

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MINÉRIO DA MINA DO PITINGA, PARA APOIO AO PROCESSAMENTO E EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS-RARAS

Chemical characterization of the Pitinga Mine Ore, to support the processing and extraction of rare-earth elements

Lucas Barros Maia
Bolsista PCI, Químico
Manuel Castro Carneiro
Supervisor, Químico, D. Sc

Resumo

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica utilizada para a determinação quantitativa de elementos em diferentes amostras, devido à sua capacidade multielementar sobre uma ampla faixa de concentrações e alta tolerância a sólidos dissolvidos na solução analisada. Entretanto, interferências espectrais e não espectrais podem ocorrer. As interferências espectrais ocorrem quando há uma sobreposição espectral, em alguma extensão, de qualquer espécie molecular, atômica ou iônica com o analito e variam com as diferentes matrizes das amostras. Portanto, ao selecionar as linhas analíticas de emissão, deve-se levar em consideração suas sensibilidades, respectivos potenciais de ionização e possíveis interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral que possam existir nas proximidades das linhas analíticas. As interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral de inúmeros elementos já foram catalogadas e se encontram à disposição do operador. Entretanto, o número de interferências é muito extenso e a seleção das linhas de emissão é demorada. Um software para agilizar a seleção das linhas de emissão livres de interferências espectrais seria de grande ajuda ao operador. Nesse trabalho o banco de dados de linhas espectrais do NIST foi modificado para facilitar a escolha de linhas espectrais interferentes e sua utilização no software em desenvolvimento.

Palavras chave: ICP OES, Pitinga, *Visual Basic for Application*, interferência, determinação de traços.

Abstract

Inductively coupled plasma with optical emission spectrometry (ICP OES) is a used technique for the quantitative determination of elements in different samples, due to multielementar capacity on a wide range of concentrations and a high tolerance for dissolved solids in solution. However, spectral interference and non-spectral can occur. Spectral interferences occur when there is a spectral overlap, in some extent, of any molecular, atomic or ionic species with the analyte and vary with the different sample matrices. Therefore, when selecting the analytical emission lines, one must take into account their sensitivities, their ionization potentials and possible spectral interferences from the spectral overlap that might exist in those analytical lines. Spectral interferences from the spectral overlap of numerous elements have been catalogued and are available to the operator. However, the number of interference is very extensive and the selection of the emission lines is time-consuming. A software to expedite the selection of emission lines free of spectral interference would be of great help to the operator. In this work, the spectral lines database of NIST had been modified to facilitate the choice of spectral lines and use our software in development.

Key words: ICP OES, Pitinga, *Visual Basic for Application*, interference, trace determination.

1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) desenvolve tecnologias para obtenção de elementos de interesse tecnológico a partir de minérios brasileiros. Dentre esses elementos encontram-se o ítrio, fósforo, nióbio, tântalo, estanho e tório. Uma reserva com potencial de exploração de Elementos de Terras Raras (ETR) é a mina do Pitinga, localizada no município de Presidente Figueiredo, Amazonas. Essa mina, contém majoritariamente xenotímio (89,5%), zircão (9,3%), torita (0,7%) e outros minerais (0,5% - quartzo, cassiterita, columbita-tantalita, feldspato e magnetita) (LAPIDO-LOUREIRA, 2013) e sua viabilidade econômica ainda está sendo estudada. Essa região consiste de um complexo poliminerálico de Sn e elementos de ETR pesados, Nb-Ta e Zr-Th. Estima-se que a reserva do Pitinga possua aproximadamente 2 milhões de toneladas de xenotímio com teor de 1% de ítrio (DNPM, 2016).

