

# CARACTERIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA DE MINÉRIO DE CASSITERITA, TÂNTALO E TERRAS-RARAS DA MINA DO PITINGA

## CHARACTERIZATION OF A SAMPLE OF CASSITERITE, TANTALUM AND RARE EARTH ORE OF THE PITINGA MINE

**André Francisco Gomes Júnior**

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 7º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Fevereiro de 2017 a Julho de 2017

afgomes@cetem.gov.br

**Elves Matiolo**

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

ematiolo@cetem.gov.br

### RESUMO

A mina do Pitinga, localizada no Amazonas, é uma jazida primária polimineral de classe mundial de estanho, nióbio, tântalo e elementos de terras raras (ETR). Os ETR's são classificados usualmente em dois subgrupos: a fração leve (ETRL) ou subgrupo do cério (terras céricas), compreendendo os elementos de números atômicos 57 a 63 (La a Eu), e a fração pesada (ETRP) ou subgrupo do ítrio (terras ítricas) onde estão contidos os elementos de números atômicos 64 a 71 (Gd a Lu), além do próprio ítrio. O CETEM tem desenvolvido trabalhos focados no desenvolvimento de tecnologias para obtenção de compostos de terras-raras a partir de minérios brasileiros. Este trabalho teve como objetivo fazer a caracterização uma amostra de minério da Mina do Pitinga a fim de avaliar a presença de minerais portadores de ETR, principal foco do projeto, tanto de forma qualitativa quanto de forma quantitativa, além da identificação de minerais portadores de Sn, Ta e Nb. Os estudos de caracterização compreenderam a análise granulométrica da amostra ROM via FRX; ensaios de separação com líquido denso, tanto com iodeto de metila quanto com solução de bromofórmio com acetona, e por fim caracterização mineralógica via análise de DRX (com refinamento *Rietveld*) das frações concentradas via líquido denso. Os resultados indicam uma baixa concentração de xenotima (principal mineral portador de Y), assim como dos demais minerais de interesse, cassiterita, columbita e tantalita.

**Palavras chave:** terras raras, cassiterita, líquido denso.

### ABSTRACT

The Pitinga mine, localized in the Amazon, is a world-class primary polynuclear deposit of tin, nickel, tantalum and rare earth elements (REE), that are usually classified into two subgroups: the light fraction (LREE) or the cerium subgroup (ceric earth), comprising the elements of atomic numbers 57 to 63 (La to Eu), and the heavy fraction (HREE) or yttrium subgroup (yttric earth) where the elements of atomic numbers 64 to 71 are contained (Gd to Lu), beyond the own yttrium. CETEM has been developing assignments focused on technology development for the achievement of rare earth compounds by Brazilian ores. This work had as objective to do the characterize a sample of ore from the Pitinga Mine in order to evaluate the presence of bearers minerals of REE, main focus of the projects, both qualitatively and quantitatively, beyond identification of bearers minerals of Sn, Ta and Nb. The characterization studies understood the granulometric analysis of the sample ROM by FRX; separation tests with dense liquid, both with methyl iodide and with bromoform and acetone solution and finally mineralogical characterization by DRX analysis (with *Rietveld* refinement) of the concentrated fractions by dense liquid. The results indicate a low concentration of xenotime (main mineral bearer of Y), as well as other minerals of interest, cassiterite, columbite and tantalite.

**Keywords:** rare earth, cassiterite, dense liquid.

## 1. INTRODUÇÃO

A Mina do Pitinga é um depósito poliminerálico de Sn, elementos de terras raras, Nb-Ta, Zr e U situada na porção norte do Cráton Amazônico e trata-se de uma jazida de Sn de classe mundial. (LAPIDO-LOUREIRA, 2013).

Principal mineral portador de estanho (Sn), a cassiterita é de grande aproveitamento na indústria. Suas maiores aplicações se dão em compostos inorgânicos, orgânicos e triorganoestânicos para a produção de tintas, plásticos e fungicidas, se destaca pelo benefício de ser degradável e não contaminante do meio ambiente. (ZAN, 2012).

