnética.

O segundo composto químico em concentração é o Al_2O_3 com resultados que variam de 25,5 % até 36,4 %. O terceiro grupo de óxidos com o maior

percentual é o K_2O , onde o Pegmatito 1 se difere do Pegmatito 3 por apresentarem valores mais significativos. No Pegmatito 1, os valores variam de 3,6 % a 5,0 % enquanto no Pegmatito 3 os valores estão todos abaixo de 1 %.

A presença de óxidos de ferro não é significativa, normalmente com valores abaixo de 1 % com exceção das amostras 1 magnética, amostra 3 magnética e amostra 3 não magnética.

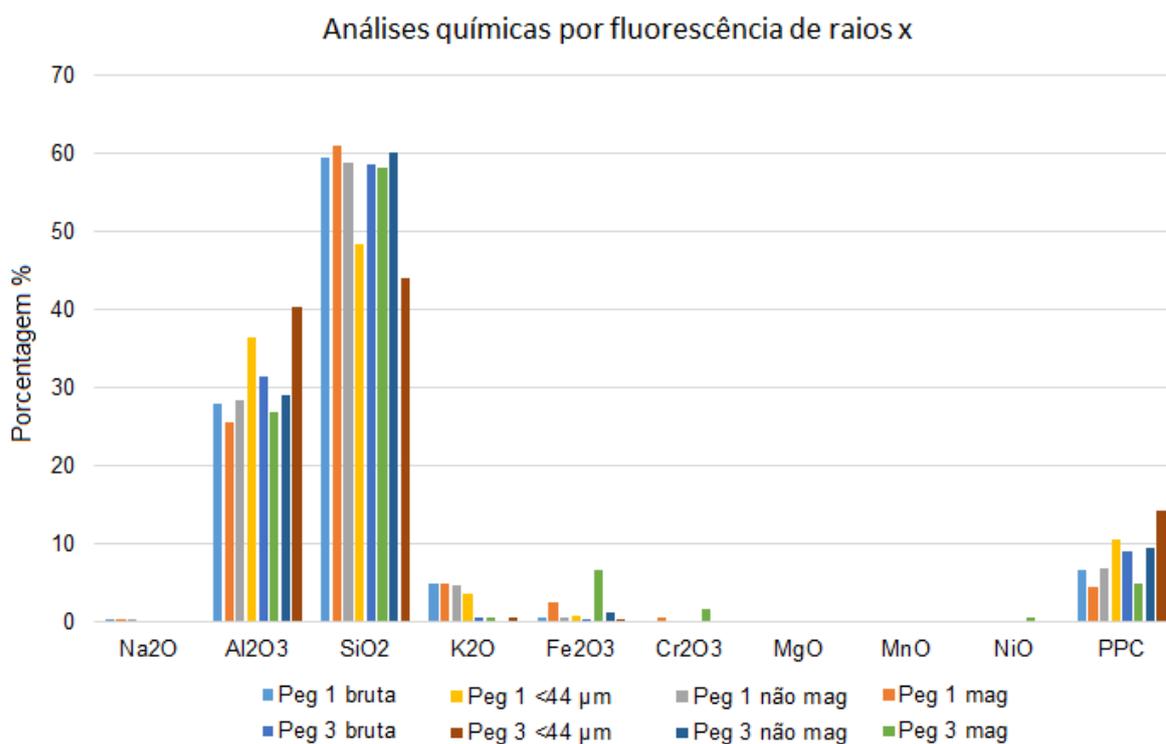
Os demais óxidos, com raras exceções apresentam-se abaixo de 0,1 %.

Tabela 8 - Resultados das análises obtidas por químicas por FRX das amostras referentes aos Pegmatitos 1 e 3 em diferentes frações granulométricas (% peso).

Analitos	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	NiO	PPC
Amostra/Concentração	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Peg 1 bruta	0,34	27,9	59,5	5,0	0,59	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,6
Peg 1 <44 µm	0,25	36,4	48,3	3,6	0,88	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	10,6
Peg 1 não mag	0,33	28,4	58,9	4,7	0,70	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,9
Peg 1 mag	0,35	25,5	61,0	4,9	2,6	0,62	0,12	<0,1	0,23	4,6
Peg 3 bruta	<0,1	31,5	58,5	0,54	0,42	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	9,1
Peg 3 <44 µm	<0,1	40,4	44,1	0,67	0,46	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	14,3
Peg 3 não mag	<0,1	29,0	60,1	0,29	1,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	9,5
Peg 3 mag	<0,1	27,0	58,2	0,54	6,7	1,8	<0,1	0,13	0,61	5,0

Fonte: O autor, 2022.

