

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

CRISTIANO ROCHA BORN

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIOS PORTADORES DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS ASSISTIDA POR AUTOMATIC
SORTING**

Porto Alegre, 2018.

CRISTIANO ROCHA BORN

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIOS PORTADORES DE ELEMENTOS TERRAS
ASSISTIDA POR AUTOMATIC SORTING**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

Supervisor: Moacir Medeiros Veras

Porto Alegre, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Born, Cristiano Rocha

Pré-concentração de minérios portadores de elementos terras assistida por automatic sorting. / Cristiano Rocha Born. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2018.

[73f.].

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2018.

Orientador: Artur Cezar Bastos Neto

1. Automatic Sorting..
2. Elementos Terras Raras.
3. Mina Pitinga.
4. Beneficiamento Mineral. I. Título.

CDU 549

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sônia Teresinha Duarte de Oliveira

CRB 10/2310

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6569

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

AGRADECIMENTOS

A gratidão é o sintoma dos justos. Registro aqui o agradecimento ao meu pai, Bruno, e minha mãe, Kátia, pelo seu apoio desde sempre, possibilitando meu caminho até estas linhas. Sem vocês isso não teria sido possível. Agradeço também a Fabiano Camilo, Eve Anne Melo, Paula Ibarra e Flora Detanico, entre outros: sem vocês, não seria o pouco que sou hoje. A Jorge Angel Livraga: sem você, o mundo teria menos esperança.

Registro também aqui o meu agradecimento ao meu orientador, Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto pela oportunidade de participar deste projeto. Sua participação não é decisiva apenas neste trabalho, mas na minha jornada na Geologia. Meus agradecimentos ao Prof. Egydio, pelo apoio e dedicação na descrição das lâminas; a Moacir Medeiro Vegas, pela parceria e trabalho conjunto nestes últimos dois anos.

Agradeço também:

Ao CNPq, por ter proporcionado o financiamento desta pesquisa.

À COMEX, por ter se disponibilizado em desenvolver o equipamento piloto para uso universitário, utilizado neste trabalho.

À UFRGS, por todas as oportunidades que me proporcionou.

À SEG, pela oportunidade de enriquecimento acadêmico e pessoal que foi fazer parte da SEG UFRGS Student Chapter.

E às amigas que a UFRGS me proporcionou. Não há nada mais importante na vida que o vínculo humano.

“Não te queixes; aquelas coisas que parecem ser obstáculos e sofrimentos muitas vezes são, em realidade, os misteriosos esforços da natureza para te ajudar em tua obra, se tu puderes lidar com eles de modo apropriado. Considera todas as circunstâncias com a gratidão de um aprendiz.” Helena Petrovna Blavatsky.