Os minerais que formam o conjunto dos Niobatos são as fontes de nióbio (Nb), metal muito importante na indústria na atualidade e que segundo estimativas possuem suas maiores reservas no Brasil.

Os ETR compõem um grupo de elementos químicos da série dos Lantanídeos (número atômico entre 57 a 71, grupo IIIB da Tabela Periódica), começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu), acrescidos do escândio (Sc) e do ítrio (Y), que apresentam comportamentos químicos similares. (DNPM,2014).

A xenotima é um mineral maciço granular, prismático ou radial, com cores cinzas ou marrom, com tons de amarelo, verde ou vermelho. É um mineral de ETR pesado e é minerado como subproduto em minas de estanho e, em menor extensão, como subproduto em depósitos de minerais pesados em areia e foi por muito tempo a principal fonte de ítrio (PIRES,2010).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi realizar a caracterização de uma amostra de minério da Mina do Pitinga. Os objetivos específicos foram avaliar a presença de minerais portadores de ETR, principal foco do projeto, tanto de forma qualitativa quanto de forma quantitativa, além da identificação de minerais portadores de Sn, Ta e Nb.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Minério

Foi utilizada uma amostra de 500 kg de minério proveniente da Mina do Pitinga. A amostra foi coletada na descarga do moinho de barras (primeira operação unitária do processo) segundo critérios de amostragem adotados pelo corpo técnico da empresa.

### 3.2. Caracterização da Amostra

A caracterização da amostra ROM envolveu a análise de teores por Fluorescência de raios X (FRX) e caracterização mineralógica através das técnicas de Difração de Raios X (DRX, refinamento de *Rietveld*) e análise de imagens em MEV. As caracterizações foram feitas para amostra global, para frações granulométricas classificadas entre 1000 µm e 20 µm (via peneiramento) e para os produtos obtidos após separação com líquidos densos (iodeto de metila e solução de bromofórmio com acetona).

### 3.3. Ensaios de Separação com Líquido Denso

Foi utilizado aproximadamente 100 mL de duas soluções diferentes, uma de iodeto de metila 100% e outra de bromofórmio em acetona, numa proporção de 92% para 8% respectivamente.

Os ensaios foram efetuados em balões volumétricos (Figura 1), onde foram inseridas primeiramente uma das soluções citadas anteriormente. Após a verificação da densidade das mesmas para registro, inseriu-se uma alíquota de 20g da amostra original. Após esta preparação, manteve-se o sistema em repouso por algumas horas até que o máximo do material mais denso que a solução (denominado afundado) decantasse, separando-se assim do menos denso (denominado flutuado).

Com esta etapa pronta, foi efetuado o recolhimento de cada parte separadamente, passar pelas etapas de filtração e secagem, e, após isso, realizar a pesagem das frações para verificação para determinação do balanço de massa.

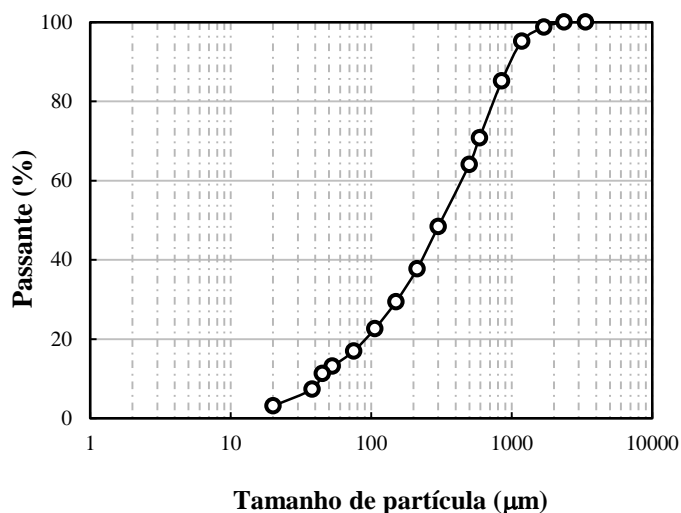


**Figura 1:** Vista geral dos ensaios de separação por líquido denso.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização da Amostra