Figura 52 - Gráfico das análises químicas por fluorescência de raios X dos Pegmatitos 1 e 3.



Fonte: O autor, 2022.

8 DISCUSSÕES

Nos afloramentos descritos não foi possível observar feições estruturais, principalmente por serem pegmatitos intemperizados e também rejeitos de trabalhos antigos de extração mineral.

Os pegmatitos estão inseridos em um contexto geológico com grande suscetibilidade a intemperismo devido à temperatura elevada e alta precipitação pluviométrica, assim, condizendo com os ambientes propícios à formação do mineral halloysita em granitos e pegmatitos (BRISTOW, 1987).

As análises por meio do microscópio estereoscópio binocular indicaram que as frações granulométricas mais grossas são constituídas essencialmente por quartzo, mica e feldspato. O Pegmatito 3 possui uma assembleia mineralógica basicamente constituída por quartzo, com pouco feldspato e mica. Já nos demais pegmatitos, observa-se o feldspato e a mica em quantidades maiores e, conseqüentemente, quantidades menores de quartzo.

O Pegmatito 3 possui maior quantidade de massa passante abaixo de $< 44 \mu\text{m}$ (49,82 %) em relação aos demais pegmatitos. Isto somado ao fato de possuir mais quartzo nas frações granulométricas mais grossas, indica que o Pegmatito 3 tenha sofrido um processo intempérico mais acentuado do que os demais pegmatitos.

Os difratogramas de raios X indicam a existência de quartzo, k-feldspato, caulinita/halloysita, goethita e gibbsita nas amostras analisadas. É possível observar que existe um aumento na intensidade dos picos característicos da caulinita e uma diminuição da intensidade dos picos de quartzo nas frações $< 44 \mu\text{m}$ de todas as amostras. Por ser um argilomineral, a caulinita/halloysita se concentram nas frações mais finas ($< 44 \mu\text{m}$). Essa concentração também foi observada por meio do MEV, onde a caulinita/halloysita ocorrem com abundância nas frações $< 44 \mu\text{m}$.

Os valores dos índices de cristalinidade de Hinckley obtidos a partir dos difratogramas de raios X estão no intervalo de 0,26 a 1,09. A amostra do Pegmatito 3 apresenta a caulinita com o maior valor, indicando um maior ordenamento dos cristais, e isso se reflete em grãos melhor cristalizados conforme as imagens de MEV. Já o menor valor foi do Pegmatito 2.

Os valores dos índices de alvura variam de 51,52 a 68,98 (% ISO). Esses valores, apesar de superiores aos encontrados por Tolentino (2019), que variam de

43,35 até 61,69, ainda são baixos para os caulins destinados às indústrias do papel e cerâmica, onde deveriam variar de 90-92% e 75-90% (ISO), respectivamente. (PRASAD *et al.*, 1991). Os valores dos índices de alvura serem baixos se explicam, provavelmente, devido a presença de ferro na estrutura interna da caulinita substituindo o alumínio nos sítios octaedrais e na forma de óxido/hidróxido externo (BERTOLINO *et al.*, 2010). Outro elemento que pode influenciar o índice de alvura do caulim é o titânio (GONÇALVES *et al.*, 2012).

Os valores das densidades variam pouco nas frações brutas, não magnéticas < 44 µm e < 44 µm, com o menor valor de 2,55 g/cm³ e o maior de 2,66 g/cm³. Os resultados da densidade das frações magnéticas foram maiores do que das demais frações pois os óxidos possuem densidade maior do que dos silicatos.

Foi possível observar por meio do MEV os grãos de feldspato alterados nas frações brutas e < 44 µm. Os tubos de halloysita e os *booklets* de caulinita também foram observados não só na superfície dos K-feldspatos, mas também em seus interstícios. Dessa forma, sugere-se que exista uma forte correlação genética entre o processo de intemperismo do K-feldspato e o aparecimento de tubos de halloysita, onde a halloysita se forma a partir da recristalização desses grãos.