RESUMO

A demanda por matérias primas que sustentem o crescimento industrial e econômico de um país e que mitigue ou minimize os danos ambientais decorrentes destes processos tem colocado em destaque as tecnologias de sensores aplicados na mineração. Os ETR são substâncias estratégicas para a tecnologia e os processos para sua extração viável envolvem técnicas de separação complexas devido à mineralogia e aos teores comumente baixos. O presente trabalho objetiva testar a eficiência do aparelho MSX-400-VL-XR, fabricado pela COMEX, em identificar e separar amostras com elevados teores de minerais de minério, especialmente de ETR, na mina Pitinga (AM). A mina Pitinga é caracterizada por um depósito de classe-mundial de Sn, hospedado em um albita granito, sendo os ETR um de seus potenciais coprodutos. O aparelho citado possui uma fonte emissora de raios X que, ao interagirem com as amostras, são atenuados proporcionalmente à densidade da amostra, o que é detectado por um sensor. O aparelho transforma esta informação em um pixel, hierarquizado em uma escala de cores que identifica as amostras com maior ou menor densidade equivalente (relativa). Os ETR da mina Pitinga são contidos preferencialmente na xenotima (YPO_4), cuja densidade (4.75 g/cm^3) contrasta com a densidade média do albita granito e com a densidade da maioria dos demais minerais desta rocha. O aparelho tem a capacidade de ser programado para separar as amostras em um possível fluxo de beneficiamento. A xenotima é descrita na literatura como um mineral portador de quantidades expressivas de ETR (61%) e, dentre eles, de 98% de ETRP, de uso mais nobre no mercado que os ETRL. O presente trabalho visa testar a eficiência do aparelho em separar: (1) as amostras ricas em minerais portadores de ETR, especialmente de ETRP; (2) amostras sem qualquer interesse econômico, o rejeito, e (3) entre as amostras não ricas em ETR, separar aquelas que são ricas em outros minerais de interesse econômico (cassiterita, pirocloro, columbita, zircão e torita). Conforme as densidades equivalentes obtidas, foi possível dividir as amostras em seis lotes, do C1 ao C6. Estes seis lotes foram agrupados em lote *premium* (C1 e C2), lote intermediário (C2 ao C5) e o rejeito (C6). Os resultados de análise química demonstram que o equipamento é capaz de separar amostras ricas em ETR, especialmente ETRP, podendo ser utilizado em um possível fluxo de beneficiamento de forma a pré-concentrar partículas portadoras de ETR e diminuir a massa de alimentação da usina, reduzindo custos e tornando a jazida mais econômica. O primeiro lote (C1) apresentou teor de ETRP de 107494ppm; o C2 apresentou teor médio de 3573,4 ppm de ETRP; C3 apresentou média de 1038 ppm dos mesmos elementos; C4 apresentou média de 355 ppm; C5 apresentou média de 622ppm, e C6 apresentou 34,17ppm. Nos lotes *premium* (C1 e C2), 89% dos ETR_{total} foram pré-concentrados em 15% de massa. Não foi possível estabelecer a pré-concentração dos demais minerais de minério da mina Pitinga.

PALAVRAS-CHAVE: Elementos Terras Raras, Beneficiamento Mineral, Automatic Sorting

ABSTRACT

The demand for raw materials that sustain countries industrial and economic growth and that mitigate or minimize the resulting environmental damages has put in focus the Technologies of Sensors applied in the mining. The REE are strategic for the technology and processes. Their viable extraction involves complex separation techniques and issues related to mineralogy and low levels can occur. This piece of work aims to test the efficiency of the MSX-400-VL-XR, manufactured by COMEX, in identifying and separating samples with high ore mineral contents, especially REE, at the Pitinga mine, in the State of Amazonas. The Pitinga mine is a world-class deposit of Sn, hosted in a albite granite, with REEs being one of its potential co-products. The MSX source emits X ray that interact with the samples. The wavelength of the X ray is attenuated in proportion to the density of the sample, which is detected by a sensor. Then, the device transforms this information into a pixel that in a hierarchical color scale can be used to identify the samples with greater or less equivalent density. The REE of the Pitinga mine are preferably contained in the xenotime (YPO₄), whose density (4.75 g / cm³) contrasts with the average density of the albite and with the density of most other minerals of the granite. The equipment sorting is able to be programmed to separate the samples into a possible beneficiation flow. The xenotime is described as a mineral with expressive amounts of REE (61%) and, among them, 98% HREE, which are nobler in the market. This piece of work tests the efficiency of the apparatus in separating: (1) samples rich in minerals bearing REE, especially HREE; (2) samples with no economic interest, and (3) among non-REE rich samples, separate those that are richer in other minerals of economic interest (e.g. cassiterite, pyrochlore, columbite, zircon and torite). According to the equivalent densities obtained, it was possible to divide the samples in six lots, from C1 to C6. These six lots were grouped in premium lot (C1 and C2), intermediate lot (C2 to C5) and waste (C6). The first batch (C1) had ETRP content of 107494 ppm; the C2 presented an average content of 3573.4 ppm of ETRP; C3 presented 1038 ppm of the same elements; C4 presented an average of 355 ppm; C5 presented 622ppm, and C6 presented 34.17ppm. In the premium lots (C1 and C2), 89% of the REE were preconcentrated to 15% mass. The results of the chemical analysis show that the equipment is capable of separating samples rich in REE, especially HREE. It was not possible to establish the preconcentration of the other ore minerals of the Pitinga mine. The technique can be used in a possible beneficiation flow in order to preconcentrate particles carrying REE and decrease the plant volume of material, reducing costs and making the deposit more economical.