A xenotima é um mineral maciço granular, prismático ou radial, com cores cinzas ou marrom, com tons de amarelo, verde ou vermelho 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). O xenotímio consiste em um mineral de fosfato de ítrio que contém aproximadamente 67% m/m de óxidos de ETR, sendo que os teores de Ce, La, Pr e Nd não ultrapassam 8,4% m/m, e, portanto, é muito inferior ao encontrado na monazita e bastnaesita (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Sua principal aplicação industrial é como fonte de ETR pesados. O termo elementos das terras raras (ETR) é utilizado para um grupo de 17 elementos quimicamente semelhantes que incluem os lantanídeos, escândio e ítrio (ZHANG; ZHAO, 2016; DNPM, 2014). Os lantanídeos são o conjunto de elementos de números atômicos que variam entre 57 a 71 (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Dentre eles, apenas o promécio (^{147}Pm) é instável e, portanto, não ocorre naturalmente em quantidades significativas. Apesar do pequeno número atômico, o ítrio apresenta propriedades semelhantes aos ETR de maior número atômico (ZHANG; ZHAO, 2016). O fósforo (P) é um metalóide, e seus minerais se apresentam abundantemente distribuídos no globo terrestre na forma de fosfatos (PO_4^{3-}). Sua principal função está na agricultura, sob forma de fertilizantes. Nióbio e Tântalo são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem, havendo mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas. O Brasil é responsável por 14% da produção mundial de Tântalo, além de possuir as maiores reservas de Nióbio e Tântalo em todo o planeta. O tântalo pode ser aplicado também em superligas na indústria aeronáutica para fabricação de turbinas especiais, produtos laminados e fios resistentes à corrosão e às altas temperaturas, além da fabricação de carbetos para as ferramentas de alto corte, contudo este metal possui preços mais elevados, além de elevada densidade. No caso dos aços microligados, foram feitos testes com nióbio, tântalo e vanádio para a viabilidade deste na indústria de autopeças e de vagões ferroviários. O nióbio apresenta melhor vantagem em relação aos outros dois elementos, não apenas em suas propriedades físico-químicas, mas também por ser um metal abundante no país. O estanho (Sn) é um metal maleável e o mineral mais importante desse elemento é a cassiterita (SnO_2). Suas maiores aplicações se dão em compostos inorgânicos, orgânicos e organoestânicos para a produção de tintas, plásticos e fungicidas, além de fabricação de latas para alimentos e bebidas, solda e outras ligas metálicas (ZAN, 2012). O tório (Th) é um metal radioativo e ocorre frequentemente em associação aos minerais portadores de terras-raras. A separação do tório, tem sido objeto de preocupação das indústrias que produzem terras-raras, em razão de questões relacionadas à gestão ambiental, mas também da pureza desses produtos, em função de sua aplicação final (RIBEIRO *et al.*, 2016).

O ICP OES é um dos equipamentos de medida mais utilizados para a determinação de ETR e outros elementos presentes em amostras geológicas. Apesar da evolução crescente no uso do ICP-MS, o ICP OES ainda é a técnica mais comumente encontrada nos laboratórios de geoquímica localizados no hemisfério sul (GUIMARÃES-SILVA, 2012). As principais vantagens do ICP OES são: capacidade de análise multielementar de mais de 70 elementos; faixa linear de quatro a seis ordens de grandeza; boa estabilidade, permitindo operações durante horas com variações inferiores a 1%, alta frequência analítica e maior tolerância a sólidos totais dissolvidos (TDS) que o ICP-MS (TOTLAND; JARVIS, 1992; TATRO; AMARASIRIWARDENA, 2008). Por outro lado, sua sensibilidade na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ muitas vezes é insuficiente para a determinação de ETR em amostras geológicas. Assim como todas as técnicas analíticas, o ICP OES também apresenta vários tipos de interferências, podendo ser classificadas em interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais podem ser classificadas como:

sobreposição total, sobreposição parcial, interferência do sinal de fundo tipo wing e deslocamento do sinal de fundo ou interferência do contínuo (CARRÉ et al., 1991; JARVIS, 1992; BOSS; FREDEEN, 1997). A sobreposição total ocorre quando a grade de difração do ICP OES não possui resolução para separar duas linhas que possuem comprimentos de onda muito próximos, de modo que é impossível distinguir um pico do outro. A sobreposição parcial ocorre quando a grade de difração não possui resolução suficiente para separar duas linhas completamente ao nível da linha base, mas é possível distinguir a presença de dois picos distintos ou até mesmo de um pico com uma saliência (ombro). A interferência do sinal de fundo tipo wing ocorre quando uma linha de emissão próxima à do analito provoca a elevação do sinal de fundo em uma das extremidades do pico, resultando em um pico com diferentes alturas de linha base em cada lado (JARVIS, 1992; GINÉ-ROSIAS, 1998). Já a interferência de deslocamento do sinal de fundo ocorre quando há um deslocamento do sinal de fundo para um patamar superior ou inferior àquele de uma amostra sem interferência. A separação do analito da matriz e sua pré-concentração têm sido muito utilizados a fim de eliminar as interferências espectrais e/ou melhorar os limites de detecção (LDs), porém esse pré tratamento requer utilização de técnicas físicas (por exemplo, métodos cromatográficos) que aumentam o custo e o tempo necessário para realização do trabalho. Por outro lado, a determinação do analito na presença de interferentes, via ICP OES, exige a seleção dos comprimentos de onda adequados, sendo geralmente realizada, para cada linha espectral de cada analito, uma varredura espectral na vizinhança do comprimento de onda estudado a fim de se identificar possíveis interferências que, quando observadas, levam ao descarte desta linha para esta matriz.