Os resultados das análises químicas mostram que o teor de K₂O do Pegmatito 3 varia de 0,29 % a 0,67 %, enquanto o Pegmatito 1 varia de 3,6 % a 5,0 %. Esses resultados também indicam que o Pegmatito 3 sofreu maior processo de intemperismo e como consequência, o potássio foi lixiviado, resultando numa maior presença de caulinita em relação ao K-feldspato. Por meio do MEV também é possível observar a maior concentração de caulinita em relação ao K-feldspato nas amostras do Pegmatito 3, enquanto no Pegmatito 1 o K-feldspato é mais abundante.

Segundo estudos realizados por Tolentino Jr. (2019) e Salgado-Campos (2020), foi identificado o mineral halloysita em pegmatitos caulinizados nas regiões de Juiz de Fora (MG) e em Cantagalo (RJ). A Tabela 9 mostra a comparação entre os resultados dos trabalhos citados e do presente trabalho.

Nos difratogramas de raios X apresentados por Tolentino Jr. (2019), identificam-se os picos característicos da caulinita/halloysita de 7 Å, além de halloysita 10 Å. Além desses minerais também foram identificados o quartzo e K-feldspato. O autor identificou halloysita com hábito tubular nas imagens de MEV. O feldspato ocorre em todas as amostras, com seu hábito maciço e prismático característico e a caulinita apresenta o hábito de livro (*booklet*).

Salgado-Campos (2020) também indica a ocorrência de halloysita/caulinita no Pegmatito Exposição (Cantagalo), além de K-feldspato, quartzo e plagioclásio. A caracterização mineralógica das amostras dos Pegmatitos 1, 2, 3 e 4 não indicaram a presença de plagioclásio. As imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura indicam a presença de halloysita tubular variando de 0,3 μm até 6 μm podendo estar associada com minerais placoides de comprimento de até 4,5 μm e largura de 3 μm , podendo ser caulinita ou illita.

Tabela 9 - Tabela comparativa entre os resultados obtidos nos trabalhos de Tolentino Jr. (2019), Salgado-Campos (2020) e Licursi (2022).

	Tolentino Jr. (2019)		Salgado-Campos (2020)		Licursi (2022)	
	MEV	DRX	MEV	DRX	MEV	DRX
Quartzo	E	E	E	E	E	E
K-Feldspato	E	E	E	E	E	E
Caul/Hy	E	E	E	E	E	E
Plagioclásio	X	X	E	E	N	N
Mica/Illita	N	N	E	E	N	N

Legenda: E = Existência do mineral. N = Não existência do mineral. X = Não informado.
Fonte: O autor, 2022.

Quanto à gênese da halloysita, Bates (1959) acreditava que o excesso de água enfraquecia as ligações entre as camadas e impedia que os oxigênios da superfície de folha tetraédrica de esticar as hidroxilas basais da folha octaédrica adjacente, mantendo assim o desajuste entre a folha octaédrica menor e a folha tetraédrica maior e forçando a camada a se curvar. Já Radoslovich (1963) sugere que as tensões desequilibradas são a expansão devido à repulsão de Al-Al através das bordas compartilhadas e uma contração dentro da camada de hidroxilas da superfície, provavelmente por ligação OH-OH nas tríades de hidroxilas ao redor do octaédrio.

Papoulis *et al.* (2004) em suas análise de perfis de gnaisses intemperizados, sugere que a caulinita predomina perto superfícies mais intemperizadas enquanto a halloysita é enriquecida próximo a gnaisses frescos, observando que quanto mais

intenso for o processo intempérico, mais caulinita será formada. O Pegmatito 3 é o mais intemperizado e apresenta exclusivamente caulinita como argilomineral, enquanto os demais pegmatitos (menos intemperizados) possuem halloysita. Desta forma, essa hipótese para formação de halloysita/caulinita é que mais se adequa ao presente trabalho.

