



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS ANANINDEUA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

EVANDRO COSTA DO ROSÁRIO

**POTENCIAL METALÚRGICO DO REJEITO CASSITERÍTICO DO
PITINGA-AM FONTE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO**

Ananindeua, PA

2018

EVANDRO COSTA DO ROSÁRIO

**POTENCIAL METALÚRGICO DO REJEITO CASSITERÍTICO DO
PITINGA-AM FONTE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito parcial para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal do Pará.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Simone Patrícia Aranha da Paz.

ANANINDEUA, PA

2018

EVANDRO COSTA DO ROSÁRIO

**POTENCIAL METALÚRGICO DO REJEITO CASSITERÍTICO DO
PITINGA-AM FONTE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado como requisito parcial para
obtenção de grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais, pela
Universidade Federal do Pará.

Data de aprovação: ___/___/___

Conceito: _____

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Simone Aranha Patrícia da Paz
Orientadora – UFPA

Prof. MSc. Alacid do Socorro Siqueira Neves
Examinador Interno – UFPA

Geólogo MSc. Aldemir de Melo Sotero
Examinador Externo – UFPA

Dedico este trabalho ao Prof. Dr. Edinaldo Cunha e o Eng. Carlos Prumo a qual sem eles não teria concluído este curso e aos meus pais AURINO e MATILDE por todo incentivo.

AGRADECIMENTOS

Quero prestar os meus mais sinceros agradecimentos:

A minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Simone Patrícia Aranha da Paz por ter dedicado seu tempo para me auxiliar nessa caminhada, por seus preciosos ensinamentos, conselhos e apoio para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edinaldo Cunha que no momento de grande dificuldade acreditou em meu potencial, segurou minha mão e me ajudou a caminhar nesta jornada.

Ao Eng. Carlos Prumo que mesmo sem me conhecer me ajudou de uma forma extraordinária e mudou minha essência, abrindo meus olhos e minha alma para com o próximo.

Aos professores do *Campus Ananindeua* que se empenharam a me instruir um bom profissional.

A minha família que sempre me apoiou nos meus estudos, principalmente meus pais Matilde Rosário e Aurino Rosário.

Ao Eng. MSc. Caio César de Melo e ao Geólogo MSc. Alan Albuquerque que por incontáveis horas me instruíram sobre DRX, FTIR e mineralogia.

A minha amiga de turma Ana Karolina Seixas que durante esses 5 anos de curso se tornou uma mãe para mim.

A minha preciosa amiga e companheira Cintia Matos que durante toda essa trajetória proporcionou uma amizade com bons momentos juntos, a qual eu a levarei em minhas lembranças por muitos anos.

Ao Instituto de Geociências por ceder o espaço e os equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de turma que caminharam junto comigo toda essa jornada e que diversas vezes me auxiliaram e proporcionaram bons momentos juntos.

E aos meus colegas do Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências por terem cedidos seus ensinamentos e amizades.

“O bom cientista é humilde a ponto de estar disposto a considerar novidades inesperadas e violações de leis estabelecidas”

(Daniel Shechtman)

RESUMO

Todo processo produtivo, seja orgânico ou inorgânico, gera volumosas quantidades de rejeitos, que são destinados a grandes e onerosas unidades de armazenamento; a exemplo da indústria minerometalúrgica esses locais são: barragens, lagoas de sedimentação ou simples pilhas. No entanto, já não se olha mais para esses locais como apenas lixões, mas como fontes de matéria-prima, isto é: novas jazidas e minas. No caso da mineração de cassiterita no Pitinga-AM, a qual já dura mais de 40 anos, sabe-se que tais rochas não são somente ricas em estanho, nióbio e tântalo, mas também em elementos terras raras (ETR), rubídio, urânio, entre outros. Nesse contexto, buscou-se no presente trabalho avaliar o potencial fonte metalúrgica de rejeitos cassiteríticos do Pitinga-AM por meio de uma caracterização química e mineralógica por DRX, FRX e FTIR. Os resultados revelaram que os rejeitos estudados apresentam minerais portadores de elementos terras raras e/ou urânio, tal como o xenotímio. Foram detectados teores de 0,1% a 1,35% de ETR, sendo os mais presentes: Y, Yb e Ce. Para o urânio foram apontados teores que variam desde 0,22% a 0,61%, e estes valores estão acima da média crustal. Tais resultados revelam uma potencialidade desses rejeitos como fontes de ETR e U e boas perspectivas de investimento e inovação tecnológica na região amazônica no que concerne a implantação de processos de extração metalúrgica.

Palavras-chave: Fonte Metalúrgica. Beneficiamento. Processo Metalúrgico. Elementos Terras Raras. Urânio.

ABSTRACT

Every productive process, whether organic or inorganic, generates large quantities of tailings, which are disposed in large and costly storage units; such as the mining and metals industry, these are: dams, sedimentation ponds or simple piles. However, they are no longer looked as only dumps, but as sources of raw material, that is, new deposits and mines. In the case of cassiterite mining in Pitinga-AM, which has lasted for more than 40 years, it is well known that these rocks are not only rich in tin, niobium and tantalum, but also in rare earth elements (REE), rubidium, uranium, among others. In this context, we aim to evaluate the potential metallurgical source of Pitinga-AM cassiteritic waste by means of a chemical (XRF) and mineralogical characterization (XRD), and FTIR. The results showed that the wastes present minerals bearing rare earth elements and/or uranium, such as xenotime. It was detected contents ranging from 0.1% to 1.35% of REE, where the most present: Y, Yb and Ce. The levels of uranium were found ranging from 0.22% to 0.61% where these values are above the crustal mean. These results reveal the potential of these wastes as sources of both REE and U, which means a good prospect for investment and technological innovation in the Amazon region in respect of the implantation of metallurgical extraction processes.

Keywords: Metallurgical Source. Beneficiation. Metallurgical Process. Rare Earth Elements. Uranium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma simplificado da planta de concentração de minério da mina de Pitinga-AM.....	17
Figura 2 – Reservas mundiais do estanho.	20
Figura 3 – Produção nacional do estanho.	21
Figura 4 – Mina de Pitinga no município de Presidente Figueiredo-AM.	22
Figura 5 – Reservas mundiais de urânio.	25
Figura 6 – Tabela periódica dos elementos com destaque para os ETR.	27
Figura 7 – Contexto mundial das terras raras.....	30
Figura 8 – Aspecto geral das amostras. a) conforme recebido e b) Homogeneização-quarteamento.	35
Figura 9 – Difratorômetro de Raios X da Panalytical, modelo Empyrean.	36
Figura 10 – Espectrômetro de fluorescência de raios x da Panalytical, modelo Axios Minerals.....	37
Figura 11 – Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50	37
Figura 12 – Dendograma da análise por agrupamento.	38
Figura 13 – Difratogramas das amostras do Grupo I.....	39
Figura 14 – Difratogramas das amostras do Grupo II.....	40
Figura 15 – Difratogramas das amostras do Grupo III.....	41
Figura 16 – Comparação mineralógica entre os grupos I, II e III.	42
Figura 17 – Espectro de absorção no infravermelho para as amostras do grupo I. .	47
Figura 18 – Espectro de absorção no infravermelho para as amostras do grupo II. .	48
Figura 19 – Espectro de absorção no infravermelho para as amostras do grupo III. .	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre os principais minerais portadores de ETR.....	29
Tabela 2 – Descrição e sigla das amostras.	34
Tabela 3 – Composição química das amostras do grupo I.	43
Tabela 4 – Composição química das amostras do grupo II.	43
Tabela 5 – Composição química das amostras do grupo III.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANM	Agência Nacional de Mineração
AM	Amazonas
ATR	<i>em inglês: Attenuated Total Reflectance</i> em português: reflectância total atenuada
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
d	Espaçamento interplanar
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
ETR	Elementos Terras Raras
DRX	Difratometria de Raios X
FIR	<i>Far Infrared</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	<i>em inglês: Fourier transform Infrared Spectroscopy</i> em português: Infravermelho por Transformada de Fourier
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
INB	Indústrias Nucleares Brasileiras
IUPAC	<i>em inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry</i> em português: União Internacional de Química Pura e Aplicada
Ltda.	Sociedade Limitada
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PF	Perda ao fogo
ppm	Partícula por milhão
S.A.	Sociedade Anônima
Mt	Milhões de toneladas
MW	Megawatt
OTR	Óxido de Terras Raras
t	Toneladas
u.a.	Unidade Analítica
UFPA	Universidade Federal do Pará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Mineração de estanho na Amazônia	15
3.1.1	Histórico	15
3.1.2	Mineração Taboca	15
3.1.3	Processo de Beneficiamento	16
3.1.4	Rejeito	19
3.2	Estanho e suas aplicações	19
3.2.1	Reservas mundiais	20
3.2.2	Reservas e produção nacional	20
3.3	Pitinga	21
3.4	Urânio	23
3.4.1	Principais Minerais	24
3.4.2	Reservas Mundiais	25
3.4.3	Reservas e produção nacional	26
3.4.4	Principais Usos e Aplicações	26
3.5	Terras Raras	27
3.5.1	Principais Minerais	28
3.5.2	Reservas Mundiais	30
3.5.3	Reservas Nacionais	31
3.5.4	Principais Usos e Aplicações	32

4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Origem das Amostras	34
4.2	Difratometria de Raios X (DRX)	35
4.3	Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	36
4.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Difração de Raios X	38
5.1.1	Análise de Agrupamento (Cluster Analysis)	38
5.1.2	Identificação das Fases Mineraias	39
5.2	Análise Química por Fluorescência de Raios X	42
5.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	46
6	CONCLUSÕES	50
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO	51
	REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

A indústria minerometalúrgica no Brasil está em ritmo acelerado. Com o aumento da qualidade de vida e o desenvolvimento industrial, a demanda por novos produtos ou serviços tendem a aumentar, o que provoca na mineração um aumento em sua produção, já que os produtos da mineração atualmente encontram-se em diversos lugares de nossa vida, desde o papel ou uma bala de chiclete até produtos tecnológicos como computadores, tablets e smartphones.

Assim como todo processo industrial, a mineração gera resíduos e rejeitos, cabe aos cidadãos, empresas, engenheiros, cientistas e governos serem responsáveis pela destinação desses materiais, seja através da reciclagem ou reutilização.

O termo rejeito é designado como o material descartado quando se esgotaram todas as possibilidades de reaproveitamento ou reciclagem e não possui solução final para o material. A expressão rejeito é relativo, devido ao que hoje é considerado rejeito, amanhã poderá ser considerado produto de alto valor econômico. Na indústria da mineração não é diferente, as empresas destinam seus rejeitos, provenientes de processo de concentração de minério, para barragens, esperando que pesquisadores e cientistas tracem rotas viáveis para a extração de possíveis metais de interesse ou aplicação em desses rejeitos em outros setores.

Há evidências da ocorrência de urânio e ETR na região do Pitinga-AM relatado por Veiga et al. (1974), onde hoje se tem instalada a indústria de extração de estanho, nióbio e tântalo, a denominada Mineração Taboca. Devido a ocorrência desses elementos, não se tem a menor dúvida da importância de estudos de caracterização tecnológica dessas fontes primárias de metais, por isso a necessidade de se caracterizar os rejeitos com o olhar prospectivo, aquele que ver a pilha, a barragem ou a lagoa de sedimentação de rejeito como um possível depósito mineral. Esse é o escopo deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial metalúrgico do rejeito cassiterítico do Pitinga-AM como fonte de elementos terras raras e urânio por meio de uma caracterização química e mineralógica baseada em DRX, FRX e FTIR.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar as fases minerais presentes por Difração de Raios X (DRX).
- Determinar a composição química por Fluorescência de Raios X (FRX).
- Analisar a assinatura espectral dos compostos químicos presentes por Infravermelho por Transformado de Fourier (FTIR).
- Confrontar os dados obtidos através das técnicas de caracterização e avaliar a presença de elementos terras e urânio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mineração de estanho na Amazônia

3.1.1 Histórico

A cassiterita já era explorada no Brasil desde a década de 60, porém sua produção era fruto de processo de garimpagem, não sendo possível contabilizar sua produção. A partir da década de 70 com a intervenção do governo foi criado um programa a fim de se avaliar o potencial estanífero no Estado de Rondônia, onde se detectou uma área potencial para exploração de aproximadamente 87.000 km², região que ficou denominado como Província Estanífera de Rondônia (LIMA, 2009).

A partir da década de 70, iniciou-se a produção do estanho a nível comercial de modo que em 1982 tornou o país autossuficiente nesse minério. A partir de 1983 houve um elevado crescimento na produção devido a descoberta da mina do Pitinga, ao qual elevou a produção nacional em 52% já no primeiro ano de atuação. A produção continuava a alavancar ainda mais com a descoberta da mina de Bom Futuro, colocando o Brasil como principal produtor mundial. Após atingir a produção máxima de 54.700 t em 1989, a produção começou a decair gradativamente, devido ao esgotamento do minério concentrado e de fácil extração tanto da mina de Bom Futuro, quanto da mina do Pitinga (LIMA, 2009).

Após seguidos anos de queda na produção, em 2008 o país começa a se erguer lentamente, devido ao aumento no consumo mundial do minério e ao aumento da produção da Mineração Taboca S.A., principal produtora de estanho no país. O Brasil que antes liderava a produção mundial, atualmente ocupa a quinta posição, no qual o último registro de 2008 mostrou a produção de 12.992 t (LIMA, 2009).

3.1.2 Mineração Taboca

Em 1969 a Mineração Taboca S.A. foi fundada na Vila Pitinga no município de Presidente Figueiredo-AM, pelo grupo Paranapanema S/A como empresa de mineração e metalurgia do estanho e minerais industriais.

Na década de 70, a Mineração Taboca inicia a processo de mineração associando-se a Mamoré Mineração Ltda., a pesquisa e a lavra de cassiterita (mineral-minério de estanho) é realiza pela Mineração Taboca, enquanto a Mamoré Mineração e Metalurgia Ltda. transforma o concentrado de estanho em metal refinado, no município de Pirapora de Bom Jesus-SP (RAMOS, 2003).