A Figura 2 apresenta a distribuição granulométrica da amostra ROM após peneiramento entre as frações de 1700  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ . Observa-se que o  $d_{50}$  é de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  e o  $d_{80}$  está entre 700 e 800  $\mu\text{m}$ . A Tabela 1 apresenta a análise de teores da amostra ROM para todas as frações granulométricas avaliadas e também para a amostra global. O óxido mais abundante é o  $\text{SiO}_2$  com 68,76%. Os óxidos de interesse,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZrO}_2$ , apresentaram, respectivamente, 1330 ppm, 180 ppm, 1520 ppm e 0,65%. Nesta etapa de caracterização via FRX e sem concentração prévia, não foi identificado Y e nenhum outro ETR.



**Figura 2:** Distribuição granulométrica da amostra ROM após peneiramento entre as frações 3360  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 1:** Análise de teores para os óxidos mais abundantes da amostra e para os óxidos de Nb, Sn e Ta.

Abertura da peneira ( $\mu\text{m}$ )	Teores (%)								
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5^*$	$\text{SnO}_2^*$	$\text{HfO}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5^*$	$\text{ZrO}_2$
1700	13,6	69,1	5,25	2,34	1150	820	260	80	0,29
1180	13,6	69,3	5,16	1,76	1310	800	220	120	0,28
850	13,5	69,5	5,21	1,83	1180	750	240	110	0,34
590	13,7	69,2	5,14	1,84	1260	810	360	160	0,57
500	13,5	69,5	4,92	1,78	1320	1040	530	140	0,75
300	13,1	69,9	4,67	1,84	1350	970	680	120	0,97
212	12,6	70,2	4,52	1,98	1520	1490	720	140	0,94
150	12,6	70,0	4,73	1,94	1580	1680	530	150	0,74
106	13,5	68,3	5,40	1,92	1560	1500	430	130	0,57
75	12,7	66,7	5,53	3,10	1460	1550	450	170	0,54
53	13,1	66,0	5,76	3,07	1840	1720	420	160	0,60
45	13,7	65,0	5,90	2,80	1590	1450	350	170	0,47
38	13,4	64,0	5,99	3,60	1280	980	360	100	0,37
20	14,0	63,1	6,38	3,61	160	130	300	200	0,38
< 20	14,9	61,9	5,33	4,48	250	2000	400	300	0,46
Total	<b>13,3</b>	<b>68,4</b>	<b>5,13</b>	<b>2,23</b>	<b>1307</b>	<b>1138</b>	<b>466</b>	<b>144</b>	<b>0,64</b>
Composta	<i>13,3</i>	<i>68,1</i>	<i>5,17</i>	<i>2,32</i>	<i>1303</i>	<i>1213</i>	<i>473</i>	<i>145</i>	<i>0,66</i>

A Tabela 2 apresenta os resultados da quantificação dos minerais através da técnica de DRX (refinamento de *Rietveld*) das frações flutuadas para os líquidos densos bromofórmio 100%, acetona + bromofórmio ( $d=2,7\text{g/cm}^3$ ) e acetona + bromofórmio seguido de iodeto, e das frações afundadas para as soluções de bromofórmio 100% e acetona+bromofórmio seguido de iodeto. Após a etapa de separação, foi verificado um enriquecimento nas frações afundadas dos minerais pesados de interesse, em especial a zirconita, que representa entre 25-29% da composição total da amostra, columbita (entre 2,0-2,5%), cassiteria (4%) e pirocloro e chumbopirocloro ( $\approx 0,8\%$ ). Diferente do que foi observado após a análise de FRX, após a etapa de concentração em líquido denso foi verificada a presença de xenotima, principal mineral portador de ítrio (Y), que apresentou teor da ordem de 1% nas frações mais densas.

**Tabela 2:** Composição mineralógica das frações flutuadas para os líquidos densos bromofórmio, acetona + bromofórmio e bromofórmio + iodeto e das frações afundadas para as soluções de bromofórmio e bromofórmio + iodeto.