Para algumas amostras, essa escolha pode ser um desafio, uma vez que há casos em que as linhas mais intensas e, por tanto, mais comumente utilizadas, possuem interferências. Nestes casos, ocorre um significativo gasto de tempo e consumíveis do laboratório, aumentando significativamente o custo da análise. Diante do apresentado, fica evidente que desenvolvimento de um software, utilizando um banco de dados, auxiliaria na escolha dos comprimentos de onda mais adequados para essas amostras a partir das informações previamente fornecidas pelo usuário, possibilitando assim uma redução do custo por analito ao reduzir significativamente o gasto com os consumíveis do equipamento além de aumentar a produtividade.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Determinar a concentração de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y em amostras provenientes da Mina do Pitinga utilizando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver um banco de dados contendo todos elementos químicos naturais, com seus respectivos comprimentos de onda, intensidade relativa e grau de ionização.
- Realizar um estudo das interferências espectrais dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES em amostra de minério de xenotímio da Mina do Pitinga.
- Realizar a quantificação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES na amostra de minério de Xenotímio da Mina do Pitinga.
- Desenvolver um software capaz de agilizar o estudo de interferências minimizando a utilização de consumíveis do laboratório, principalmente argônio.

3. Material e Métodos

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2, foi utilizado para a determinação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Argônio líquido (99,95%) da Linde foi utilizado. As condições operacionais foram: vazão do gás principal (Ar) = 12 L min⁻¹; vazão do gás de auxiliar (Ar) = 0,2 L min⁻¹; vazão do gás nebulizador (Ar) = 2,5 L min⁻¹; potência de rádio-frequência = 1200 W e voltagem do detector = 990 V. Os comprimentos de onda (nm) utilizados foram: 316,340 (Nb), 178,229 (P), 189,930 (Sn), 263,558 (Ta), 294,286 (Th) e 398,260 (Y), os quais foram selecionados previamente com base no banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST) (Kramida et al., 1979) e por uma inspeção visual do perfil espectral para cada analito. A faixa de concentração da curva analítica foi: 0,25 - 2,5 mg L⁻¹ (P, Ta e Y), 1,0 a 10 mg L⁻¹ (Nb e Th) e 2,5 a 25 mg L⁻¹ (Sn) e os valores dos coeficientes de determinação (R²) foram maiores que 0,999.

Um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) com dispersão de comprimento de onda da Panalytical, modelo Axios Max, operado a 4 kW foi utilizado como técnica independente para a determinação Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. A curva de calibração utilizada foi standerless do equipamento, construída e fornecida pelo fabricante (programação OMNIAN).

O método de fusão foi utilizado para o preparo da amostra analisada por ICP OES. Para tanto, aproximadamente 150 mg da amostra e 750 mg de tetraborato de lítio foram medidas em um cadinho de platina. A mistura contendo a amostra e o fundente foi aquecida em um forno mufla a 1050 °C por 15 min. Após arrefecimento da amostra à temperatura ambiente, a massa fundida foi dissolvida com uma solução contendo 10 mL de ácido nítrico e 10 mL de água, utilizando uma placa elétrica de aquecimento. A solução resultante foi filtrada em papel de filtro malha lenta, o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL e o resíduo foi lavado com água. A solução de lavagem foi recolhida no balão e o volume foi completado com água. A solução contida no balão foi analisada por ICP OES para a determinação de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Um branco contendo somente 750 mg de tetraborato de lítio foi submetido ao mesmo procedimento de fusão. Todas as análises foram realizadas em triplicata (n = 3).

O preparo da amostra para análise por FRX foi realizada por prensagem de 2,0 g da amostra e 0,6 g de ácido bórico utilizando prensa automática da VANEON nas seguintes condições operacionais: diâmetro da pastilha = 20 mm, carga = 20 ton, tempo = 30 s.

Os reagentes utilizados foram: tetraborato de lítio anidro da Claisse foi utilizado como fundente das amostras, ácido nítrico (HNO₃) P.A, pureza 65% da Alphatec, subdestilado em um destilador de subebulição da Berghof, modelo Distillacid. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada no preparo de todas as soluções. Soluções estoque monoelementares de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y de 1000 mg L⁻¹ da SpecSol, Brasil, foram utilizadas para o preparo das soluções intermedárias multielementares de Nb, Sn, Ta, Th e Y e de P das curvas de calibração. As soluções-padrão foram diluídas adequadamente com HNO₃ 3 % v/v.