A mina de Pitinga conta com usina hidrelétrica própria de 10 MW de capacidade, situada a 80 km da mina e concluída no final de 1985. Fora esta usina a Mineração Taboca possui mais de 30 MW de capacidade de termelétricas instaladas em várias minas, além de um complexo de subestações e linhas de transmissão (PITINGA, 1988).

Ao final da década de 90, a produção do estanho, proveniente de minério aluvionar começa a decair. Com as prospecções baixas e os baixos preços do metal a empresa optou no momento mais difícil buscar na diversificação, em 2008 a Mineração Taboca iniciou o Projeto Rocha São com estudos para exploração da rocha primária, visando extração de minério de estanho e outros, como nióbio e tântalo e outras possibilidades metalogenéticas como Ni e Ag (ACANTHE, 2014; CUTER, 2007).

A Mineração Taboca foi adquirida em 2008 pelo grupo peruano MINSUR por U\$ 472,2 milhões. Atualmente a mina de Pitinga é uma jazida primária de polimineral de classe mundial de estanho, nióbio e tântalo, com ocorrências econômicas de criolita e zirconita e indícios de urânio e terras raras (LIMA, 2009).

Atualmente atua como a maior mina polimineral do mundo, respondendo por cerca de 50 % da produção de cassiterita do Brasil, com média anual de 10 mil t. Além da cassiterita são economicamente aproveitados minérios de columbita e pirocloro matérias primas utilizadas na produção de liga de ferro-nióbio-tântalo. A Mineração Taboca produz também chumbo grau B com pureza de 96 % (SILVA, 2009).

3.1.3 Processo de Beneficiamento

Os processos de lavra em Pitinga nos anos 80 eram três: planta móvel, utilizada em jazidas onde a ocorrência de rochas volumosas impediam a utilização de outros métodos e os desmontes eram feitos com jatos d'água e as polpas eram

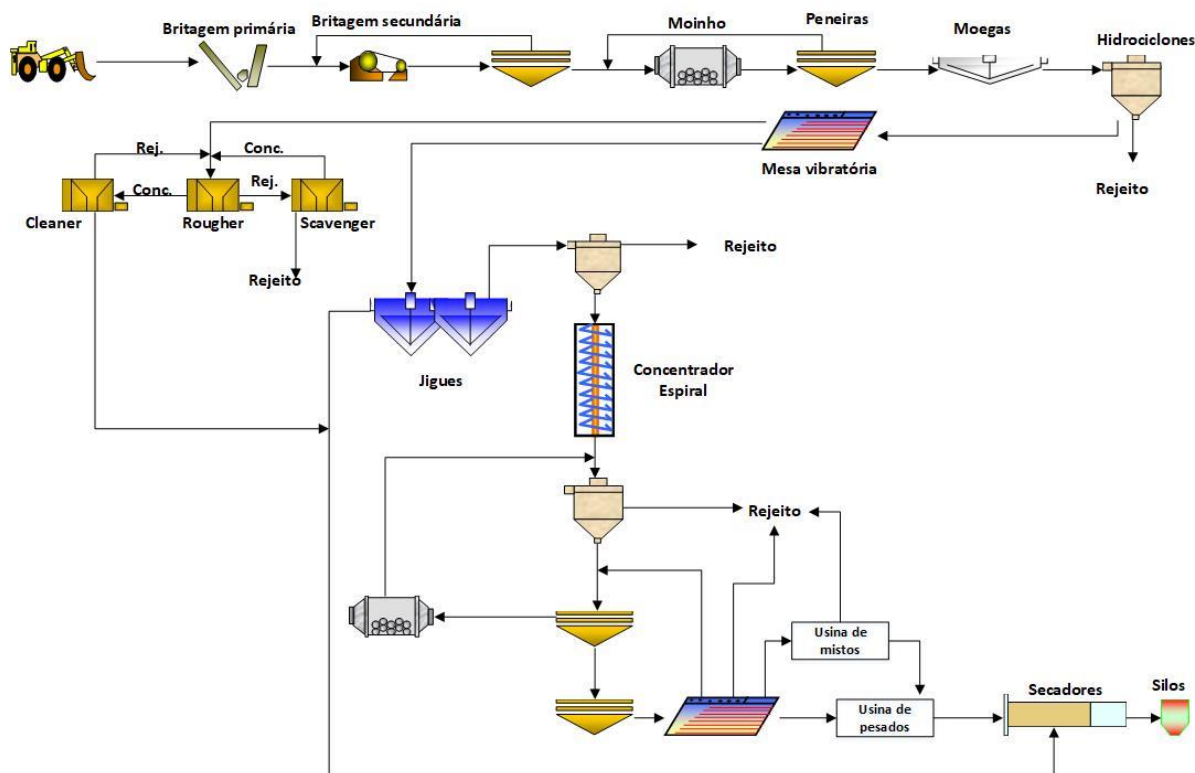
bombeadas até uma polpa de concentração; por planta flutuante, neste caso as plantas de concentração eram alimentadas por retroscavadeiras; e por dragas que consistiam em sistemas utilização mecânica de dragas de escavação e sucção (PITINGA, 1988).

Com a substituição do aluvião pela extração da rocha primária em 2008 devido ao baixo teor de estanho encontrado, tornou o processo de lavra somente com uso de dragas retroscavadeiras.

No processo atual de estágio de beneficiamento, o minério é concentrado em duas etapas: a concentração primária, onde o minério é pré-concentrado próximo a lavra; e a concentração secundária, onde é realizado na usina de concentração com uso de ciclones, concentradores espirais e tanques de flotação (KHAN, 1991).

A Figura 1 demonstra de forma mais simplificada o fluxograma do processo de concentração mineral na mina do Pitinga.

Figura 1 – Fluxograma simplificado da planta de concentração de minério da mina de Pitinga-AM.



Fonte: adaptado de Kahn, 1991.

Na concentração primária as rochas são retiradas com usos de dragas retroescavadeiras, podendo ser utilizados usos de explosivos, que nesse caso após a retirada a rocha passa por um sistema de quatro circuitos de britagem através britadores de mandíbula, seguindo para etapa moagem em moinhos de barras, obtendo um minério com um teor médio de 0,17 % de estanho e granulometria de 45 mm (SAMPAIO; LUZ; LINS, 2001).

O minério moído com granulometria de 6,35 mm é bombeado para uma bateria de 3 hidrociclones em que o *underflow* com 6 % de sólido e abaixo de 45 mm é descartado e o *underflow* com 45 % de sólido segue para próxima etapa. O sólido segue um circuito de dezesseis jigues e é concentrado gravimetricamente em espirais, obtendo um pré-concentrado com teor médio de 1,5 % em estanho.

O pré-concentrado segue por caminhões basculantes para unidades de beneficiamentos de minério, onde recebe um segundo estágio de beneficiamento o material passa por separação em jigues ao qual possui a função de executar o desmembramento das partículas com diferentes densidades através passagem d'água que irá sedimentar as partículas mais densas e arrastas as de menor densidade (SAMPAIO; LUZ; LINS, 2001).

O material passa novamente por uma nova etapa de hidrociclonagem até chegar no circuito de oito concentradores em espirais. Concentradores em espirais consiste de um mecanismo com calhas helicoidais em torno de uma coluna. Seu funcionamento se dá através do fluxo de água no sentido helicoidal, devido a força gravitacional e um fluxo secundário em sentido a parte externa da calha devido a força centrífuga. Nele o material mais denso tende a se concentrar na parte central da calha, próximo a coluna devido a uma menor velocidade tangencial, enquanto que as partículas finas próximas as bordas externas (ARENARE, 2009).

O material ainda irá por processos de moagem, peneiramento e hidrociclonagem até chegar numa granulometria entre 0,295 mm e 0,208 mm então passando por mesas vibratórias. Nas mesas vibratórias o material é dividido entre três tipos: leves, mistos e pesados. Os leves iram para a barragem de rejeitos; os mistos serão enviados para a planta de mistos onde serão reprocessados e o concentrado enviado para planta de pesados; os pesados irão ser reprocessados e ter como produtos concentrados de nióbio, tântalo e estanho obtendo um

concentrado de cassiterita com teor de 50 a 60 % de estanho (SAMPAIO; LUZ; LINS, 2001).

O concentrado é seco e posteriormente acondicionado em *big bags* de 1 tonelada para embarque em caminhões fechados e transportados até Manaus-AM, onde embarca no porto de Manaus seguindo para o porto de Santos-SP, com destino a planta de metalurgia da Mineração Taboca em Pirapora do Bom Jesus a 50 km da capital de São Paulo.

3.1.4 Rejeito

Os rejeitos gerados nos processos de concentração de cassiterita são enviados a Unidades de Beneficiamentos de Minério 3, em que o processo de concentração de columbita consiste na separação em espirais, filtragem, secagem separação magnética e eletrostática, gerando como produtos concentrados de cassiteritas com teores de 12 a 20 % estanho que alimentam uma unidade piloto de flotação de concentrados de nióbio e tântalo.

3.2 Estanho e suas aplicações

O estanho é elemento de número atômico 50 de símbolo Sn, e é o 48º elemento de maior abundância na crosta terrestre, ocorrendo na concentração média de 2,1 ppm. Tendo a cassiterita (SnO_2) como seu principal minério, ao qual pode ser reduzida facilmente pelo carvão (FILGUEIRAS, 1998). Sua principal aplicação está associada a ligas metálicas para soldas por possuir baixo ponto de fusão 231,9 °C, o que por si só abrange um vasto mercado consumidor, dentre eles o mercado da microeletrônica. Outros mercados dependentes do estanho são: componente na liga de bronze, estanhamento da folha flandres utilizado no revestimento latas de conservas e bebidas; siderurgia; indústrias químicas e componentes eletrônicos.

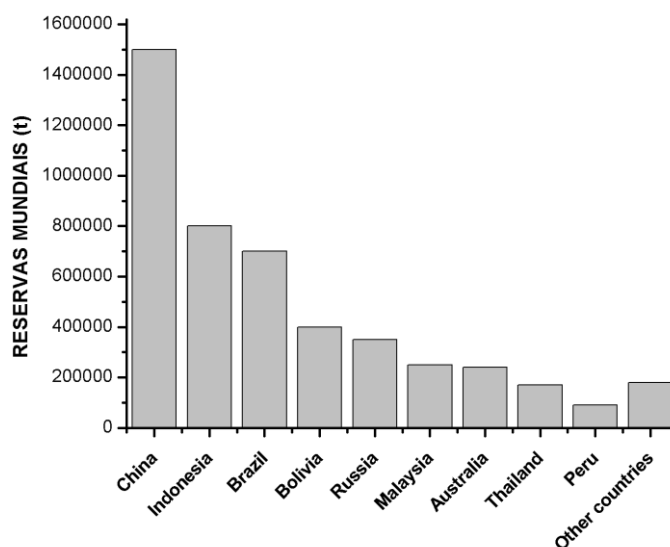
A cassiterita é um minério classificada como óxido (SnO_2), possuindo coloração castanha ou preta, podendo raramente apresentar-se com coloração avermelhada e está relacionada geralmente a rochas ígneas como o granito ou riólitos. Outras formas que o estanho pode apresentar-se são: cilindrita

($\text{PbSn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$), tealita (PbSnS_2), estanita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) e canfieldita (Ag_8SnS_6) (AZEVEDO, 2009).

3.2.1 Reservas mundiais

A Figura 2 revela que as reservas mundiais de estanho somam 4,9 milhões de toneladas ao qual estão na forma da cassiterita. A Ásia detém as maiores reservas com 55 % do total, seguido da América com 28%, a Europa tem 7%, a Austrália 4,9% e o restante 3,6% (USGS, 2014).

Figura 2 – Reservas mundiais do estanho.



Fonte: autor com uso dos dados obtidos pela USGS: Mineral Commodity Summaries-2013.

Dentre os países a China é o maior detentor das reservas e principal produtor, em 2012 chegou a produzir mais de 43% da produção mundial, seguida pela Indonésia com 17%. Na América o principal representante fica por conta do Brasil com 13 % das reservas (USGS 2014).

3.2.2 Reservas e produção nacional

O Brasil possui a terceira maior reserva mundial com 7 Mt (milhões de toneladas) cerca de 13% do estanho e é o quinto maior produtor mundial com 10.400 t produzidas no ano de 2010 correspondendo a 4 % do total. A distribuição

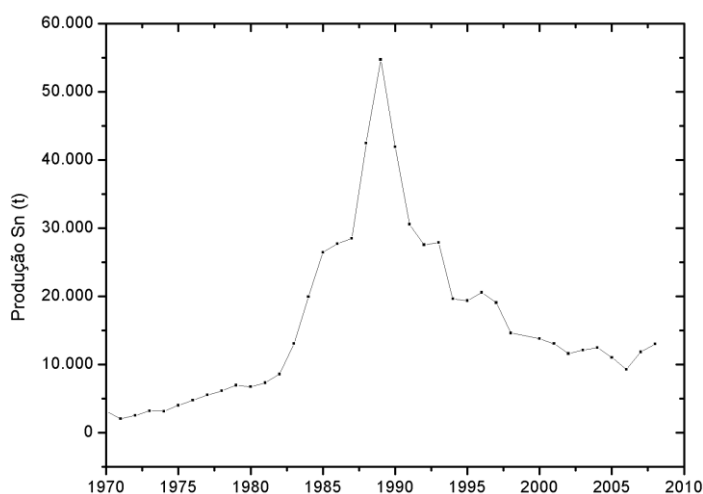
do estanho no território nacional encontra-se cerca de 92% na Província Mineral do Mapuera, no Amazonas (mina do Pitinga) e na Província Estanífera de Rondônia (Bom Futuro, Santa Bárbara, Massangana e Cachoeirinha) (PONTES; SILVA, 2014).

Os primeiros indícios constatados de estanho no Brasil são creditados a uma Carta Régia de 1765, concedendo o direito de pesquisar Cassiterita (mineral-minério de estanho) a Domingos Ferreira, na comarca de São Paulo. (DALLALBA, 2015, p.18)

As reservas no domínio de Pitinga – AM são da ordem de 532 mil t de Sn contido e representa cerca de 60% do total oficial, que é da ordem de 700 mil toneladas de estanho contido. Dessas reservas, 91 % encontram-se em rocha dura (granito e saprolito). A Mineração Taboca é principal empresa responsável pela mineração no Brasil (RODRIGUES, 2001).