Ao observar nas imagens a coexistência entre caulinita e halloysita, percebe-se que quando a caulinita está mal formada, os tubos de halloysita aparecem em maior quantidade. Provavelmente isto se dá pois, neste processo, há perda de moléculas de água dos tubos de halloysita e esta perda faz com que os oxigênios da superfície da folha tetraédrica estique as hidroxilas basais da folha octaédrica adjacente, fazendo com que os tubos de halloysita percam seu formato, “desenrolando” e, desta forma, formando as placas de caulinita (BATES, 1959). Sabendo que um dos fatores que controlam a formação da halloysita é o nível de intemperismo que os feldspatos sofreram, sugere-se que exista uma quantidade específica de intemperismo para o aparecimento da halloysita para que haja sua formação e preservação.

9 CONCLUSÕES

Os resultados da pesquisa indicaram que a área de estudo apresenta-se promissora à ocorrências de depósitos de caulim halloysítico nos Pegmatito 1, 2 e 4.

Os métodos de caracterização mineralógica utilizados como a observação dos grãos no microscópio binocular, análise de densidade e alvura se mostraram eficientes. Por meio da difratometria de raios X foi possível reconhecer as fases mineralógicas nas diferentes frações granulométricas e analisar a superfície dos grãos e foi possível observar a superfície dos grãos estudados pelo microscópio eletrônico de varredura.

As amostras apresentaram valores de alvura relativamente altos quando comparadas a amostras de caulim próximas a região estudada. Entretanto, para uso em cerâmicas e revestimento (papel), recomenda-se que as porcentagens sejam mais elevadas.

O maior nível de intemperismo em um granito/pegmatito pode indicar a formação de caulinita em detrimento de halloysita, sugerindo a existência de um “*gap*” de nível de intemperismo no qual a halloysita permanece estável antes de recristalizar para caulinita. Esta hipótese de formação condiz com o contexto no qual os pegmatitos estudados estão submetidos, uma vez que o Pegmatito 3 tenha sofrido mais intemperismo e não apresente halloysita em sua assembleia mineralógica enquanto que, nos pegmatitos menos intemperizados, a halloysita esteja presente.

De acordo com os resultados encontrados, as áreas onde ocorrem a halloysita nos municípios de Patrocínio do Muriaé – MG e Porciúncula – RJ não possuem características muito distintas das áreas próximas a região onde também foi encontrada halloysita.

RECOMENDAÇÕES

Devido à pandemia, não foi possível realizar todas as análises desejadas e nem obter todos os resultados esperados. Por isso, recomenda-se:

- a) Realizar as análises pelo método da fluorescência de raios X em todas as amostras estudadas. As discussões sobre o processo de formação da halloysita levam em consideração as análises químicas das amostras estudadas em relação entre aumento teor de ferro e diminuição de alumínio na intensificação de processos intempéricos;
- b) Caracterizar tecnologicamente as amostras para saber a qualidade dos minérios (caulinita e halloysita) nos diferentes pontos analisados visando uma aplicação na indústria desse bem;
- c) Realizar uma amostragem em canal do Pegmatito 3 para analisar detalhadamente o mesmo, pois trata-se de um pegmatito muito extenso e que pode ser melhor explorado.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J.; HEILBRON, M.; SCHMITT, R.; VALERIANO, C.; RUBIM, I.; MOHRIAK, W.; LIMA MACHADO JR, D.; TETZNER, W. – *Guia de campo na Área Continental do Alto de Cabo Frio*. Rio de Janeiro, B.Geoci, vol. 21, n. 2, p. 325-355, 2013.

ANGELERI, F. B., SOUZA SANTOS, P. & SOUZA SANTOS, H. *Características físico-químicas e cerâmicas de caulins e argilas usados na Indústria Cerâmica de S. Paulo*. VII - Caulins creme amarelados de Parelheiros, Estado de S. Paulo. *Cerâmica*, vol. 9, n. 36, p. 19, 1963.

AZEVEDO, A. M. V. & SOUZA SANTOS, P. *Estudo da utilização do acetato de potássio na identificação de caulinita e haloisita em caulins brasileiros*. *Cerâmica*, vol. 21, n. 83, p. 191-206, 1975.

BARTHELMY, D. *Mineralogy Database*. Disponível em: www.webmineral.com. Acesso em: 05/12/2021.

BATES, T.F. *Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates*. *Amer. Miner.* vol. 44, n (1-2), p. 78 – 144, 1959.