KEY WORDS: Rare Earth Elements , Mineral Processing, Automatic Sorting

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Aumento do valor, em dólares americanos, por kg de ETR. Fonte: Marc Humphries, REE: The Global Supply Chain, (2013).....	20
Figura 2. Criticidade dos ETR. Fonte: US Department of Energy (DOE) (2011).....	21
Figura 3. Distribuição dos ETR leves e pesadas nos principais depósitos mundiais em comparação com a mina Pitinga. Fonte: GARCIA (2013).....	22
Figura 4. Localização da área de estudo. Fonte: FERRON (2006).	23
Figura 5. Mapa de localização da área de Pitinga no Cráton Amazônico Fonte: Modificado de HARTMANN E DELGADO (2001).	25
Figura 6. Divisão de Costi (2000) das fácies e sub fácies na região da mina Pitinga.....	26
Figura 7. Operacionalização do beneficiamento em Pitinga. Fonte: Modificado de GARCIA (2013).	29
Figura 8. Xenotima dos pegmatitos do albita granito Madeira: a) agregados de xenotima, subédricos, centimétricos e rosados; associados com criolita, galena, quartzo, polilitionita e agregados quartzo-feldspáticos. b) xenotima centimétrica, rosada; associada com criolita, galena, quartzo, polilitionita e agregados quartzo-feldspáticos. b) xenotima centimétrica, rosada; associada com criolita e agregado quartzo-feldspático. Fonte: PALUDO, M.C. (2015)	36
Figura 9. Layout do aparelho e seleção, ao final, entre amostras classificadas como produto e como rejeito Fonte: Veras, M. et al. (2017).....	40
Figura 10. Imagens capturada pelo sensor óptico e tratadas pelo software Comex-OSX Fonte: Veras, M. et al. (2017).....	41
Figura 11. <i>Threshold</i> selecionando lotes de calibração. As amostras marcadas com um retângulo vermelho são as amostras que contemplaram as configurações estabelecidas. Pode-se fazer uma seleção direta destas amostras, ou inversas, ou seja, serem pré-concentradas todas as amostras que não estejam selecionadas pela configuração estabelecida. Fonte: Print Screen do Software da Comex	43
Figura 12. Forma de apresentação dos resultados do aparelho. Só há uma amostra selecionada pois a porcentagem escolhida do <i>threshold</i> foi rigorosa, de 55%. Trata-se de amostra do primeiro lote (C1). Fonte: Print Screen do Software da Comex.....	44
Figura 13. Aparelho da COMEX em uso no LAPROM.....	45
Figura 14. Em primeiro plano, software da COMEX para calibração e detecção dos produtos e rejeitos. Em segundo plano, amostras na esteira do aparelho, prontas para serem escaneadas.	45
Figura 15. Tabela que formou o banco de dados com descrições simplificadas das amostras.	48
Figura 16. Contagem de pixel com atenuação de raios x.....	49
Figura 17. Distribuição dos teores de ETRP nos diferentes lotes.	51
Figura 18. Concentração de ETRP e ETRL em cada lote de calibração. A maior concentração dos ETRP em relação aos ETRL, de maior interesse econômico, é evidente.51	
Figura 19. Teores de ETRP e ETRL, somados, em cada lote, dando a ideia da concentração nos lotes premium, C1 e C2.	53
Figura 20. Abundância de P ₂ O ₅ nos lotes. Concentração preferencial no lote <i>premium</i> reforça a hipótese da xenotima ser a portadora dos ETR nestas amostras.....	53
Figura 21. Distribuição de cada um dos ETR nos lotes de calibração.	54