A Figura 3 demonstra a produção de estanho no Brasil desde o começo da sua produção.

Figura 3 – Produção nacional do estanho.



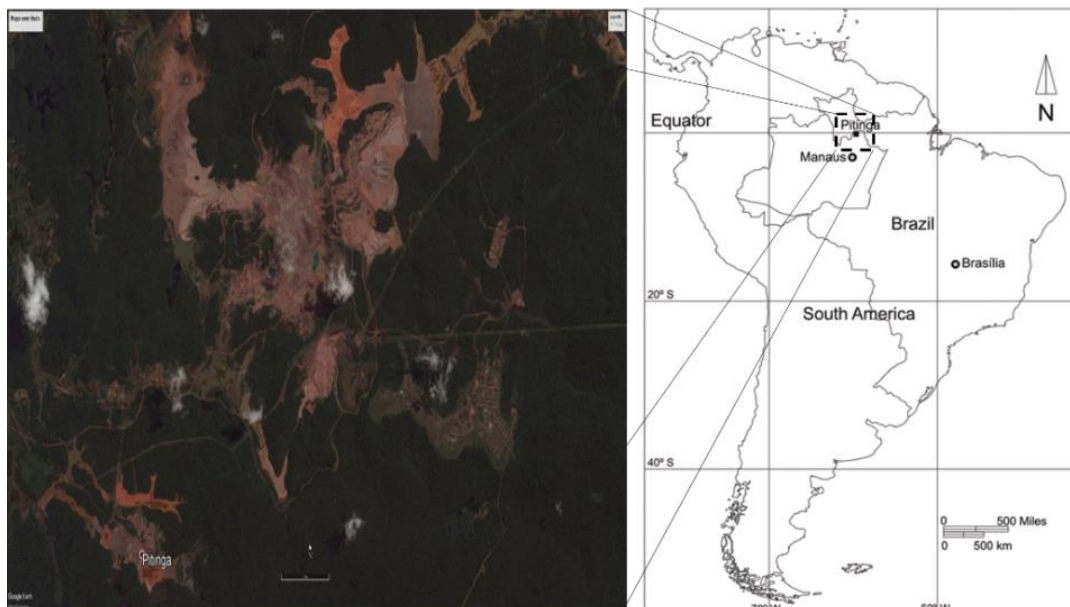
Fonte: autor com uso dos dados obtidos pelo SNIEE, 2008.

3.3 Pitinga

A área de Pitinga localiza-se no município de Presidente Figueiredo do Estado do Amazonas a 250 km a norte de Manaus, próximo à divisa com o Estado

de Roraima, conforme ilustrado na Figura 4. A região faz parte do Cráton Amazônico, uma das maiores áreas cratônicas do mundo, com aproximadamente 430.000 km². O atual acesso a mina se dá pela BR-174 (Manaus-Caracarái), porém a mina dispõe de três pista de pouso para aeronaves de pequeno e médio porte.

Figura 4 – Mina de Pitinga no município de Presidente Figueiredo-AM.



Fonte: adaptado de MINUZZI et al., 2008.

Através de Mandetta (1974 apud VEIGA Jr. et al., 1979) houve reconhecimento de anomalias de estanho no rio Pitinga – AM, ao qual abriu a possibilidade para a existência de outros metais. Diante desta possibilidade, foi solicitado a Agência Nacional de Mineração - ANM (antigo Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM) que desenvolvesse o Projeto Estanho Pitinga para definir a potencial estanífera da área.

Naquela época o percurso a ser utilizado para a realização das pesquisas petrográficas e petroquímicas era de difícil acesso, sendo realizado por via fluvial, seguindo os afluentes do Rio Pitinga, tributário do Rio Uatumã. Dadas as confirmações da presença de estanho no local, em 1981 foi construído a primeira pista de pouso, a fim de se montar uma estrutura de apoio as pesquisas e em 1982 a primeira frente de lavra a nível experimental (SCHOBENHAUS; COELHO, 1988).

Com as análises petrográficas iniciais foram constatados a presença de cassiterita aluvionar em percentagens de 75 a 95 %p. associado a albíta-granitos

peralcalinos, ricos em flúor. Através das sondagens rotativas e percussão foram constatados depósitos elúvio-coluviais e primários em percentagens menores de cassiterita, porém com a presença de criolita (Na_3AlF_6), W, U, Mo, Bi, As, Li, F, Th, e Terras Raras, tornando assim, as mineralizações mais favoráveis para estes elementos (VEIGA Jr et al., 1979).

A região de Pitinga é formada predominantemente por rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé e pelo granito Água Boa e granito Madeira, os quais Costi et al. (2000) classificaram como uma nova unidade litoestratigráfica, chamada Suíte Madeira (MARINI; QUEIROZ; RAMOS, 2005).

O granito Água Boa possui composição mineralógica biotita, quartzo, cassiterita, topázio e columbita-tantalita. A presença do estanho nos granitos Água Boa ocorre de três maneiras: quartzo-greissens com cassiterita; siderofilita-topázio greissens e clorita-fengita greissens; e em corpos sódicos enriquecidos com estanho (MARINI; QUEIROZ; RAMOS, 2005).

Devido a lavra desenvolvida atualmente na Mina de Pitinga a fácies de apogranito na mineralização primária do granito Madeira constitui-se como o principal corpo de minério primário com presenças de Sn, Zr, Nb, Ta e Terras Raras, sendo dividido em duas seções verticais. A parte superior com constituição de materiais friáveis composto predominantemente de caulim e quartzo com mineralizações de cassiterita, columbita-tantalita, pirocloro, xenotímio, zircão; os minerais presentes na parte inferior constituem-se de cassiterita, columbita-tantalita, fluorita, muscovita, pirocloro, xenotímio, zircão, sulfetos e óxidos de ferros com presença de alguns elementos de interesse como Zr, Nb e Y (SCHOBENHAUS; COELHO, 1988).

3.4 Urânio

O urânio é um dos materiais mais importantes relacionados à energia, com uso atual quase inteiramente para gerar eletricidade e uma pequena proporção para a produção de isótopos médicos. Cerca de 17% da eletricidade mundial é gerada a partir de reatores espalhados por 30 países e a energia gerada a partir do urânio tem uma pegada de carbono mínima (KYSER, 2014).

O urânio de símbolo U é o elemento químico pertencente ao grupo dos Actinídeos de número atômico 92 e massa atômica 238,03. Um metal branco-prateado que é maleável, dúctil, ligeiramente paramagnético e quase tão denso quanto o tungstênio. Conhecem-se três configurações metaloestruturais (cúbicas ortorrômbicas, tetragonais ou centradas no corpo) e é formado por três isótopos: U_{238} ao qual corresponde a 99,3 % do total das ocorrências, U_{235} que corresponde a aproximadamente 0,7 % e U_{234} com ocorrências baixíssimas. Como o alumínio, o urânio reage no ar para produzir um revestimento protetor de óxido. Sua descoberta se deu pelo alemão Klaproth, mas somente no século XIX o francês Henry Becquerel descobriu que este elemento emite radiações análogas às dos raios X através de sais de urânio $K_2UO_2(SO_4)_2$, pela impressão em chapas fotográficas (KEITH; FAROON; FOWLER, 2015; SCHOBENHAUS; COELHO, 1988).

Os raios de Becquerel foram estudados, também, por Kelvin, Beattie, Smoluchowski, Elster, Geitel, Schmidt e o célebre casal Curie (Pierre Curie e Maria Skłodowska Curie). Em 1898 a Madame Curie em Paris, descobriu ao mesmo tempo que Schmidt na Alemanha, que entre os elementos conhecidos o tório apresentava características radioativas do urânio (CNEN, 2015).

Os primeiros indícios da ocorrência de urânio no Brasil remota a 1952, com ocorrências em Araxá-MG, Jacobina-BA e Poço de Caldas-MG. Quatro anos depois foi criada a Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN (CNEN, 2015).

3.4.1 Principais Minerais

A concentração média de urânio na crosta continental é de 1,7 ppm atingindo 2,7 ppm em sua parte superior. O urânio é tipicamente enriquecido nas rochas magmáticas mais silícicas como granitos, riólitos (até várias dezenas a centenas de ppm) e em rochas sedimentares ricas em carbono orgânico (xisto e lignito negro) ou fósforo (fosforitos). Para concentrações baixas de urânio (1 a vários ppm), a maior parte do urânio é substituída na estrutura de um ou vários minerais acessórios como apatita, zircão, monazita, xenotímio e titanita (BRUNETON; CUNEY, 2016).

O urânio é encontrado na natureza junto a outros minerais, sua ocorrência se dá em mais 150 minerais, porém apenas uma pequena parcela são minérios de

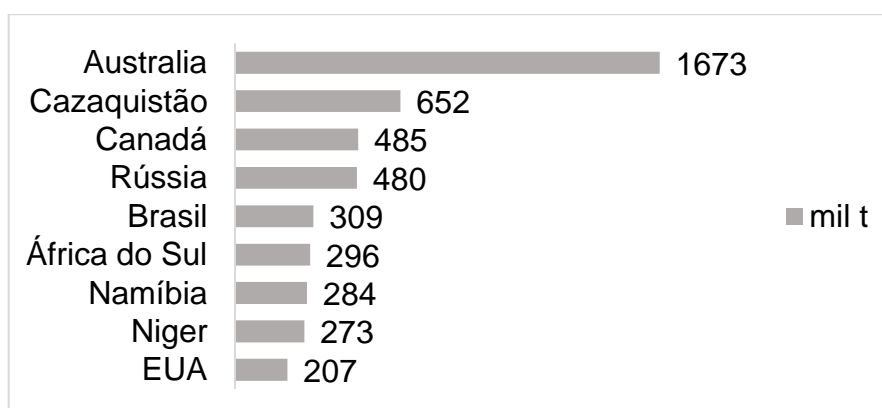
urânio. Entre seus principais minerais destacam-se: uraninita UO_2 , carnotita $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, autunita $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12(H_2O)$, torbernita $Cu(UO_2 \cdot PO_4)_2(OH)_{8-12}(H_2O)$, zeunerita $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (ABREU, 1973). Também é encontrado em areias com monazita $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ e rochas fosfatadas de linhita (HEIDER, 2017).

Recentemente foi descoberto um novo mineral de urânio e está sendo considerado como o mineral mais complexo até então conhecido. A ewingita de fórmula química $Mg_8Ca_8(UO_2)_{24}(CO_3)_{30}O_4(OH)_{12}(H_2O)_{138}$, foi descoberta na República Tcheca e supõe-se esse mineral tenha surgido devido a interação humana com a mina e consequente exposição do material ao ar (TRAVIS et al., 2017).

3.4.2 Reservas Mundiais

Entre os maiores detentores das reservas mundiais de urânio a Austrália lidera o *ranking* com 28,7 % do total; seguido de Cazaquistão 11,2%; Canadá 8,3 %; Rússia 8,3 %; Brasil 5,3 %; África do Sul 5,1 %; Namíbia 4,9 %; Níger 4,7 % e Estados Unidos 3,6%, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Reservas mundiais de urânio.



Fonte: minas e energia disponível em (www.mme.gov.br).

O urânio se distribui sobre toda a crosta terrestre aparecendo como constituinte da maioria das rochas. Segundo a INB, para que as reservas de urânio sejam consideradas economicamente atrativas é necessário avaliar o teor de urânio

presente, bem como as alternativas tecnológicas utilizadas em seu aproveitamento (HEIDER, 2017)

3.4.3 Reservas e produção nacional

O Brasil possui a quinta maior reserva de urânio do mundo com uma equivalência de 309 mil toneladas de U_3O_8 a qual estão distribuídos nos estados da Bahia e Ceará, porém existem ocorrências de urânio no depósito da mina de Pitinga e Carajás-PA, em que estimasse 150.000 t para cada área.

Segundo Cabrera-Palmer e Rothwell (2008), a história das atividades de enriquecimento de urânio no Brasil data de 1953, quando os militares brasileiros, interessados em adquirir tecnologias de enriquecimento, conseguiram assegurar três centrífugas a gás experimentais da Alemanha Ocidental. (As centrífugas chegaram ao Brasil em 1956 sob a autoridade da Universidade de São Paulo).

A única mina em operação no Brasil é a mina Lagoa Real / Caetité da INB no depósito de metassomatitos de Cachoeira, com capacidade de 340 t U/ano. Em 2013, toda a produção de 192 t U veio de Caetité, onde a operação de mina a céu aberto terminou em 2012 e as operações subterrâneas enfrentam dificuldades de licenciamento, mas devem começar em 2020. A produção da lixiviação em pilha continua enquanto isso, possuindo recursos conhecidos de 10.000 t U (WNA, 2018).

A INB começou a desenvolver a mina adjacente de Engenho para produção a partir de outubro de 2017, uma operação a céu aberto de 200-300 t U / ano alimentando a fábrica de Caetité ao longo de 14 anos a partir de 0,2% de minério similar. A usina está passando por uma atualização de U\$ 90 milhões para aumentar a capacidade para 670 t U / ano (WNA, 2018).

3.4.4 Principais Usos e Aplicações

Antes de 1942, o urânio era usado principalmente para colorir vidros e esmaltes cerâmicos. Um amplo suprimento foi obtido recuperando-se um pouco de urânio extraído de minérios primeiro para o rádio e depois para o vanádio. Em 1942, a fissão nuclear controlada foi demonstrada, e o urânio teve dois usos novos e muito

mais importantes: como um explosivo pelos militares e como uma fonte de calor para produzir vapor para gerar eletricidade (CHENOWETH; POOL, 2003).

3.5 Terras Raras

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), Terras Raras é o termo utilizado para o conjunto de dezessete elementos aos quais incluem os 15 elementos do grupo dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) mais ítrio e o escândio, estes dois últimos elementos foram incluídos por apresentarem propriedades físico-químicas semelhantes aos ETR, conforme ilustrado na tabela periódica da Figura 6.