A amostra de minério proveniente de Mina do Pitinga, Amazonas, Brasil, foi analisada. Essa amostra foi cedida por um projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado "Projeto INCT - PATRIA".

4. Resultados e Discussão

4.1. Seleção do comprimento de onda dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y

A Figura 1 apresenta os perfis espectrais dos analitos em torno dos seguintes comprimentos de onda: 316,340 nm (Nb), 178,229 nm (P), 189,930 nm (Sn), 263,558 nm (Ta), 294,286 nm (Th) e 398,260 nm (Y). Como observado, esses comprimentos de onda não apresentaram interferências espectrais no ponto máximo de cada pico e, portanto, foram selecionados para determinação das concentrações de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES.

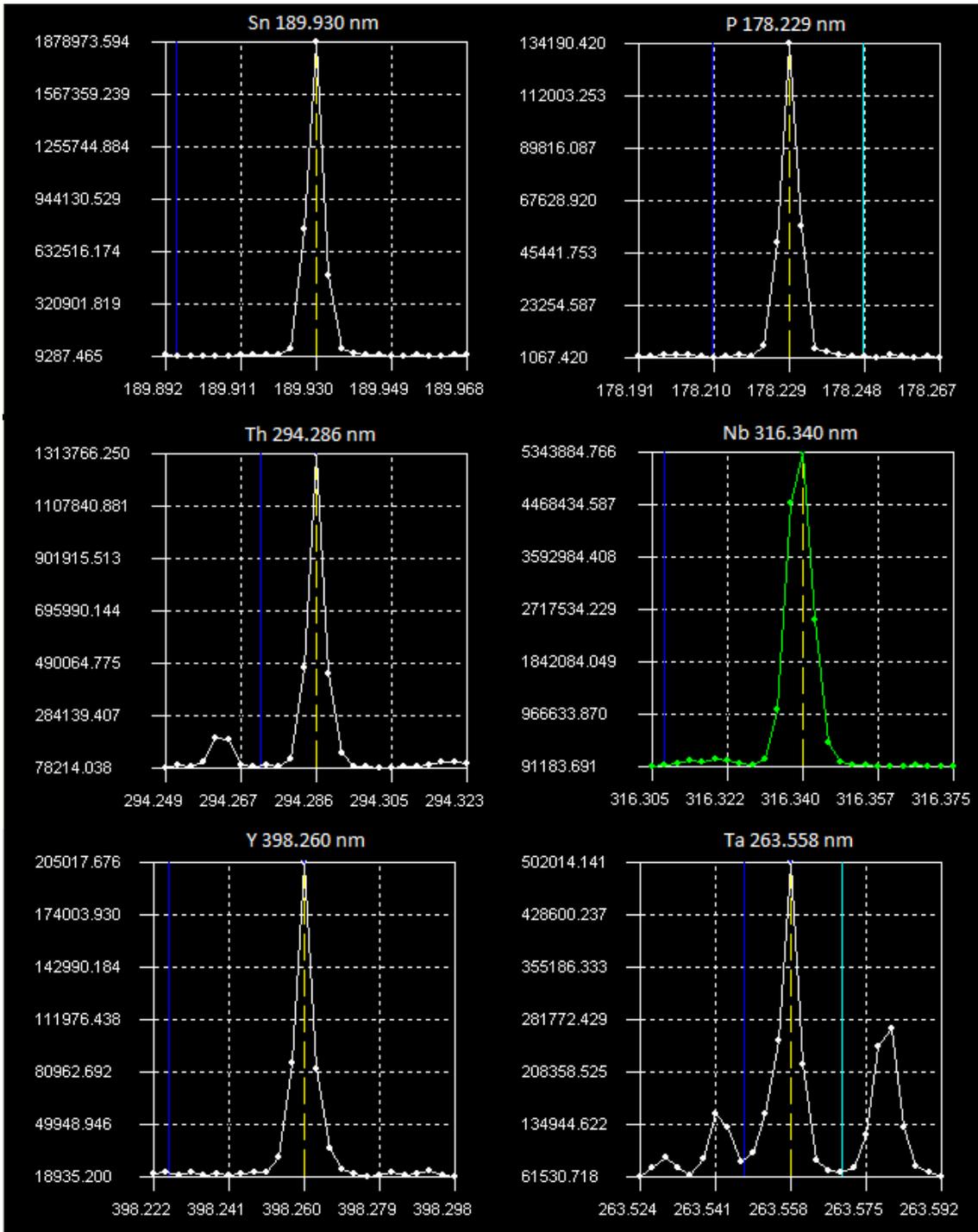


Figura 1 – Perfis espectrais utilizados na determinação de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES na amostra do Pitinga

4.2. Determinação da concentração de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y na amostra por ICP OES e FRX

A Tabela 1 apresenta as concentrações (mg kg^{-1}) e as recuperações (%) obtidas para Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES e FRX. As recuperações foram calculadas considerando 100% para as concentrações obtidas pelo método de referência (FRX). Recuperações dos analitos entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014).