Figura 22. Correlação entre P e ETRP, de 91%. Correlação entre o P contido na xenotima e os ETRP que substituem o Y explica forte correlação.	54
Figura 23. Correlação de P205 com ETRT, ETRP e ETRL.	55
Figura 24. Distribuição do elemento Th nos lotes de calibração. Percebe-se uma preferência do elemento pelos lotes mais densos.	55
Figura 25. Distribuição da soma de Nb e Ta nos lotes de calibração. Estes elementos encontram-se simultaneamente no pirocloro.	56
Figura 26. Distribuição do elemento U nos lotes de calibração. Seu teor não concentrou-se no lote <i>premium</i> e sua distribuição não seguiu a tendência crescente no C6 ao C1.	56
Figura 27. Distribuição dos elementos formadores de rocha nos lotes de calibração. São crescentes do C1 ao C6, ou seja, do <i>premium</i> ao rejeito, como esperado.	57
Figura 28. Distribuição de Si e Al nos lotes de calibração.	57
Figura 29. Distribuição do Na nos lotes de calibração, com seu pico no rejeito.	58
Figura 30. Distribuição de Sn nos lotes de calibração. O metal não demonstrou concentração coerente com a divisão dos lotes.	58
Figura 31. Pegmatitos do lote <i>premium</i> , ricos em xenotima, com seu hábito macroscópico característico: prismático, alongado e com cor marrom.	59
Figura 32. Descrição microscópica dos lotes <i>premium</i> e rejeito.	61
Figura 33. Descrição microscópica do lote intermediário.	63
Figura 34. Densidade física de amostras selecionadas de cada lote de calibração.	64
Figura 35. Recuperação Metalúrgica dos lotes de calibração. Observa-se que 89% do conteúdo de ETR concentra-se em 15% de massa.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações e Usos das Terras Raras	17
Tabela 2. Reservas e produção de ETR, por país.....	19
Tabela 3. Resumo minerais de minério da mina Pitinga (AM).....	28
Tabela 4. Valências e raios iônicos dos ETR e demais elementos de interesse para a geoquímica de Pitinga, na coordenação VIII.	32
Tabela 5. Minerais carreadores dos ETR, amostra total, 300x38 >m (% massa). Apesar de ser o principal carreador de ETR leves, particularmente Ce, os minerais do subgrupo do pirocloro já são concentrados e processados comercialmente, portanto não faz sentido que sejam incluídos como minerais de ETR num estudo visando concentrados do elemento. Bastnaesita-(Ce), fluocerita-(Ce) e monazita, apesar de relevantes como carreadores dos ETR leves, apresentam um teor muito baixo no minério.	37
Tabela 6. Quantificação de fases da amostra por DRX/método de Rietveld (% massa), inclusive substituição isomórfica de Al-por-Fe em goethita (fração molar).....	37
Tabela 7. Representação das amostras em cada lote de calibração.	50
Tabela 8. Distribuição média dos teores de ETRL nos lotes de clibração identificados no aparelho.	52
Tabela 9. Densidade média dos lotes de calibração.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ab	Albita
AM	Estado do Amazonas
Am	Amostra
AGN	Albita granito de núcleo
AGB	Albita granito de borda
AGT	Albita granito transicional
AM	Estado do Amazonas
Arg	Argilominerais
BG	Biotita-feldspato alcalino granito
Bt	Biotita
cf.	conforme
cm	centímetro
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CPGq	Centro de Estudos em Geoquímica e Petrologia
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DE-XRT	Dual Energy – X Ray Transmission
DCM	Depósito criolítico maciço
DRX	Difratometria de raios x
ETR	Elementos terras raras
ETRL	Elementos terras raras leves
ETRP	Elementos terras raras pesados
EUA	Estados Unidos da América
Fl	Fluorita
g	grama
Ga	Bilhões de anos