Figura 6 – Tabela periódica dos elementos com destaque para os ETR.

1 H hidrogênio 1,008																	2 He hélio 4,0026
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,086	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,796(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio (98)	44 Ru rutênio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,6(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57-71 Lantanídeos	72 Hf hafnio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23(3)	77 Ir irídio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talio 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio (209)	85 At astato (210)	86 Rn radônio (222)
87 Fr frâncio (223)	88 Ra rádio (226)	89-103 Lantanídeos	104 Rf rutherfordio (261)	105 Db dubnio (268)	106 Sg seabórgio (268)	107 Bh bohrio (270)	108 Hs hássio (285)	109 Mt meitnério (288)	110 Ds darmádio (285)	111 Rg roentgênio (281)	112 Cn copernício (285)	113 Nh nihônio (284)	114 Fl flertóvio (289)	115 Mc moscóvio (288)	116 Lv livermório (293)	117 Ts tenessóvio (294)	118 Og oganesson (294)
			57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio (145)	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm túlio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97
			89 Ac actínio (227)	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio (237)	94 Pu plutônio (244)	95 Am amério (243)	96 Cm cúrio (247)	97 Bk berquílio (247)	98 Cf califórnio (251)	99 Es einstênio (252)	100 Fm fêrmio (257)	101 Md mendelévio (258)	102 No nobélio (259)	103 Lr laurêncio (262)

Fonte: www.todamateria.com.br/tabela-periodica.

Os elementos do grupo dos lantanídeos são ainda classificados em três categorias:

- Leves (57-60): lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd);
- Médios (61-64): promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu) e gadolínio (Gd);
- Pesados (65-71): térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu).

Os ETR são conhecidos por diversos adjetivos, tais como: “vitaminas da indústria”, “elementos do futuro” e “ouro do século XXI”, que refletem seu aumento de importância em muitas aplicações industriais. Os ETR são considerados elementos da "terceira onda", por sua ampla aplicação em produtos de alta tecnologia (TAKEHARA et al., 2015).

O primeiro registro histórico sobre os ETR data de 1751, quando o sueco Axel Frederik Cronstedt descobre um novo mineral, a “pedra pesada de Bastnäs”, posteriormente chamado de cerita. Comumente atribui-se o início da química dos ETR ao também sueco Carl Axel Arrhenius, com a descoberta da itérbita (mineral posteriormente chamado de gadolinita) em 1787 (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

No Brasil, sua exploração começou em 1885 com a extração de monazita nas praias de Prado, no estado da Bahia. Até 1896, eles eram usados livremente como lastro de navios. Nas décadas seguintes, a tonelada de monazita valia menos de US\$ 10. Seu destino era a Europa (Áustria e Alemanha), onde os nitratos Th e Ce eram usados para produzir mantos de gás incandescentes. Nos anos 50, o Brasil, através da ORQUIMA, uma empresa privada, dominou todo o processo e conseguiu obter óxidos bastante puros (99,9 - 99,99%), exportando inclusive Eu_2O_3 para a produção de barras metálicas para controle por absorção de nêutrons do primeiro submarino nuclear do mundo, o Nautilus (SERRA, 2011).

3.5.1 Principais Minerais

Atualmente são conhecidos mais de 200 minerais que possuem terras raras, no entanto somente poucos são os minerais que possuem concentrações suficientes de terras raras para que haja a exploração. Entre os minerais de terras-raras que apresentam interesse econômico podem ser mencionados: monazita, bastnaesita, xenotímio, gadolinita, allanita, loparita, euxenita e apatita, porém 95% dos OTR são obtidos a partir de três minerais: monazita, bastnaesita e xenotímio ao qual há grande incidência no território brasileiro. Nos minerais formadores de rochas, os ETR ocorrem tipicamente como cátions trivalentes em carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos, porém o európio também ocorre com a valência +2 e o cério como +4. (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; PIRES, 2010; VIERA; LINS, 1997).

Os principais minerais desse grupo estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Informações sobre os principais minerais portadores de ETR.

Mineral	Formula Química
Silicatos	
Allanita	$(\text{ETR})\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
Cerita	$\text{ETR}_9\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_2)_6[(\text{SiO}_3)(\text{OH})](\text{OH})_3$
Cheralita	$(\text{Ca}, \text{ETR}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$
Chevkinita	$(\text{Ca}, \text{ETR}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$
Eudialita	$\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{ETR})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{Cl})_2$
Gadolinita	$(\text{ETR})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Óxidos	
Brannerita	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{ETR})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$
Cerianita	$(\text{Ce}^{4+}, \text{Th})\text{O}_2$
Euxenita	$(\text{Ca}, \text{ETR}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$
Fergusonita	$(\text{ETR})\text{NbO}_4$
Loparita	$(\text{ETR}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$
Samarskita	$(\text{Y}, \text{Fe}^{3+}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta})_5\text{O}_4$
Fluoretos	
Fluocerita	$(\text{ETR})\text{F}_3$
Gagarinita	$\text{NaCaY}(\text{F}, \text{Cl})_6$
Fosfatos	
Britholita	$(\text{ETR}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Churchita	$\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Florencita	$(\text{ETR})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Monazita	$(\text{ETR}, \text{Th})\text{PO}_4$
Rabdofanita	$(\text{ETR})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Xenotímio	YPO_4
Carbonatos/fluorcarbonatos	
Ancilita	$\text{Sr}(\text{ETR})(\text{CO}_3)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bastnaesita	$(\text{ETR})(\text{CO}_3)\text{F}$
Parisita	$\text{Ca}(\text{ETR})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Sinchisita	$\text{Ca}(\text{ETR})(\text{CO}_3)_2\text{F}$

Fonte: (MINDAT, 2018).

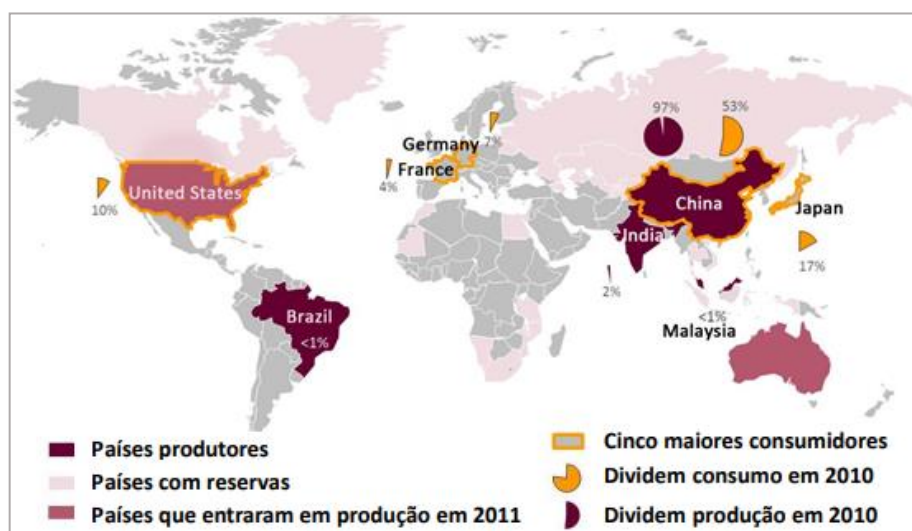
3.5.2 Reservas Mundiais

Os dados das reservas de ETR são dinâmicos, eles podem ser reduzidos à medida que o minério é extraído e (ou) a viabilidade de extração diminui, ou mais comumente, eles podem continuar a aumentar à medida que depósitos adicionais (conhecidos ou descobertos recentemente) são desenvolvidos. As reservas podem ser consideradas um inventário de trabalho das empresas de mineração de um commodity mineral economicamente extraível. Como tal, a magnitude desse estoque é necessariamente limitada por muitas considerações, incluindo o custo de perfuração, impostos, preço da commodity mineral sendo extraída e a demanda por esta (AGTERBERG, 2010).

A China é detentora de 40 % das reservas mundiais de terras raras, assim como também possui a maior produção mundial, cerca de 89,1 % dos óxidos em 2013 (90,4 % em 2012) e um consumo de 64 % da produção mundial. Em 2017 a China exportou aproximadamente 40 mil toneladas de ETR que acarretou um aumento de 10 % em relação a 2016. O Brasil possui a segunda maior reserva com 16 % seguido pelos EUA com 10 % (ANDRADE, 2016; JAIRETH; HOATSON; MIEZITIS, 2014; USGS, 2017).

A Figura 7 ilustra situação dos principais países com o mercado das terras raras como produção, reserva e consumo.

Figura 7 – Contexto mundial das terras raras.



As terras raras são relativamente abundantes na crosta terrestre, mas as concentrações mínimas são menos comuns do que na maioria dos outros minérios. A ocorrência dos ETR se dá principalmente em quatro ambientes geológicos: carbonatos, sistemas ígneos alcalinos, depósitos de argila por adsorção de íons e depósitos de placer contendo monazita-xenotímio. Os depósitos de carbonatos e placer são as principais fontes de produção de elementos leves de terras raras. As argilas de adsorção de íons são a principal fonte de produção de elementos pesados de terras raras (USGS, 2017).

3.5.3 Reservas Nacionais

Os depósitos brasileiros de terras raras podem ser classificados em três tipos: em complexos alcalinos, greisens e placers.

Os depósitos alcalinos são formados pelo resfriamento do magma derivado da fusão parcial da porção superior da crosta terrestre, com possibilidades para os elementos Li, Zr, Ni, Ba e ETR, devido as variações na temperatura e pressão que o magma provoca nas rochas circundantes. Os depósitos alcalinos brasileiros tendem a apresentar composição calcítica, apresentando como principais mineralizações o fosfato (fluorapatita), nióbio (pirocloro), titânio (anatásio), níquel (garnierita) e vermiculita (TAKEHARA, 2015).

Os depósitos tipo placers ricos em ilmenita são formados através do processo de erosão, o qual concentra minerais mais densos contendo ETR, principalmente monazita e xenotímio. Os placers com as maiores concentrações de monazita são tipicamente placers de minerais pesados, que são extraídos principalmente pigmentos de óxido de titânio e placers de cassiterita que são extraídos óxido de estanho. No Brasil o minério de cassiterita de placers aluvionares de Pitinga (AM) contém xenotímio, prevendo-se sua recuperação no subproduto. (LAPIDO-LOUREIRO, 1994; LONG et al., 2012).

Já os depósitos com características de rochas graníticas apresentam zoneamento vertical, às vezes lateral, bem desenvolvido com mudanças mineralógicas, texturais e composição modal. As fases tardias formam corpos menores, mais especializados geoquimicamente, enriquecidos em elementos incompatíveis e normalmente estão posicionados nas porções superiores do

complexo. A geração de depósitos depende de alguns fatores determinantes tais como: fonte do magmatismo, taxa de fusão, processos de fracionamento, duração do processo magmático, processos de mistura de magmas e/ou contaminação crustal, profundidade de colocação do corpo, estado de oxidação do magma e natureza da rocha encaixante (TAKEHARA, 2015).

O Brasil já foi um dos principais produtores minerais de terras raras a nível mundial até século passado, sendo superado pelos EUA na década de 80 e a partir de 1984 pela China que até hoje está à frente do mercado de produção, exportação e consumo. Atualmente produção nacional de minerais terras raras está relacionado ao mineral monazita, tendo sua produção em 2017 de apenas 2 mil toneladas anuais.

3.5.4 Principais Usos e Aplicações

Segundo Cgee (2012) uma grande aplicação das terras raras está voltada para a produção de ímãs, este que pode ser aplicado em diversos segmentos tais como:

- Drives de Disco Rígido (HDD): É a maior indústria consumidora de ímãs de neodímio, absorvendo quase 30% da produção total, e sua demanda deve se manter estável nos próximos anos.
- Componentes eletrônicos: lentes ópticas de câmeras (La e Ce), circuito integrado de notebook (Ce), telas de notebook (Eu, Tb, Ce e Nd), autofalantes (ímãs de Nd nos autofalantes de notebook).
- Motores industriais: Ainda é uma aplicação focada em nichos de mercado, utilizados em indústrias com restrições de espaço e flexibilidade em que é requerida velocidade variável a torque constante, como na indústria de papel e têxteis.
- Ressonância magnética por imagem: São equipamentos biomédicos bastante avançados, com alto valor agregado. Sua demanda por ímãs de ETR permaneceu estável nos últimos anos, uma vez que substitui os sistemas anteriores, permitindo altas resoluções de imagem em um espaço menos claustrofóbico.

Embora haja muita pesquisa sobre o assunto, não há substitutos eficientes para os diversos usos dos ETR.

A gama de aplicações das terras raras é extensa, indo desde monitores e *laptops* (Nd) a indústria aeroespacial (ímãs de NdFeB). Os segmentos aos quais se destinam de OTR são: mecânico-metalúrgico, cerâmica, química, energia, ótica e eletrônica. Apesar do mercado mundial de terras raras vem crescendo nas últimas décadas, ainda é muito pequeno comparado ao mercado do petróleo ou do minério de ferro. A distribuição estimada de terras raras pelo uso final é a seguinte: catalisadores, 55%; cerâmica e vidro, 15%; aplicações metalúrgicas e ligas, 10%; polimento, 5%; e outros, 15% (LIMA, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Origem das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são rejeitos provenientes do processo de concentração de cassiterita da Mineração Taboca S.A na região do Pitinga-AM e foram identificadas através das descrições cedidas pela empresa, conforme apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Descrição e sigla das amostras.