BERTOLINO, L. C., ROSSI, A. M., SCORZELLI, R. B., TOREM, M, L. *Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study*. *Applied clays science*, vol. 49, n. 3, p. 170-175, 2010.

BRATHWAITE, R.L., CHRISTIE, A.B., FAURE, K., TOWNSEND, M.G. & TERLESK, S. *Origin of the Matauri Bay halloysite deposit, Northland, New Zealand*. *Mineralium Deposita*, vol. 47, n. 8, p. 897– 910, 2012.

BRISTOW, C. M. *World kaolins: Genesis, exploitation and application*. *Industrial Minerals*, vol. 238, p. 45-49, 1987.

CAMPOS, T. W. & SOUZA SANTOS, H. *Estudo de caulins brasileiros por microscopia eletrônica de transmissão*. *Cerâmica*, vol. 32, n. 203, p. 355-360, 1986.

CHURCHMAN, G. J., PASBAKSH, P. & HILLIER, S. *The rise and rise of halloysite*. *Clay Minerals*, vol. 51, n. 3, p. 303 - 308, 2016.

CODEMIG – *Carta Geológica da Folha de Muriaé – Folha SF.23-X-D-III MURIAÉ*, 2013.

CPRM – *Geologia e Recursos Minerais da Folha de Carangola – Folha 23.X-B-XI 1:100.000*, 2012.

DUARTE, B.P., HEILBRON, M., CAMPOS-NETO, M. C. *Granulite/charnockite from the Juiz de Flora Domain, Central Segment of Brasileiro Ribeira Belt*. São Paulo.

Revista brasileira de geociências. Vol. 30, v. 3, p. 358-362, 2000.

ECE, Ö.I., SCHROEDER, P.A., SMILLEY, M.J. & WAMPLER, J.M. *Acid-sulphate hydrothermal alteration of andesitic tuffs and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, Turkey*. Clay Minerals, vol. 43, n. 2, p. 281–315, 2008.

GRIM, R.E. *Concept of Diagenesis in Argillaceous Sediments*. AAPG Bulletin, vol. 42, p. 246-253, 1958.

GONÇALVES, I.G., PETTER C.O., MACHADO J.L. *Quantification of hematite and goethite concentrations in kaolin using diffuse reflectance spectroscopy: a new approach to Kubelka–Munk theory*. Clays Clay Miner. vol. 60, n. 5, p. 473–483, 2012.

HEILBRON, M., VALERIANO, C.M., VALLADARES, C.S. & MACHADO, N. - *A orogênese Brasileira no segmento central da Faixa Ribeira, Brasil*. Rev. Bras. Geoc. vol. 25, n. 4, p. 245-266, 1995.

HEILBRON, M., VALERIANO, C. M., ALMEIDA, J., TUPINAMBA, M., VALLADARES, C. S. - *Tectonic Map of the Central Ribeira Orogenic Belt*. In 31 International Geological Congress, Abstracts, Rio de Janeiro, Brazil, 2000.

HEILBRON, M., MACHADO, N. - *Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira Belt SE Brazil*. Precambrian Research, vol. 125, n. (1-2), p. 87 – 112, 2003.

HILLIER, S., BRYDSON, R., DELBOS, E., FRASER, T., GRAY, N., PENDLOWSKI, H., PHILLIPS, I., ROBERTSON, J. & WILSON, I. *Correlations among the mineralogical and physical properties of halloysite nanotubes (HNTs)*. Clay Minerals, vol. 51, n. 3, p. 325-350, 2016.

HINCKLEY, D.N. *Variability in “crystalinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina*. Clays and Clay Minerals, n.11, p. 229-235, 1963.

HOLTZMAN, W. *The Application of the Verwey and Overbeek Theory the Stability of Kaolinite – Water Systems*. Tese de Doutorado. The institute of Paper Chemistry. Appleton, Wisconsin. June, 1959.

IBGE – Instituto brasileiro de geografia e estatística, 2019.

International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF4+ version 2014 (Database), edited by Kabekkodu, S. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2014.

JOUSSEIN, E., PETIT, S., CHURCHMAN, J., THENG, B., RIGHI, D., DELVAUX, B. *Halloysite - A Review*. Clay Minerals, vol. 40, n. 4, p. 383–426, 2005.