IGEO	Instituto de Geociências
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Km	Quilômetro
kV	Quilovolt
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
Mc	Microclínio
Ma	Milhões de anos
nA	Nano Ampère
nm	nanômetros
ppm	partes por milhão = $\mu\text{g/g}$
Poli	Polilitionita
Qtz	Quartzo
REE	<i>Rare Earth Elements</i>
ROM	Run of Mine
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SHRIMP	<i>Sensitive High Resolution Ion Micro Probe</i>
Xtm	Xenotima
Unesp	Universidade Estadual Paulista
Å	Angstrom = 10^{-7} milímetro
%	Porcentagem = g/100g
μm	Micrômetro = 10^{-3} milímetro
”	polegadas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. JUSTIFICATIVA	17
3. OBJETIVOS	22
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	23
4.1. Localização da área de estudo	23
4.2. Operação da Mina Pitinga.....	23
4.3. Geologia Regional.....	24
4.4. Mineralizações de interesse econômico na mina Pitinga.....	27
5. OS ELEMENTOS TERRAS RARAS	29
5.1. Geoquímica dos ETR.....	29
5.1.1. A geoquímica dos ETR no Granito Madeira	31
5.2. Minerais portadores de ETR	31
5.2.1. A xenotima	33
6. AUTOMATIC SORTING.....	38
6.1. Raios X	38
7. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
7.1. Revisão Bibliográfica.....	39
7.2. Seleção de Amostras	39
7.3. Descrição Macroscópica	39
7.4. Homogeneização Granulométrica.....	39
7.5. <i>Automatic Sorting</i>	39
7.5.1. Imagem do sensor óptico.....	40
7.5.2. Imagem do sensor de raios X.....	41
7.6. Análise Petrográfica Microscópica	45
7.7. Densidade Física por Picnometria a Gás.....	46
7.8. Análise Química multi-elementar (ICP-MS, Laboratório <i>Actlabs</i>).....	46
8. RESULTADOS	46
8.1. Descrição preliminar	46
8.2. Classificação por automatic sorting.....	49
8.3. Avaliação dos resultados a partir das análises químicas	50
8.4. Avaliação Petrográfica dos Lotes de Calibração.....	58

8.4. Densidade física.....	63
8.5. Recuperação metalúrgica	64
9. CONCLUSÕES	65
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho foi realizado no quadro de uma cooperação entre o grupo de pesquisa Mineralogia e Geoquímica de Depósitos Minerais, do Instituto de Geociências, e o Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) do Centro de Tecnologia, ambos da UFRGS. Esta cooperação fez parte das atividades de dois projetos, respectivamente, do grupo de pesquisa e do laboratório citados, aprovados pelo Edital CNPq de 2013 denominado “*Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico de Terras Raras*”.

O projeto do grupo de pesquisa, coordenado pelo prof. Artur Cezar Bastos Neto, teve, entre seus alvos, o estudo mineralógico e geoquímico da mineralização de ETR associada ao depósito Madeira (na mina Pitinga), visando ao seu aproveitamento como subproduto do minério de Sn, Nb e Ta. O projeto do LAPROM, coordenado pelo prof. Carlos Hoffmann Sampaio, foi centralizado na aquisição de um equipamento de *automatic sorting* (selecionador automático) para ser testado no beneficiamento de minério de terras raras ou de outros minérios contendo terras raras como potenciais subprodutos. O teste de *automatic sorting* realizado pelas duas equipes da UFRGS com amostras de Pitinga representa o primeiro caso mundial de utilização deste equipamento com minério, para beneficiamento de terras raras. Por outro lado, o trabalho conjunto das duas equipes permitiu que o teste fosse realizado com um nível de detalhe muito grande. Todas as amostras testadas - e retestadas com diversas configurações do equipamento - foram estudadas petrograficamente e mineralogicamente e analisadas para elementos maiores, menores e em traços.