Mineral	Flutuado Bromof. 100%	Flutuado Acetona+ Bromofórmio	Flutuado Bromof. / Iodeto	Afundado Bromofórmio 100%	Afundado Bromof. / Iodeto
Quartzo	37,1	35,6	19,6	8,0	5,1
Zirconita	0,0	0,0	0,0	24,1	29,5
Goethita	0,0	0,0	0,0	1,2	1,5
Ilmenita	0,0	0,3	2,4	1,0	1,3
Microclínio	21,5	23,4	13,1	12,8	13,1
Xenotima	0,0	0,0	0,0	0,8	0,9
Hematita	0,5	0,4	3,4	9,4	10,4
Magnetita	0,0	0,0	0,0	0,9	1,5
Politionita	3,7	3,1	19,2	10,4	10,2

**Tabela 2 (continuação):** Composição mineralógica das frações flutuadas para os líquidos densos bromofórmio, acetona + bromofórmio e bromofórmio + iodeto e das frações afundadas para as soluções de bromofórmio e bromofórmio + iodeto.

<b>Mineral</b>	<b>Flutuado Bromof. 100%</b>	<b>Flutuado Acetona+ Bromofórmio</b>	<b>Flutuado Bromof. / Iodeto</b>	<b>Afundado Bromofórmio 100%</b>	<b>Afundado Bromof. / Iodeto</b>
Gagarinita	0,0	0,0	0,0	1,0	1,4
Torita	0,0	0,0	0,0	0,7	0,9
Albita	30,3	30,5	12,6	5,0	4,0
Ribequita	1,6	1,0	6,1	4,7	4,0
Columbita	0,0	0,0	0,0	2,0	2,3
Cassiterita	0,0	0,0	0,0	4,0	3,5
Fluorecita	0,0	0,0	0,0	0,5	0,6
Pirocloro	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Anita Mica	1,4	2,2	3,3	0,4	1,7
Anita	0,1	0,0	1,6	2,4	1,5
Calcita	0,0	0,0	0,0	3,3	1,4
Chumbopirocloro	0,0	0,0	0,0	0,3	1,2
Criolita	0,5	0,2	4,0	0,0	0,0
Fluorita	0,9	0,9	4,8	2,6	1,5
Aeginita	1,6	1,4	3,9	1,8	0,7
Chamosita	0,5	0,5	5,2	2,4	1,2
Total	99,8	99,7	99,1	99,9	99,3

## 5. CONCLUSÕES

Os estudos de caracterização de uma amostra da Mina do Pitinga através da análise granulométrica da amostra ROM via FRX; ensaios de separação com líquido denso, tanto com iodeto de metila quanto com solução de bromofórmio com acetona e caracterização mineralógica via análise de DRX (com refinamento *Rietveld*) das frações concentradas via líquido denso, indicaram uma baixa concentração de Xenotima (principal mineral portador de Y), assim como dos demais minerais de interesse, cassiterita, columbita e tantalita. Após a separação dos minerais através de líquidos densos, foi possível a identificação de xenotima. Os resultados obtidos neste estudo sugerem a aplicação de um processo gravítico para pré-concentração dos minerais de interesse na amostra seguido de outra tecnologia (flotação por exemplo) para geração de um concentrado de Y que atenda as especificações para aplicação na produção de ETR.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao meu orientador Elves Matiolo e às minhas co-orientadoras Amanda Soares e Thais Ferreira por todo o aprendizado e paciência. Agradeço ao CETEM e a todos os funcionários, que sempre se mostraram solícitos. Este trabalho foi financiado com recursos do projeto PROTERARAS-PD&I em tecnologia de processos para a obtenção de compostos de terras-raras, processo CNPq 401552/2013-6.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DNPM, Sumário Mineral, 2014.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; O BRASIL E A REGLOBALIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DAS TERRAS RARAS. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2013, p.57.

PIRES, A.C. Xenotima, gagarinita, fluocerita e waimirita da mina Pitinga (AM): mineralogia e avaliação preliminar do potencial do albita granito para exploração de elementos terras raras e ítrio. 2010. 57p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul (Brasil).

ZAN, Renato André *et al.* O GARIMPO BOM FUTURO COMO FERRAMENTA PARA O ENSINO DE QUÍMICA E DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL. Revista Monografias Ambientais, v. 7, n. 7, p. 1657-1669, 2012.