KAMBLE, R., CHAG, M., GAIKAWALD, S., PANDA, B.K. *Halloysite Nanotubes and Applications: A Review*. Journal of Advanced Scientific Research, vol .3, n. 2, p. 25-

29, 2012.

KEELING, J.L., PASBAKHS P. *The mineralogy, geology and occurrences of halloysite*, 2015.

LEVIS. S.R., DEASY. P.B. *Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. International Journal of Pharmaceutics*, vol. 243. N. (1-2), p. 125-134, 2002.

LUZ, A.B., LINS, F.A.F. *Rochas & Minerais Industriais – Usos e especificações*, 2005.

MENEZES, S.O. *Principais pegmatitos do Estado do Rio de Janeiro: Principais depósitos minerais do Brasil*. v.4b, NPM/CPRM, Brasília, Brasil 405, 1997.

MURRAY, H. H. & KELLER, W. D. *Kaolins, kaolins, and kaolins*. Clay Mineral Society. In: MURRAY, H. H.; BUNDY W. M. & C. HARVEY C. C. *Kaolin: Genesis and Utilization*. Clay Mineral Society, p. 1-24, 1980.

MURRAY, H. H. *Overview – Clay Mineral Applications*. Applied Clay Science, vol. 5, n. 5-6, p. 379-395, 1991.

MURRAY, H. H., KELLER, W.D. *Kaolin Genesis and Utilization (A Collection of Papers presented at the keller '90 kaolin Symposium)*, 1993.

MURRAY, H.H. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview*. Applied Clay Science, vol. 17, n. 5-6, p. 207-221, 2000.

MURRAY, H. H. – *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Developing in Clay Science, 2007.

NOCE, C. M, ROMANO, A. W, PINHEIRO, C. M, MOL, V. S, PEDROSA SOARES, A. C. *Geologia das Folhas Ubá e Muriaé*. In: Pedrosa-Soares A.C., Noce C.M., Trouw R., Heilbron M. (coord.). Projeto Sul de Minas, Belo Horizonte, COMIG/SEME, vol. 1, cap. 6, p. 153-258, 2003.

OLIVEIRA, M. T G., FURTADO, S. M. A., FORMOSO, M. L. L., EGGLETON R. A., DANI, N. *Coexistence of halloysite and kaolinite – a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State, Brazil*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, vol. 79, n. 4, p. 665-681, 2007.

PAIVA, N. J. E. *Características de alguns caulins dos arredores da cidade de São Paulo*. Cerâmica, vol. 2, p. 111-144, 1956.

PAPOULIS, D., KATAGAS, T.P., KATAGAS, C. *Progressive stages in the formation of kaolin minerals of different morphologies in the weathering of plagioclases*, Clays and Clays Minerals, vol. 52, N. 3, p. 275-286, 2004.

PASBAKHS, P., CHURCHMAN, G.J., KEELING, J.L. "Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers", Applied Clay science, vol. 74, p. 47-57, 2013.

PASBAKHS, P. & CHURCHMAN, G. J. – *Natural Mineral Nanotubes: Properties and applications*. Ed. Apple Academic Press. CRC Press Taylor & Francis Group. 52, p. 96, 2015.

PIMENTEL, A. C. *Distribuição geográfica de caulins caulíníficos e halloysíticos do Brasil*. Cerâmica, vol. 12, n. (47-48), p. 161-172, 1966.

PLANÇON, A., GIESE R.F., SNYDER R. "The HINCKLEY index for kaolinites. Clay Miner, vol.23, p. 249-260, 1988.

PRASAD, M. S., REID, K. J. & MURRAY, H. H. *Kaolin: processing, properties and applications*. Applied Clay Science, vol. 6, n. 2, p. 87-119, 1991.

RADOSLOVICH, E.W. *The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates*. IV. Interatomic forces. Amer. Miner. vol. 48, p. 76-99, 1963.

SALGADO CAMPOS, V. *Prospecção e Caracterização Mineralógica, química e Micromorfológica de Ocorrências de Caulim da Província Pegmatítica do Rio de Janeiro visando a Identificação de Depósitos de Halloysita*. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.