Este graduando dedicou-se duplamente ao projeto. Por um lado, atuou no LAPROM, participando dos testes com o equipamento e desenvolvendo o projeto de iniciação científica do CNPq intitulado “*Pré-Concentração de Minérios Portadores de Elementos Terras Raras Assistida por Automatic Sorting*”, indicado como Destaque de Seção e indicação ao Prêmio Jovem Cientista de 2017 do Salão de Iniciação Científica (SIC) da UFRGS pela banca examinadora. Este trabalho foi idealizado e supervisionado pelo eng. Moacir Medeiros Veras, responsável pela operação do *automatic sorting* no projeto terras raras pelo LAPROM, sob orientação dos professores Carlos Hoffmann Sampaio e Carlos Otávio Petter. Por outro lado, este graduando realizou, junto ao grupo de pesquisa do IGEO, sob orientação do prof. Artur Bastos Neto e com o acompanhamento do engenheiro Moacir Veras, os estudos petrográficos, mineralógicos e geoquímicos das amostras testadas com o *automatic sorting*. Este estudo correspondeu a outro trabalho de iniciação científica intitulado “*Caracterização química e litológica dos lotes de pré-concentração de minérios portadores de terras raras assistida por automatic sorting*” também indicado como Destaque de Seção e indicação ao Prêmio Jovem Cientista de 2018 do SIC UFRGS. Do trabalho integrado das duas equipes da UFRGS, resultaram, assinados por todos os acima citados, um artigo completo em revista internacional (submetido)

e quatro trabalhos apresentados em congressos nacionais, dois pelo eng. Moacir Veras e dois por este graduando (no 49º Congresso Brasileiro de Geologia e no VIII SIMEXMIN, respectivamente).

A presente monografia integra os trabalhos realizados por este graduando junto ao LAPROM e junto ao IGEO. O professor Artur Cezar Bastos Neto (IGEO) e o eng. Moacir Medeiros Veras (LAPROM) são, respectivamente, o orientador e o supervisor deste trabalho.

O depósito Madeira faz parte do Distrito Mineiro de Pitinga, localizado no município de Presidente Figueiredo no Estado do Amazonas. É um depósito de classe mundial (BASTOS NETO et al., 2009) com 164 milhões de toneladas de minério disseminado, com um grau de 0,17% de Sn (cassiterita). Nióbio e Ta (pirocloro e columbita) são explorados como subprodutos. F (criolita), Y e ETR (xenotima e gagarinita), Zr e U (zircão), Th (thorita), e Li (polilithionita) são potenciais coprodutos, contidos no albita granito do Depósito Madeira. O depósito Madeira ocorre associado à fácies albita granito do granito Madeira. A história do distrito mineiro iniciou com a descoberta de cassiterita aluvionar pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), durante a realização de projeto de mapeamento geológico básico (VEIGA JR. et al., 1979). No mesmo ano, a Paranapanema S.A. iniciou a pesquisa em áreas adquiridas da CPRM. O depósito Madeira foi descoberto em 1983. Hoje, a mina Pitinga é a maior produtora de estanho do Brasil. O albita granito contém xenotima disseminada e, nesta rocha, também ocorrem corpos pegmatíticos portando altos teores de ETR, associados a minerais como xenotima, gagarinita e fluocerita. Entretanto, estes bens minerais ainda não são produzidos na mina.