Descrição	Área	Sigla	Cor das amostras
Alimentação Planta de Mistos	Planta de Mistos	APM-PM	VC
Alimentação AC01 Moagem	Concentração	AAM-C1	B
Alimentação AC01 Moagem	Concentração	AAM-C2	B
Alimentação AC01 Moagem	Concentração	AAM-C3	B
Alimentação Flotação Planta de Mistos	Flotação	AFPM-F1	V
Alimentação Flotação Planta de Mistos	Flotação	AFPM-F2	V
Rejeito Scavenger Flotação de Niobatos	Flotação de Niobatos	RSFN-FN1	V
Rejeito Scavenger Flotação de Niobatos	Flotação de Niobatos	RSFN-FN2	V
Rejeito Scavenger Flotação de Niobatos	Flotação de Niobatos	RSFN-FN 100#	V
Rejeito Scavenger Flotação de Niobatos	Flotação de Niobatos	RSFN-FN 150#	V
Rejeito Scavenger Flotação de Niobatos	Flotação de Niobatos	RSFN-FN 200#	V
Rejeito Scavenger Flotação de Niobatos	Flotação de Niobatos	RSFN-FN <200#	V
Rejeito Flotação	Flotação	RF-F	V
Rejeito Flotação	Flotação	RF-F 100#	VC
Rejeito Flotação	Flotação	RF-F 150#	VC
Rejeito Flotação	Flotação	RF-F 200#	VC
Rejeito Flotação	Flotação	RF-F <200#	VC

Notas: o símbolo # indica a granulometria na escala mesh; V=vermelho, VC=vermelho claro e B=branco

As amostras com mesma sigla diferenciadas por números 1, 2 e 3, representam alíquotas semelhantes, porém recolhidas em momentos diferentes e com observações ou códigos diferentes cedidos pela Mineradora Taboca.

As amostras apresentam três variações de coloração: avermelhado, avermelhado mais claro e coloração esbranquiçada, ambas com baixa granulometria próximo a textura do talco.

Figura 8 – Aspecto geral das amostras. a) conforme recebido e b) Homogeneização-quarteamento.



Fonte: Autor.

As amostras recebidas foram homogeneizadas e quarteadas pelo método da pilha alongada, em que as amostras foram distribuídas em formato de uma pilha em um único sentido, depois foram divididas em quatro partes iguais e em seguida foram retiradas partes alternadas (1 e 3) e (2 e 4), então foram divididas duas partes: uma para caracterização e outra para arquivo.

4.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma poderosa técnica não destrutiva para caracterizar materiais cristalinos. Ela fornece informações sobre estruturas, fases, orientações de cristal preferidas (textura) e outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, deformação e defeitos de cristal.

As análises por DRX foram realizadas no Difrátômetro de Raios X modelo Epyrean da Panalytical demonstrado na Figura 9. Para a realização das análises foi utilizado tubo de raios X cerâmico com anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo $0,0263^\circ$ em 2θ , varredura de $3,0072^\circ$ a $94,9979^\circ$ em 2θ , tempo/passo de 30,6 segundos, fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm.

Para a leitura dos dados, identificação das fases e análises de agrupamento foi utilizado o software X'Pert High Score Plus da Panalytical. A identificação dos minerais foi feita através das fichas do banco de dados ICDD-PDF.

Figura 9 – Difratorômetro de Raios X da Panalytical, modelo Empyrean.



Fonte: Autor.

As Análises de Agrupamento foram realizadas com a finalidade de agrupar as amostras com perfis difratométricos com similaridades. Os parâmetros adotados para o agrupamento foram: “Posição” como *Tipo de Comparação* e “Perfil + Picos” como *Fonte de Dados*; e os parâmetros de agrupamento foram: Distância Média (Average Linkage) como método de distância entre os clusters, e medida das distâncias “Euclidiana”.

4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A determinação da composição química das amostras foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca Panalytical, conforme a Figura10. O tubo de raios X utilizado foi o cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

As amostras foram preparadas por pastilha prensada: 1g de amostra + 30 % aglomerante (cera de parafina), sob 3 g de substrato de ácido bórico (H_2BO_2). A pastilha possui diâmetro de 33 mm e espessura de 3 mm e a mistura foi prensada com uma carga de 25 toneladas,

As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager da Panalytical.

Figura 10 – Espectrômetro de fluorescência de raios x da Panalytical, modelo Axios Minerals.



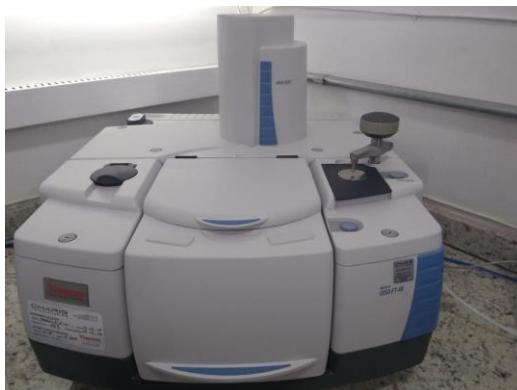
Fonte: Autor.

4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica de superfície instrumentalmente simples e versátil que fornece informações altamente específicas sobre a composição química e até estrutural.

Os espectros no infravermelho das amostras requeridas foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR), utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo Nicolet iS50 FTIR demonstrado na Figura 11. A região espectral para as leituras foi de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, a 100 scans e resolução de 4 cm^{-1} . E como pré-tratamento, as amostras foram secas a 105 °C por 24 horas. As aquisições dos dados foram realizadas através do software OMNIC.

Figura 11 – Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50



Fonte: Autor.

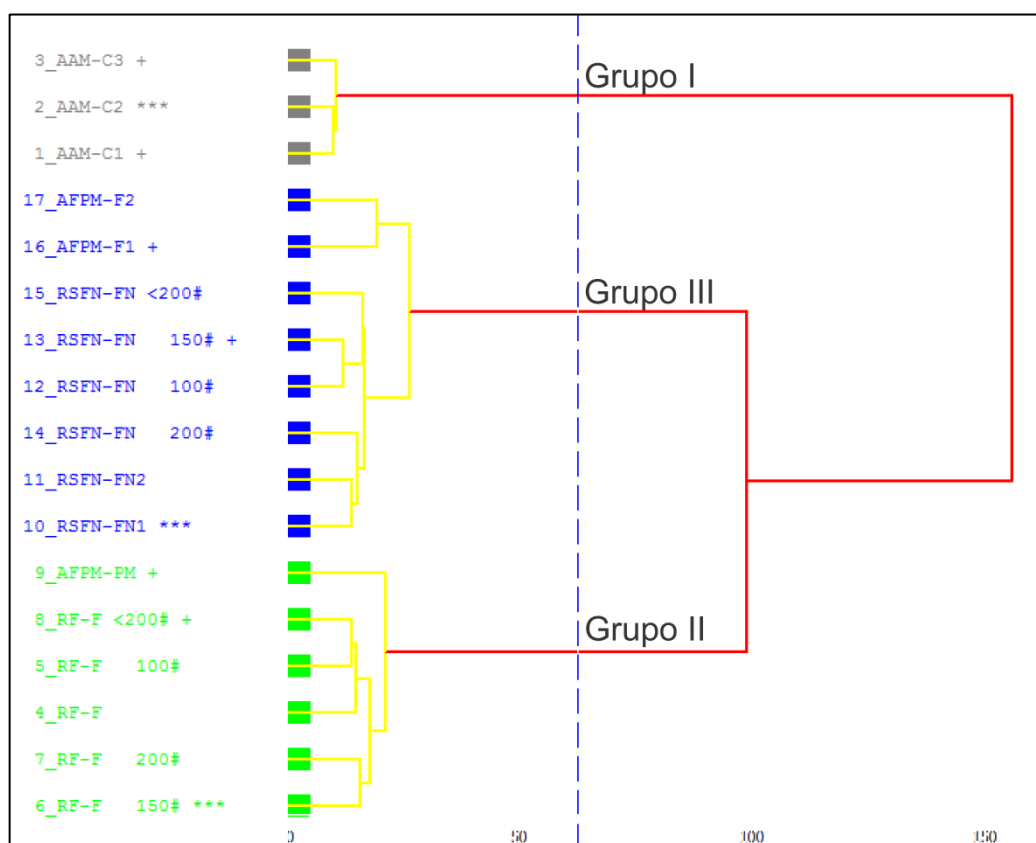
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X

5.1.1 Análise de Agrupamento (Cluster Analysis)

O agrupamento das amostras com as similaridades dos padrões difratométricos foram representados por dendograma, conforme Figura 12.

Figura 12 – Dendograma da análise por agrupamento.

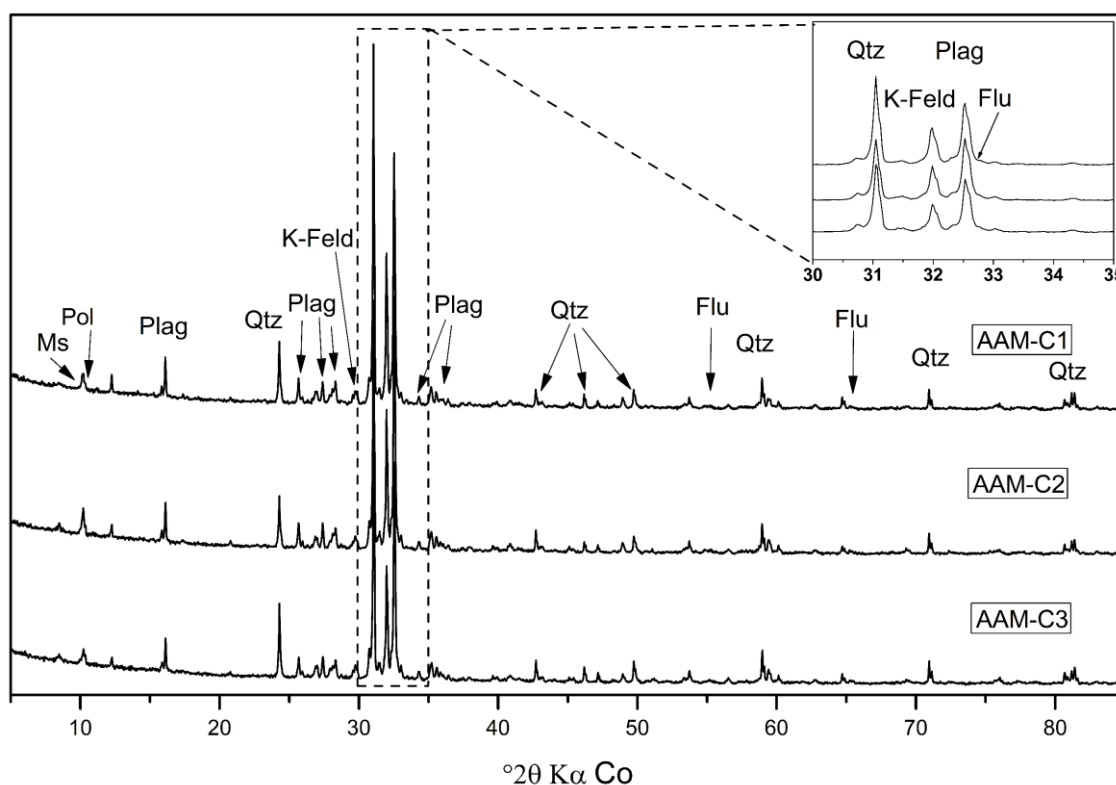


Através do dendograma foi agrupado três conjuntos de amostras: Grupo I com três amostras provenientes da alimentação do moinho (AAM-C); Grupo II com seis amostras: alimentação da planta de mistos (APM-PM) e rejeito de flotação (RF-F); e Grupo III com um universo de oito amostras, entre elas: rejeito scavenger da flotação de niobatos (RSFN-FN) e alimentação da flotação da planta de mistos (AFP-M-F).

5.1.2 Identificação das Fases Mineralis

As fases minerais contidas nas amostras do Grupo I, indicadas conforme os difratogramas da Figura 13, revelam uma mineralogia com predominância de quartzo e presença de micas tipo muscovita e politionita; feldspatos do tipo potássico e plagioclásio; e fluorita.

Figura 13 – Difratogramas das amostras do Grupo I.



Nota: Ms=Muscovita, Pol=Politionita, Qtz=Quartzo, K-Feld= K-Feldspato, Plag=Plagioclásio e Flu=Fluorita.

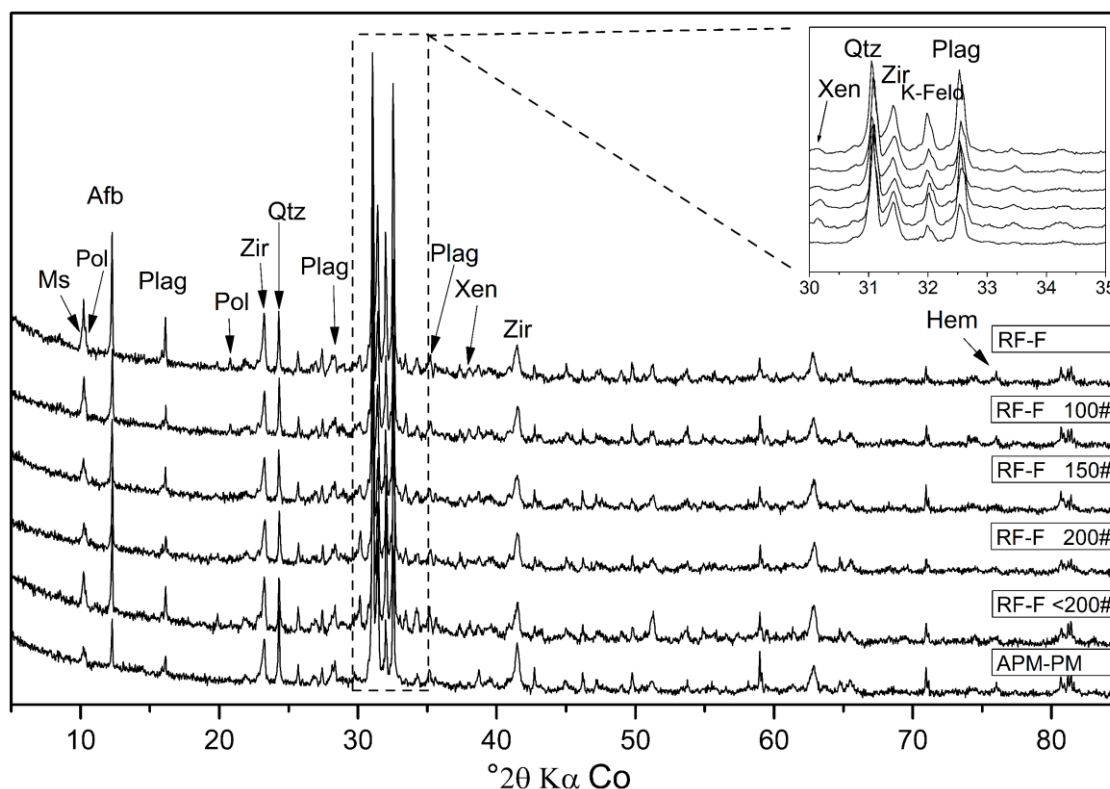
Para os minerais pertencentes a este grupo houve a necessidade de uma análise complementar, devido os plagioclásios albita e anortita possuírem picos principais muito próximos: albita $d_{200} = 3,19 \text{ \AA}$ ($2\theta = 32,53$) e anortita $d_{20-2} = 3,20 \text{ \AA}$ ($2\theta = 32,43$), ambos são encontrados nas rochas do Pitinga (NEVES; SCHENATO; BANCHI, 2008).