SALGADO CAMPOS, V., BERTOLINO, L.C., SILVA, F.J., MENDES, J.C., NEUMANN, R. *Mineralogy and chemistry of a new halloysite deposit from the Rio de Janeiro pegmatite province, south-eastern Brazil*. Clays Mineral, vol. 56, n. 1, p. 1-15, 2021.

SANTOS, H. A. B. J. *Caracterização mineralógica do caulim proveniente de pegmatitos da região de Rio Bonito – RJ visando a identificação de halloysita*. Departamento de Geociências, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Trabalho de Conclusão de Curso, 68p, 2017.

SCHMITT, R.S. *A orogenia Búzios – Caracterização de um evento tectono metamórfico no Domínio Tectônico Cabo Frio – sudeste da Faixa Ribeira*. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

SILVA, J. S.; VILARINHO, A.C.S.G.; BARUD, H.S.; SILVA FILHO, E.C.; NUNES, L.C.C. *Utilização de argilas fibrosas e tubulares para a liberação modificadas de fármacos: uma revisão*. Researchgate, vol.21. n. 1, p. 204-212, 2016.

SOUZA SANTOS, P. & PIMENTEL, A. C. *Estudos sobre a presença de caulinita e halloysita em caulins brasileiros*. Cerâmica, vol. 17, n. 67, p. 258-295, 1971.

SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H. & MONIZ, A. C. *Estudos de algumas argilas e caulins de diversos Estados do Brasil*. Cerâmica, vol. 8, n. 2-21, 1962.

SOUZA SANTOS, P.; BRINDLEY, G. W.; SOUZA SANTOS, H. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. II - Some Brazilian kaolins. *Amer. Miner.* vol. 49, p.1543, 1964.

SOUZA SANTOS, H.; CARDOSO, S.R.F.; COELHO, A.C.V. *Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no estado de São Paulo*. *Cerâmica Industrial* vol. 3, n. 3, p.47-57, 1998.

SOUZA SANTOS, P.; TOLEDO, S. P. SOUZA SANTOS, H. *Caulins Halloysíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil*. *Cerâmica Industrial*, vol.14, n. 1, p. 14-20, 2009.

SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H. L., BRINDLEY, G. W. *Mineralogical studies of kaolinite – halloysite clays, Part. II, Some Brazilian kaolins*. *Proceedings of the International Clay Conference*, vol. 49, p. 1543-1550, 1964.

TOLEDO, S. P., SOUZA SANTOS, H. & SOUZA SANTOS, P. C. *Clay mineral characterization in kaolins and ball clays from Santa Catarina*. *Acta Microscópica*, vol. 11, n (1-12), 2002.

TOLENTINO JR., J. *Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico*. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2019.

VALERIANO, C. M., MACHADO, N., SIMONETTI, A., VALLADARES, C. S., SEER, H., SIMÕES, L. S. U-Pb ages of detrital zircons and provenance of Proterozoic metasedimentary units around southwestern and southern São Francisco craton. In: *IV South American Symposium on Isotope Geology, Short Papers*. Salvador, vol.1, p. 300-303, 2003.

VELDE, B. B., & MEUNIER, A. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*. Springer Science & Business Media, 2008.

VISCONTI, Y. S. & NICOT, N. B. F. *Novas observações relativas aos caulins tubulares por meio de dispersão química e do microscópio eletrônico*. *Cerâmica*, vol. 2, n. 6, p. 59-65, 1956.

WEAVER, C.E. *Clay, Muds, and Shales*. Amsterdam: Elsevier, 1989.

WILSON, I. & KEELING, J. *Global occurrence, geology and characteristics of tubular halloysite deposits*. *Clay Minerals*, vol. 51, n. 3, p. 309-324, 2016.

WILSON, I. R. *Kaolin and halloysite deposits of China*. *Clay Minerals*, vol. 39, n. 1, p. 1-15, 2004.

WILSON, I. R., SOUZA SANTOS, H. & SOUZA SANTOS, P. *Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia*. *Cerâmica*, vol. 44, p. 287-288, 1998.

WILSON, I. R., SOUZA SANTOS, H., & SOUZA SANTOS, P. *Kaolin and halloysite deposits of Brazil*. *Clay Minerals*, vol. 41, n. 3, p. 697-716, 2006.