Tabela 1. Concentrações (mg kg⁻¹) de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y obtidas por ICP OES e FRX e recuperações (%)

Elementos	ICP OES		FRX	
	Concentração	Recuperação	Concentração	Recuperação
Nb	4063 ± 311	71	5709 ± 65	--
P	128 ± 20	104	122 ± 12	--
Sn	8155 ± 356	95	8602 ± 312	--
Ta	480 ± 27	90	530 ± 33	--
Th	3999 ± 145	79	5062 ± 48	--
Y	388 ± 12	124	312 ± 35	--

Tabela 1. Concentrações (mg kg⁻¹) de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y e recuperações (%) obtidas por ICP OES e FRX

Recuperações subestimadas foram obtidas para Nb (71%) e Th (79%), provavelmente devido ao alto teor de sólidos dissolvidos na solução analítica para a determinação por ICP OES, o qual diminui a sensibilidade do método. Por outro lado, recuperação superestimada para Y (124%) foi obtida, provavelmente devido a concentração desse elemento estar abaixo do limite de quantificação da técnica de FRX (LQ: Y = 1000 mg kg⁻¹). Recuperações satisfatórias foram obtidas para P, Sn e Ta, indicando que os comprimentos de onda selecionados, bem como as condições operacionais foram adequados para a determinação desses elementos em ambas as técnicas de quantificação (ICP OES e FRX).

5. Conclusão

Recuperações subestimadas foram obtidas para Nb e Th, provavelmente devido à diminuição da sensibilidade da técnica de ICP OES, ocasionada pelo alto teor de sólidos dissolvidos na solução analítica. Por outro lado, recuperação superestimada de Y, provavelmente devido à sua concentração estar abaixo do limite de quantificação da técnica de FRX. Recuperações satisfatórias foram obtidas para P, Sn e Ta, indicando que os métodos de quantificação foram adequados para esses elementos.

Estudos mais detalhados sobre interferências espectrais, métodos de preparo da amostra, técnicas independentes para quantificação ainda estão em andamento.

6. Agradecimentos

Agradeço ao apoio incondicional dos meus pais, Carlos e Fátima.

Ao meu Orientador Manuel Carneiro por todo apoio oferecido.

Aos pesquisadores Maria Inês, Lilian Irene, Lilian Silva por toda ajuda na elaboração do relatório.

A todos os colegas da COAMI.

Ao pesquisador Ysrael Marrero pelo fornecimento do material e colaboração.

Ao Cetem pela infraestrutura.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3ª edição, **The Perkin-Elmer Corporation**, USA, 1997.
- CARRÉ, M.; RODRIGUEZ, O. D. D.; MERMET, J.-M.; BRIDENNE, M.; MAROT, Y. Line selection and determination of trace amounts of elements in tungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.6, n.1, p.49-55, 1991.
- Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: **DNPM**, 2014. 141 p.
- Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas / Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves; Equipe Técnica por Marina Marques Dalla Costa... [et. Al.]; – Brasília: **DNPM**, 2016. 31 p.: il.
- GINÉ-ROSIAS, M.F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). **CENA**, 3:125-128, 1998. (Série Didática).
- GUIMARÃES-SILVA, A. K. **Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas**, Tese de Doutorado, Programa de pósgraduação em química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, 1ª edição, **CRC Press**, Flórida, 2005.
- JARVIS, I.; JARVIS, K. E. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends, **Chemical Geology**, v.95, n.1-2, p.1-33, 1992.
- LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C.(Ed.) O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rev. Prof. Iran Ferreira Machado . Rio de Janeiro: **CETEM/MCTI**, 2013. 216p.
- TATRO, M. E.; AMARASIRIWARDENA, D. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chincester: John Wiley & Sons, 2008.
- TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K. E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, **Chemical Geology**, v. 95, p. 35-62, 1992.
- ZHANG, W.; HU, Z.; LIU, Y.; CHEN, L.; CHEN, H.; LI, M.; ZHAO, L.; HU, S.; GAO, S. Reassessment of HF/HNO₃ Decomposition Capability in the High-Pressure Digestion of Felsic Rocks for Multi-Element Determination by ICP-MS, **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 36, n. 3, p. 271-289, 2012.
- ZHANG, J.; ZHAO, B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements, 1ª ed, **Springer**, Suíça, 2016.