Para os feldspatos potássicos também se tem a mesma dificuldade relatada para a diferenciação de plagioclásios, nesse caso seria distinção entre: microclínio $d_{200} = 3,25 \text{ \AA}$ ($2\theta = 31,98$) e ortoclásio $d_{200} = 3,24 \text{ \AA}$ ($2\theta = 32,05$), os quais também são típicos dessa região (MINUZZI et al., 2006).

Foram encontrados picos típicos de micas: biotita $d_{001} = 10,00 \text{ \AA}$ ($^{\circ}2\theta = 10,27$), quanto muscovita $d_{003} = 9,99 \text{ \AA}$ ($^{\circ}2\theta = 10,26$) e politionita. Assim como, também foi identificado picos de fluorita, que é um típico mineral portador de ETR.

Os difratogramas para as amostras do grupo II estão ilustrados na Figura 14 e nota-se uma similaridade com os difratogramas do grupo I.

Figura 14 – Difratogramas das amostras do Grupo II.



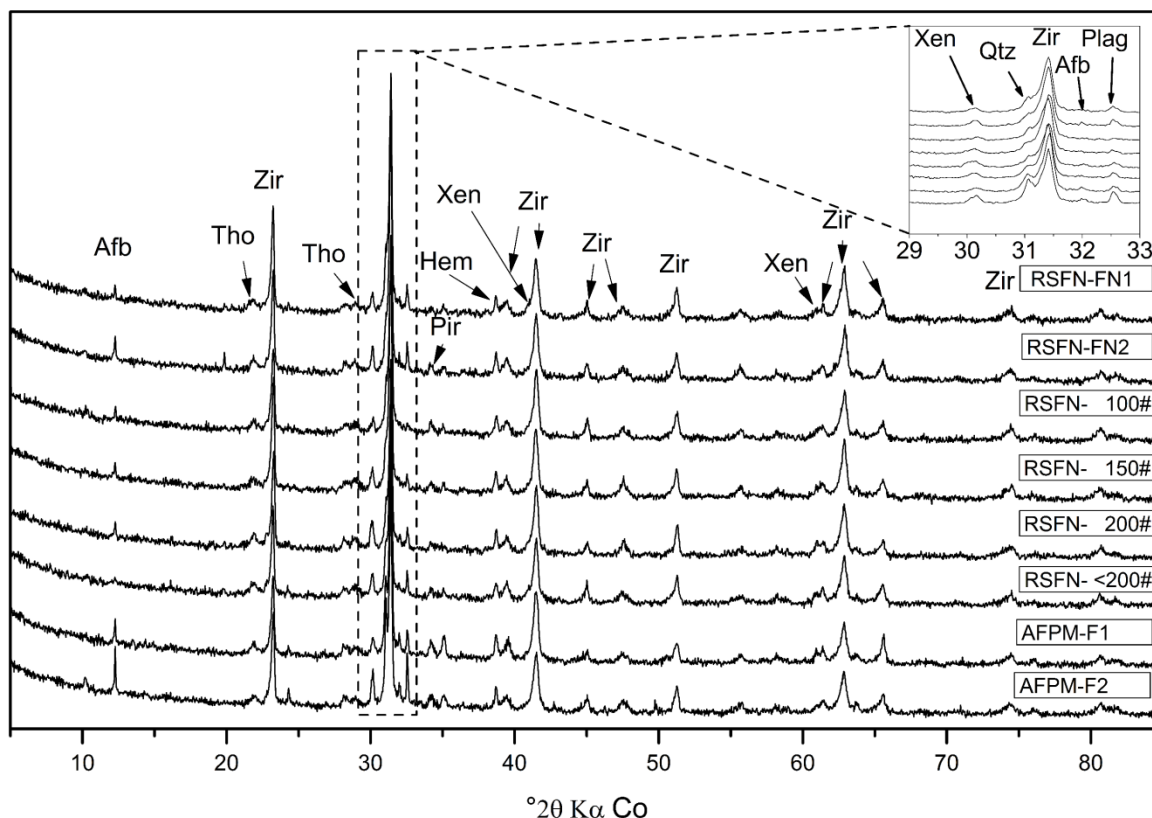
Nota: Ms=Muscovita, Pol=Politionita, Afb=Anfibólio, Qtz=Quartzo, K-Feld=K-Feldspato, Plag=Plagioclásio, Zir=Zircão e Xen=Xenotímio.

Os difratogramas do Grupo II apresentam uma predominância de quartzo, presença de micas e feldspatos, e destaque para a presença de zircão. Também foi identificada a presença de anfibólio e hematita. Os picos de baixa intensidade a partir de $34^{\circ}2\theta$ ($d=3,1 \text{ \AA}$) correspondem principalmente aos minerais de quartzo, zircão, K-feldspato e anfibólio.

Com relação a presença de algum mineral portador de ETR, o grupo II revela a presença do xenotímio, um mineral portador típico de ETR, onde o ítrio pode ser substituído por Yb, Er, Dy, Ho, Tm, Lu e Tb. A composição mais real desse mineral, nessas amostras, é estimada junto com a análise química.

Os difratogramas para as amostras do grupo III são apresentados pela Figura 15 e revelam a diminuição na quantidade de quartzo em comparação aquelas amostras dos grupos I e II.

Figura 15 – Difratogramas das amostras do Grupo III.

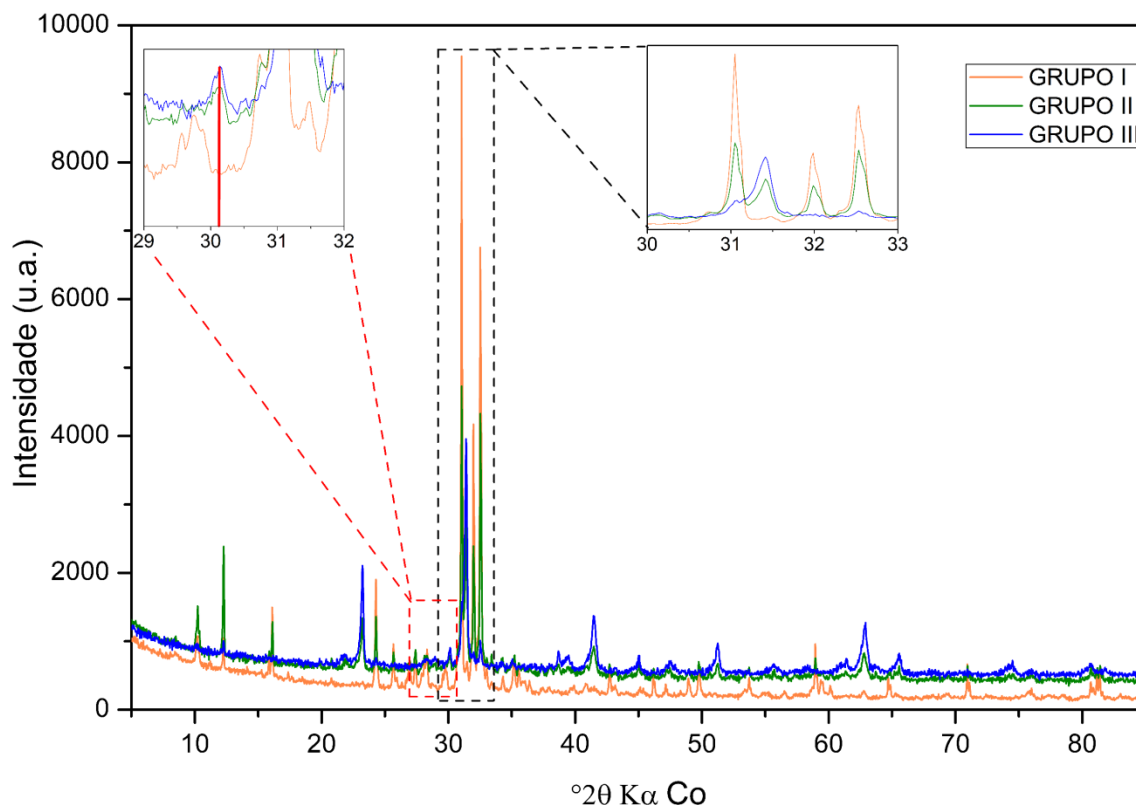


Nota: Afb=Anfibólio, Tho=Torita, Zir=Zircão, Plag=Plagioclásio, Xen=Xenotímio, Hem=Hematita e Pir=Pirocloro.

Além da presença dos mesmos minerais identificados para o grupo II, tais como: zircão, hematita, anfibólio e xenotímio, nas amostras do grupo III foi identificado ainda o mineral torita, o qual pode conter também urânio na sua estrutura cristalina.

A Figura 16 traz uma comparação mineralógica entre os três grupos identificados, usando uma amostra representativa de cada grupo, as quais foram: AAM-C1, RF-F e RSNF-FN1.

Figura 16 – Comparação mineralógica entre os grupos I, II e III.



A comparação mineralógica revela a redução da intensidade do pico principal do quartzo $d_{011} = 3,34$ ($2\theta = 31,4$) das amostras do grupo I para o grupo II e III. O fenômeno inverso é registrado para o pico principal do zircão $d_{200} = 3,30$ Å ($2\theta = 31,4$).

Constata a presença do pico principal do xenotímio $d_{200} = 3,44$ Å ($2\theta = 30,12$) para as amostras do grupo II e III sendo mais intenso para este último.

5.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X

A composição química das amostras do Grupo I está apresentada na Tabela 3. Como era de se esperar, o constituinte químico principal é o silício, o que corresponde a predominância de quartzo já descrita no item da análise mineralógica, Figura 13.

Tabela 3 – Composição química das amostras do grupo I.

Óxidos/amostras	AAM-C1	AAM-C2	AAM-C3
(%; >0,10)			
U	<0,10	nd	nd
SiO ₂	64,19	62,19	66,82
Al ₂ O ₃	13,44	13,22	12,89
Na ₂ O	6,73	7,34	5,97
F	6,02	7,86	4,78
K ₂ O	4,58	4,65	4,74
Fe ₂ O ₃	2,89	2,75	2,42
Rb ₂ O	0,48	0,66	0,72
CaO	0,46	0,12	0,29
ZnO	0,15	0,14	0,12
Nb ₂ O ₅	0,1	0,14	0,13
SnO ₂	nd	nd	0,15
MnO	nd	0,1	nd
ThO ₂	nd	0,1	nd
PF	0,98	0,75	0,99

Nota: PF = Perda ao fogo, nd = não detectado.

A pesar de ter sido identificado o elemento urânio na amostra AAM-C1, o valor absoluto ainda não foi determinado nessa primeira análise química, porém já revelou a presença do mesmo, mesmo que diluído na matriz silicosa.

Os resultados da análise química para as amostras do grupo II estão listados na Tabela 4 e revelou uma gama maior de elementos, incluindo ETR.

Tabela 4 – Composição química das amostras do grupo II.

(continua)

Amostras/Óxidos	AFPM-PM	RF-F	RF 100#	RF 150#	RF 200#	RF <200#
(%; >0,10)						
U	0,22	0,29	0,25	0,33	0,38	0,36
Yb ₂ O ₃	0,14	0,22	0,26	0,33	0,33	0,31
Nd ₂ O ₃	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	nd	nd
CeO ₂	nd	<0,10	<0,10	<0,10	nd	0,11
Gd ₂ O ₃	nd	<0,10	nd	nd	nd	<0,10
Pr ₂ O ₃	nd	nd	nd	<0,10	nd	<0,10

Amostras/Óxidos (%;>0,10)	(conclusão)					
	AFPM- PM	RF-F	RF 100#	RF 150#	RF 200#	RF <200#
SiO ₂	47,7	42,3	42,98	40,71	37,64	38,66
ZrO ₂	13,93	11,57	11,42	12,85	11,41	10,89
Al ₂ O ₃	8,58	9,48	8,85	8,84	9,36	9,55
Fe ₂ O ₃	8,46	6,71	7,87	7,71	5,44	5,2
F	5,76	10,81	10,68	10,43	14,94	14,12
Na ₂ O	4,56	nd	7,46	7,68	9,29	9,43
K ₂ O	2,53	nd	2,61	2,52	2,29	2,21
Nb ₂ O ₅	1,18	1,55	1,32	1,64	2,18	2,07
ThO ₂	1,16	1,95	1,8	2,27	1,93	1,83
CaO	0,74	0,34	0,35	0,37	0,41	0,45
PbO	0,61	0,67	0,55	0,67	0,99	0,98
SnO ₂	0,4	nd	0,41	0,33	nd	nd
Rb ₂ O	0,37	0,39	0,41	0,4	0,27	0,27
MnO	0,21	0,24	0,21	0,27	0,26	0,24
ZnO	0,21	0,2	0,24	0,21	0,16	0,16
Cs ₂ O	0,2	0,15	0,17	0,19	0,18	0,15
P ₂ O ₅	0,16	0,26	0,29	0,35	0,37	0,35
TiO ₂	0,15	0,16	0,15	0,15	nd	nd
Na ₂ O	nd	8,15	nd	nd	nd	nd
K ₂ O	nd	2,55	nd	nd	nd	nd
SnO ₂	nd	0,25	nd	0,28	0,32	0,24
Ta ₂ O ₅	nd	0,23	0,18	0,25	nd	0,35
PF	2,51	1,54	1,55	1,51	1,56	1,99

Nota: PF = Perda ao fogo, nd = não detectado.

As análises das amostras do grupo II revelaram um menor teor de silício em relação às amostras do grupo I, este resultado está de acordo com os difratogramas da Figura 14 em que o pico principal do quartzo possui uma menor intensidade.

Os resultados da análise para as amostras do grupo II revelam traços de ETR pesados como itérbio para todas as amostras e em maior porcentagem em relação aos demais ETR, esses elementos encontrados na análise química podem estar relacionados com o mineral xenotímio.

Verifica-se que o mineral de urânio para as amostras do grupo II possui granulometria fina, devido que quanto menor a granulometria das amostras, maiores os teores de urânio encontrado. Apesar do teor de urânio ser maior para estas amostras, não foi possível identificar qual o mineral associado haja visto que não foram identificados picos de minerais para este elemento, isso pode estar

relacionado a substituição na estrutura do zircão e xenotímio que atuam como minerais acessórios (BRUNETON; CUNEY, 2016).

Os resultados da análise química para as amostras do grupo III estão listados na Tabela 5, a princípio percebe-se que os teores de silício são menores em relação aos demais grupos, este fator vem a contribuir para que os minerais que antes estavam sendo mascarados devido estarem em baixos teores, venham a ser revelados, como o ocorreu tanto para a difração de raios x.

Tabela 5 – Composição química das amostras do grupo III.

Amostras/ Óxidos	RSFN- FN1	RSFN- FN2	RSFN- FN 100#	RSFN- FN 150#	RSFN- FN 200#	RSFN- FN <200#	AFPM- F1	AFPM- F2
(%;>0,10)								
U	0,36	0,61	0,5	0,46	0,36	0,43	0,58	0,47
Y ₂ O ₃	0,96	<0,10	0,87	1,06	1,22	1,35	0,71	0,58
Yb ₂ O ₃	0,62	0,43	0,52	0,57	0,68	0,69	0,44	0,38
CeO ₂	0,11	0,16	0,16	0,13	0,14	0,21	0,17	<0,10
Pr ₂ O ₃	nd	nd	<0,10	nd	nd	nd	nd	<0,10
Nd ₂ O ₃	<0,10	<0,10	<0,10	0,10	0,13	nd	<0,10	0,11
Gd ₂ O ₃	<0,10	nd	nd	<0,10	<0,10	<0,10	nd	<0,10
Tb ₄ O ₇	nd	nd	nd	nd	<0,10	nd	nd	<0,10
Sm ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd	<0,10	nd	nd
La ₂ O ₃	<0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ZrO ₂	40,48	41,65	41,06	40,88	37,86	39,62	38,21	36,37
SiO ₂	20,68	19,35	20,69	18,7	19,16	19,12	19,54	24,25
Fe ₂ O ₃	12,28	13,47	13,22	13,81	13,26	11,66	15,54	14,43
ThO ₂	3,89	4,44	4,01	4,47	4,47	4,43	3,31	2,79
F	5,05	4,5	3,87	4,3	6,12	5,37	3,2	3,78
Nb ₂ O ₅	1,84	2,39	2,56	2,51	1,92	2,07	3,38	2,52
Al ₂ O ₃	3,22	2,88	2,46	2,59	3,31	3,31	2,79	3,71
Na ₂ O	2,88	2,7	1,9	2,26	3,38	3,36	1,76	2,17
SnO ₂	0,74	1,04	1,15	0,91	0,74	1,07	2,28	0,71
PbO	0,53	nd	1,04	0,98	0,81	0,9	2,09	1,2
Cs ₂ O	0,71	0,73	0,67	0,65	0,63	0,63	0,55	0,62
P ₂ O ₅	0,63	0,65	0,58	0,67	0,74	0,77	0,43	0,36
K ₂ O	0,54	0,48	0,43	0,48	0,57	0,55	0,49	0,81
MnO	0,35	0,39	0,42	0,42	0,36	0,35	0,45	0,38
Ta ₂ O ₅	0,29	0,39	0,38	0,34	0,31	0,34	0,5	0,38
CaO	0,39	0,41	0,33	0,35	0,47	0,43	0,49	0,6
TiO ₂	0,32	0,33	0,28	0,3	0,25	0,21	0,4	0,33
ZnO	0,11	0,14	0,16	0,14	0,13	0,13	0,2	0,21
As ₂ O ₃	0,15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bi ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	nd
I	0,18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,21
Rb ₂ O	nd	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	0,12
PF	2,69	2,66	2,75	2,92	3	3,02	2,37	2,51

Nota: PF = Perda ao fogo, nd = não detectado.

Os resultados da tabela acima revelaram uma gama muito mais variada de elementos que compõem as amostras do grupo III tanto em relação aos ETR quanto outros elementos, dentre eles nióbio, tântalo e estanho aos quais são o material de interesse da mineração e siderurgia da Mineração Taboca.

Foram revelados traços de urânio em teores maiores em relação aos demais grupos tanto no rejeito de flotação de niobatos, quanto na alimentação da planta de mistos. Verifica-se que os teores maiores tanto de urânio quanto de ETR para amostras com granulometria mais fina. Assim como no grupo II, não foi possível identificar a que minerais o urânio está relacionado, devido não terem sido identificados picos de minerais portadores deste elemento.

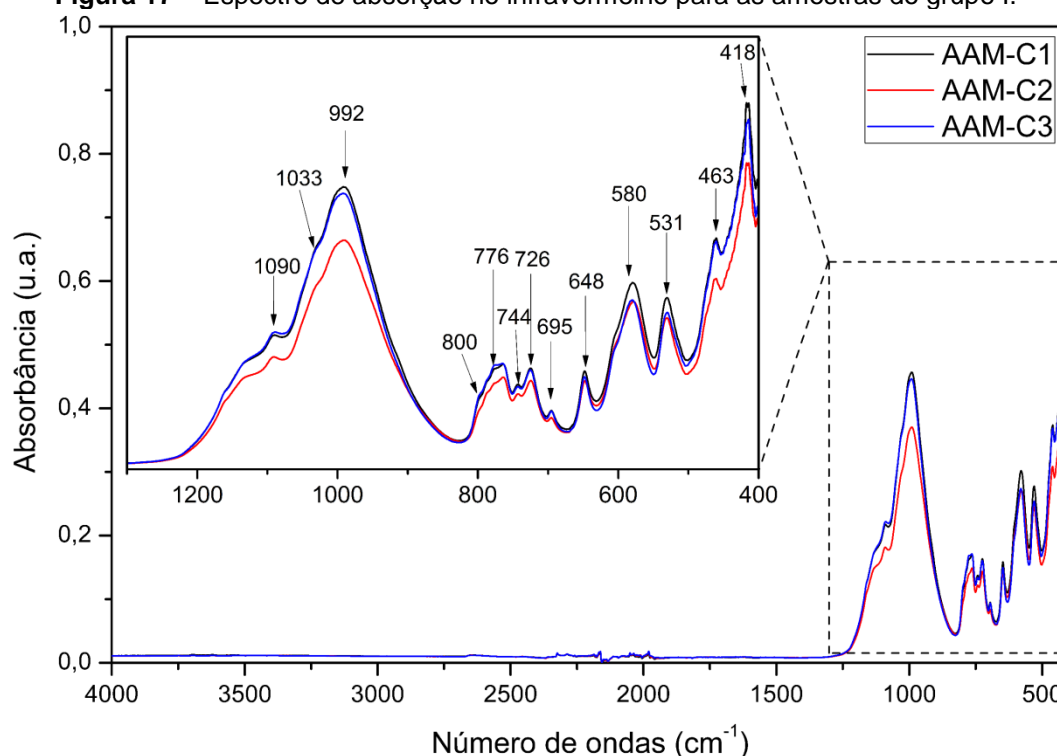
O grupo III revelou uma maior variabilidade de ETR em relação aos demais grupos, assim como maiores teores. Estes elementos podem estar associados ao mineral xenotímio que foi identificado nos difratogramas da Figura 15 e também podem estar relacionados a substituição do zircão.

Há de se notar que o pico principal da xenotímio, espaçamento $d = 3,33 \text{ \AA}$ ou posição $30,15^\circ 2\theta$ da Figura 15 são mais intensos para o grupo III e também que este pico fica mais intenso em relação quanto menor a granulometria da amostra, o que está de acordo com a análise química apresentando, devido ao fato que a intensidade do pico pode estar relacionada a quantidade do mineral que este está intrinsecamente relacionado ao teor do componente químico.

5.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho para o grupo I da Figura 17 revela que não existem bandas nos intervalos de 4000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} o que indica que os materiais desse grupo não apresentam bandas de estiramento e deformação de OH e H₂O em suas estruturas suficientes para que possam ser detectados pela técnica de absorção no espectro do infravermelho.

As bandas de absorção em torno de 1200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} são atribuídas ao grupo aniônico dos silicatos. A distinção entre as bandas de minerais não é simples devido as bandas de absorção serem muitos próximos umas das outras.

Figura 17 – Espectro de absorção no infravermelho para as amostras do grupo I.

Para o mineral quartzo foram identificadas bandas correspondentes ao alongamento antissimétrico do tetraedro de SiO_4 em 1090 cm^{-1} , vibração de deformação angular do Si–O–Si em torno de 695 cm^{-1} , alongamento simétricos de SiO_4 em 776 cm^{-1} 800 cm^{-1} e em 463 cm^{-1} vibrações de dobramento assimétrico o que está de acordo com a literatura (HAHN et al., 2018; HLAVAY, 1978).

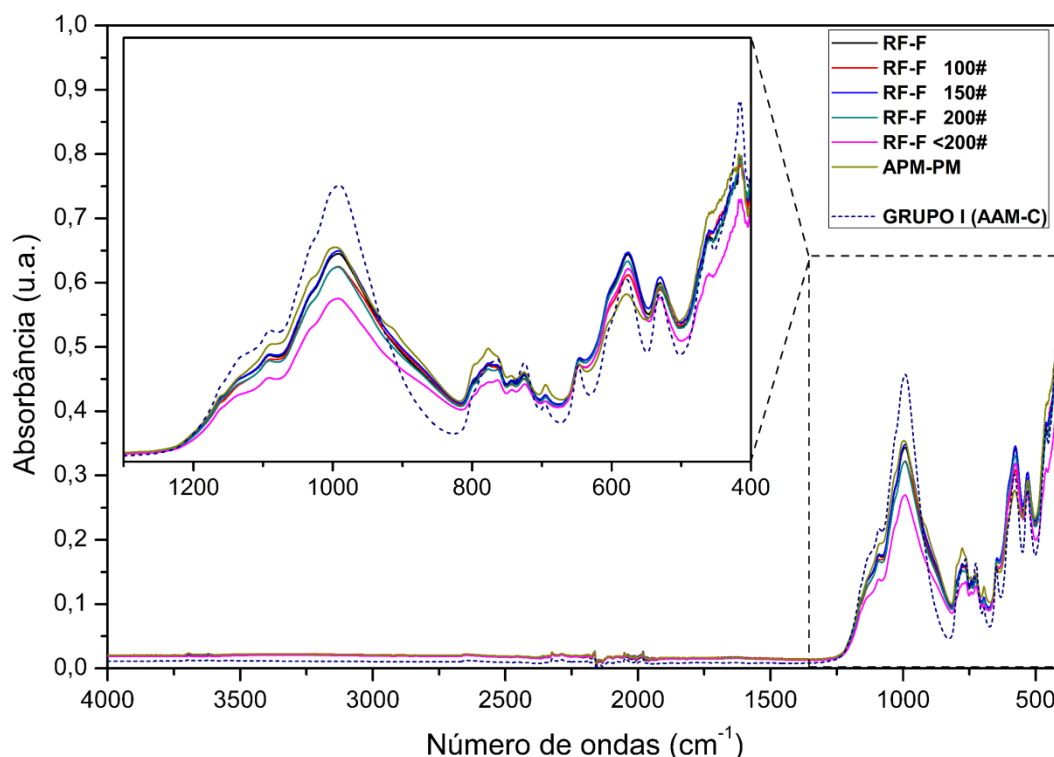
Para o mineral do grupo k-feldspato verifica-se que este grupo possui bandas semelhantes ao do quartzo em 776 cm^{-1} devido ao alongamento assimétrico do SiO_4 , um ombro em torno de 1100 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} devido as vibrações de alongamento antissimétrico do tetraedro de SiO_4 . Este mineral pode ser o ortoclásio (KAlSi_3O_8), devido as bandas em 776 cm^{-1} e 744 cm^{-1} estarem relacionadas as vibrações compostas de Si–O–Al, bandas em 648 cm^{-1} que estão relacionadas as vibrações de coordenação das ligações Al–O uma banda em 580 cm^{-1} das ligações de dobramento angular simétrica de Si–O, em 531 cm^{-1} pertinentes as vibrações de dobramento assimétricas de Si–O e em 418 cm^{-1} ao qual está relacionado a deformação da ligações de Si–O–Si (HLAVAY, 1978; THEODOSGLOU et al., 2010).

Para o pico do plagioclásio identificado no DRX, a análise de infravermelho revelou bandas para o mineral albita, entre elas destacam-se as bandas em 992 cm^{-1}

¹ e 1033 cm^{-1} (ao qual pode estar sendo mascarado pela banda do ortoclásio) que estão relacionados ao espectro da albita e as bandas em 800 cm^{-1} e 778 cm^{-1} (também pode estar sendo mascarado) que estão relacionadas ao estiramento das ligações Si–O (HAHN et al., 2018).

A análise de infravermelho para as amostras do grupo II revelou bandas nas mesmas regiões das amostras do grupo I conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Espectro de absorção no infravermelho para as amostras do grupo II.

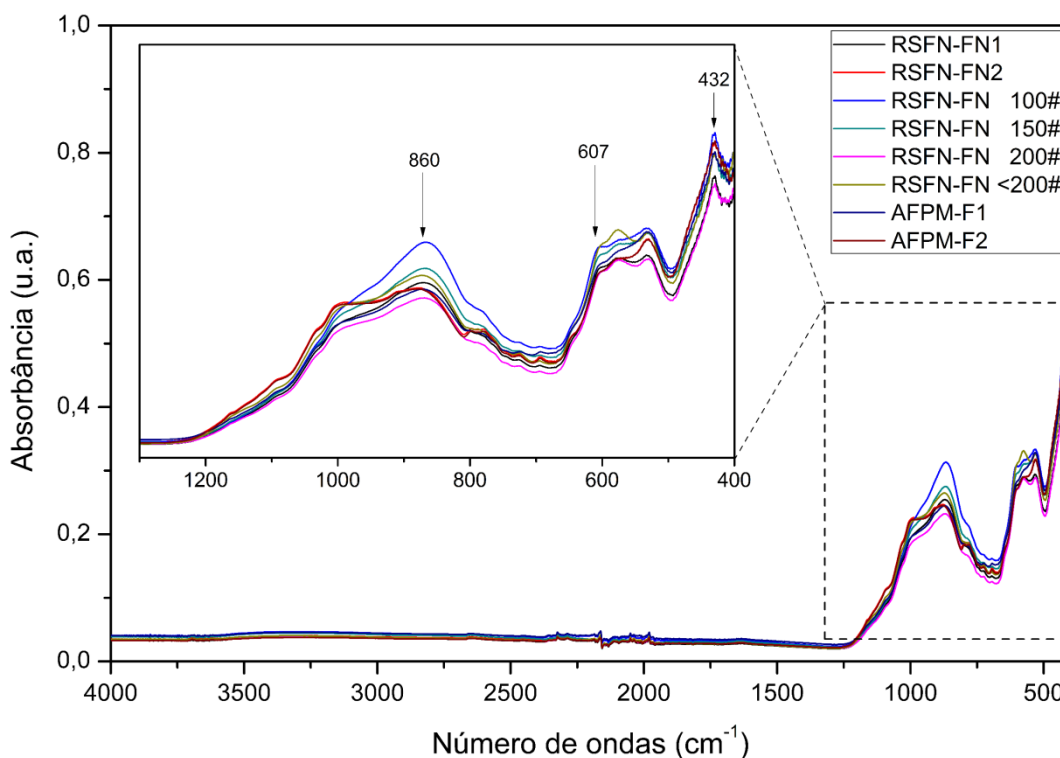


Verifica-se que as bandas entre 1200 cm^{-1} a 900 cm^{-1} que estão relacionadas ao grupo aniônicos dos silicatos são menos intensas para as amostras do grupo II, essa variação está atribuída a redução do quartzo e pode ser constatado também pela redução das intensidades do pico principal deste mineral na Figura 16.

Ainda sobre a redução do teor quartzo, esta variação está correlacionada com fato que a etapa de moagem nas indústrias de mineração é um dos primeiros processos de concentração e beneficiamento do minério e onde se encontra minerais de ganga em maiores tores, enquanto que a matéria prima proveniente do rejeito de flotação e alimentação da planta de mistos, são etapas posteriores em que o minério já passou por separações e concentrações de minerais de interesse.

Para as amostras do grupo III a análise de espectroscopia na região do infravermelho está plotada na Figura 19. Assim como os demais grupos já apresentados a análise de infravermelho revelou ausência de bandas nas regiões entre 4000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , o que pode sugerir que as bandas de interesse podem apresentar-se na região distante do infravermelho (FIR).

Figura 19 – Espectro de absorção no infravermelho para as amostras do grupo III.



Para o zircão foram encontradas bandas em 860 cm^{-1} e 607 cm^{-1} que são atribuídas as ligações de estiramento de Si–O–Zr e Zr–O respectivamente e a banda em 432 cm^{-1} relacionada à ligação de dobramento de Si–O (ZAWRAH; FARAG; KOHAIL, 2018).

A pesar de se ter encontrado picos de xenotímio para os difratogramas das amostras do grupo III e uns picos poucos intensos para o grupo II, para a análise de infravermelho não foram encontradas bandas para este mineral, isso pode estar relacionado a baixa concentração para este mineral, haja visto que nos difratogramas para do grupo II os picos principais são pertencentes ao zircão.

6 CONCLUSÕES

As 17 amostras provenientes da planta de beneficiamento de cassiterita da Mineração Taboca foram classificadas em 3 grupos relativamente diferentes quanto a composição química e mineralógica, no qual conclui-se:

- Os teores de urânio variaram entre 0,22 % a 0,61 % para as amostras do grupo II e III que são constituídas por amostras de rejeito de flotação, porém não foi possível a identificação mineral para este elemento. Estes teores de urânio estão acima da média teores encontradas na parte superior da crosta continental;
- Foi possível detectar traços de ETR para as amostras do grupo II e III em teores de 0,1 % a 1,35 % dos quais Y, Yb e Ce estão em teores mais significativo, além de outros ETR em teores abaixo de 0,1 %. A análise mineralógica revelou picos de xenotímio, mineral portador de ETR característico da região da mina de Pitinga. A análise por espectrometria na região do infravermelho não revelou bandas para este ou outro mineral de ETR devido à alta presença de quartzo, albita, ortoclásio e zircão nas amostras;
- A difração de raios X foi de grande utilidade para identificar os principais minerais, porém devido à alta heterogeneidade das fases minerais, a análise por infravermelho foi necessária para complementar a identificação dos minerais, enquanto que a análise química foi o diferencial para a identificação do urânio e ETR;
- Os dados obtidos são de vital importância para futuros reaproveitamento dos rejeitos gerados pelo processo de concentração da cassiterita na região do Pitinga, o que poderá provocar uma redução na área impactada;
- Tais resultados revelam uma potencialidade desses rejeitos como fontes de ETR e U e boas perspectivas de investimento e inovação tecnológica na região amazônica no que concerne a implantação de processos de extração metalúrgica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

Com a conclusão deste trabalho, há a necessidade técnicas complementares para a caracterização dos minerais, tendo em vista as seguintes sugestões:

- Análise por espectrometria de emissão por plasma induzido (ICP-OES/MS), devido ser uma análise mais sensível na detecção dos elementos de baixa concentração com detecções na ordem de partes por bilhão (ppb), sendo está análise a mais indicada para ETR e urânio;
- Utilizar o FTIR nas regiões de infravermelho próximo (NIR – “*Near Infrared*”) e infravermelho distante (FIR – “*Far Infrared*”) para averiguar a possibilidade de bandas nessas regiões.
- Análise por calorimetria exploratória diferencial e termogravimétrica (DSC-TG), a fim de se avaliar as reações de quebras de ligações e formações de novas durante o processo de transformação mineral, além de poder usar essa técnica para confrontar dados das demais caracterização;
- Utilizar a técnica de refinamento de Rietveld na difração de raios X para a quantificação mineral, confrontando assim os dados da análise química, auxiliando na confiabilidade e segurança dos dados obtidos;
- Utilizar rotas de lixiviação ácida e alcalinas com a finalidade de concentrar minerais de interesse, abrindo a oportunidade para que minerais antes não detectados devido ao baixo nível de concentração, venham a ser revelados;
- Ampliar o número de amostras haja visto que no processo de concentração de cassiterita há outros rejeitos com possíveis presenças de urânio e ETR.

REFERÊNCIAS

- ACANTHE, T. **Polo mineral do Amazonas**. [S.l.]: GIZ, 2014.
- AGTERBERG, F. P.; SINGER, D. A.; MENZIE, W. D. Quantitative mineral resource assessments, an integrated approach. **Mathematical Geosciences**, v.42, n. 5, p. 597-601, 2010.
- ANDRADE, R. H. P. Terras Raras. In: T. M. Lima; C. A. R. Neves (Eds.); **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM. v. 35, p.108–109, 2016.
- ARENARE, D. S. Espirais concentradores no tratamento de minério de ferro: Uma breve revisão. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, [S.l.], v. 5, n. 4, p. 224-228, 2009.
- AZEVEDO, S. V. D. **Determinação dos níveis de estanho em fluidos biológicos de população**. Dissertação (Mestrado), Escola Nacional de Saúde Pública Sergio. Rio de Janeiro, p. 98. 2009.
- BRUNETON, P.; CUNEY, M. Geology of uranium deposits. **Uranium For Nuclear Power**, [s.l.], p.11-52, 2016.
- BGS - British Geological Survey. Rare earth elements: a beginner's guide from the BGS Disponível em: <<http://www.bgs.ac.uk>>. Acesso em: 07/06/2018
- CABRERA-PALMER, B.; ROTHWELL, G. Why is Brazil enriching uranium? **Energy policy**, [S.L.], V. 36, N. 7, P.2570-2577, JUL. 2008.
- CHENOWETH, W. L.; POOL, T. C. **Uranium**: Encyclopedia of Physical Science and Technology, 351–357, 2003.
- CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear. **História da energia nuclear**. Rio de Janeiro, 2015. 28p. Disponível em:<<http://www.cnem.gov.br/component/content/article?id=150>>. Acesso em: 27 set. 2015.
- CUTER, C. A. A indústria do estanho. Anais do X simpósio de geologia da Amazônia, Porto Velho-RO, 2007.
- DALLALBA, P. **Lavra e beneficiamento mineral de cassiterita em um garimpo no município de São Felix do Xingu-PA**. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro universitário Luterano de Palmas. Palmas - TO. 2015.
- FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 176-192, Apr. 1998.
- HAHN, A. et al. Using Fourier transform infrared spectroscopy to determine mineral phases in sediments. **Sedimentary Geology**, [s.l.], v. 375, p. 27-35, nov. 2018.

HLAVAY, J. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by IR spectrophotometry and other instrumental methods—II. Investigations on quartz and feldspar. **Clays and Clay Minerals**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.139-143, 1978.

HEIDER, M. **Urânio**. DNPM. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/s/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/2-3-uranio/view>>. Acesso em: 27 set. 2017.

JAIRETH, S.; HOATSON, D. M.; MIEZITIS, Y. **Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia**. *Ore Geology Reviews*. v. 62, p.72-128, Oct. 2014.

KAHN, H. **Caracterização e desenvolvimento de processo de beneficiamento do minério primário de Pitinga, AM - criolita, estanho, zircônio, nióbio, ítrio e terras raras**. 1991. 226 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências de Engenharia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1991.

KEITH, L. S.; FAROON, O. M.; FOWLER, B. A. Uranium. **Handbook on the toxicology of metals**, [s.l.], p.1307-1345, 2015.

KYSER, K. Uranium Ore Deposits. **Treatise on Geochemistry**, [s.l.], p.489-513, 2014.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. **Terras raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas**. Rio de Janeiro: Cetem/mcti, 189 p. 1994.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 216 p. 2013.

LIMA, J. M. G. **Relatório técnico 27: perfil da mineração do estanho**. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. [S.l.]. 2009.

LIMA, P. C. R. Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil. Estudo, Fev. 2012.

LONG, K. R. et al. The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States: A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective. **Non-renewable Resource Issues**, [s.l.], p.131-155, 2012.

MARINI, O. J.; QUEIROZ, E.; RAMOS, B. Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. Brasília: DNPM-CT/Mineral-ADIMB, p. 227-333, 2005.

MINDAT. Mineralogy Database. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/>>. Acesso em: 18/9/2018.

MINUZZI, O. R.R. et al. Rare earth element and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil). **An. Acad. Bras. Ciênc.**, Rio de Janeiro, v. 80, n. 4, p. 719-733, dez. 2008.

NEVES, P. C.; SCHENATO, F.; BANCHI, F. A. **Introdução à mineralogia prática**. 2. ed. Canoas: Ulbra, 2008.

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. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

PITINGA. Direção: Hugo A. C. U. [S.l.]: Sudameris Filmes Ltda. 1988.

PONTES, E. P. E; SILVA, E. J. **Estanho - Sumário Mineral 2014**. Departamento Nacional de Produção Mineral -DNPM. [S.l.]. 2014.

RAMOS, R. C. Estanho na Amazônia: o apogeu e o caso. **Novos Cadernos NAEA**, Ananindeua, PA-PA, v. 6, p. 39-60, Dez 2003.

RODRIGUES, A. F. D. S. **Balanço Mineral Brasileiro - 2001 (Estanho)**. Departamento Nacional de Produção Mineral. [S.l.]. 2001.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. 398 p.

SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C. E. S. (Org.). **Principais depósitos minerais do Brasil: metais básicos não-ferrosos**. Brasília: Dnrm, 1988.

SERRA, O. A. Rare Earths: Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 22, n. 5, p.811-812, maio 2011.

SNIEE - Sindicato Nacional da Indústria da Extração do Estanho. Anuário Estatístico da Indústria do Estanho, 2008.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Rare earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 4, p.753-760, 2014.

SILVA, D. S. M. D. **Trabalho e relação de trabalho na mineração taboca**. Universidade Federal do Amazonas - UFAM. Manaus - AM. 2009.

TAKEHARA, L.; SHINTAKU, I.; RABELO, D. M.; SILVEIRA, F. V. **Avaliação do potencial de Terras Raras no Brasil**. Brasília: CPRM, 2015.

TRAVIS A. O. Ewingite: Earth's most complex mineral. **Geology**, v. 45 n. 11, p. 1007-1010, 2017.

THEODOSOGLOU, E. et al. Comparative Fourier transform infrared and x-ray powder diffraction analysis of naturally occurred k-feldspars. **Bulletin of the Geological Society of Greece**, [s.l.], v. 43, n. 5, p.2752-2761, 31 jul. 2010

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2014**. Washington. U.S. Geological Survey, 2014.

USGS. Rare earths. **Mineral Commodity Summaries**. p.134–135, 2017.

VEIGA JR, J. P. et al. **Projetos Sulfetos de Uatumã**. Relatório Final, DNPM/CPRM. Manaus - AM. 1979.

VIERA, E. V.; LINS, F. F. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. **Série Tecnologia Mineral**, 73, CETEM, 53p.. Rio de Janeiro: CETEM, 1997

WNA - World Nuclear Association. **Nuclear Power in Brazil**. 2018. Disponível em: <www.world-nuclear.org>. Acesso em: 27 set. 2018.

ZAWRAH, M. F.; FARAG, R. S.; KOHAIL, M. H. Improvement of physical and mechanical properties of geopolymer through addition of zircon. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 217, p.90-97, set. 2018.