Os Elementos Terras Raras (ETR) são um grupo de 17 elementos que são fundamentais para o desenvolvimento tecnológico dos países. São importantes na geologia, agricultura, química, bioquímica, metalurgia, eletroeletrônica, medicina, entre outros. Possuem vasta aplicabilidade industrial. As utilizações dos ETR que geram maior consumo são, em ordem decrescente: ímãs permanentes, usados em turbinas eólicas e veículos elétricos; catalisadores (usados, por exemplo, no refino de petróleo) e ligas metálicas. Kingsnorth (2012) estimou que, em 2016, mais de 60% da produção de ETR seria destinada a estas três aplicações. Também são utilizados na construção de baterias avançadas, como semicondutores, e filmes-finos de sistemas de energia fotovoltaica, entre outras aplicações. Os ímãs permanentes são fundamentais para a indústria tecnológica, como para a produção de *smartphones* ou computadores quânticos, e possuem o maior valor agregado entre as aplicações dos ETR, necessitando de 30% destes elementos em sua constituição. A Tabela 1 sumariza usos e aplicações dos ETR. Por serem indispensáveis para a produção de tecnologias que diminuem o impacto ambiental, vem sendo denominados de *Green Elements*.

Tabela 1 - Aplicações e Usos das Terras Raras

Terras Raras Leves	Maior uso final	Terras Raras Pesados	Maior uso final
Lantânio	Motores híbridos, ligas metálicas	Térbio	Fósforos e Ímãs permanentes
Cério	Catalisadores de automóveis, Catalisadores no Petróleo, ligas metálicas	Disprósio	Ímãs permanentes, Motores híbridos
		Gadolínio	Ímãs
Praseodímio	Ímãs	Hólmio	Colorir vidros, lasers
Neodímio	Catalisador em automóveis, discos duros, fones de ouvido, motores híbridos	Érbio	Fósforos
		Túlio	Unidade de Raios X médicos
		Ítrio	Lâmpadas fluorescentes, cerâmicas, ligas metálicas
Samário	Ímãs	Ítérbio	Laser, ligas de aço
Európio	Fósforo com cor vermelha para televisão e telas de computadores	Lutécio	Catalizador na Indústria do Petróleo

Fonte: PETTER (2015) apud DOI USGS Circular 930-N

2. JUSTIFICATIVA

Devido à elevada importância tecnológica e tendência de escassez no mercado, há uma tendência de aumento na cotação dos ETR. O óxido de ítrio (Y), por exemplo, teve seu preço elevado de aproximadamente US\$ 27.5/kg em 2007 para US\$ 213/kg em 2011. O Brasil é considerado no cenário internacional como possuidor de grande potencial para a descoberta de novas jazidas. Entretanto, a viabilidade econômica da exploração de ETR é dificultada pela complexidade da mineralogia e por seus comumente reduzidos teores. Neste contexto, cresce a demanda pelo desenvolvimento de novas tecnologias que sejam capazes de otimizar o processo de pesquisa, extração e beneficiamento destes elementos. É fundamental, para isso, aliar o conhecimento geológico ao desenvolvimento e calibração de novas tecnologias, para que elas possam ter o uso mais eficiente possível.

Sabedor do caráter estratégico destes elementos, a China realiza pesquisas intensivas sobre ETR e seus modos de separação, desde a década de 60, e possui o Instituto de Pesquisas em Terras Raras Baotou (sigla em inglês BRIRE). O governo chinês optou por apoiar ativamente o desenvolvimento da sua indústria de terras raras como uma política industrial nacional (Programas 863 e 973). A política industrial vanguardista da China incluiu investimento direto e indireto e apoio estatal a empresas relacionadas com ETR, incluindo empresas de pesquisa e desenvolvimento tecnológico de larga escala (TKACIK, 2008). Com o controle da China sobre todos os aspectos da cadeia de valor dos ETR, formou-se um

monopólio eficaz, e a maior parte das empresas líderes nessa tecnologia foram forçadas a mover sua propriedade intelectual e fabricação de componentes de ETR para dentro da China (GOSSETT, 2003). O desenvolvimento de uma cadeia de produção de ETR completamente integrada deveria ser a maior prioridade dos países ocidentais. (KENEDDY, 2016.)

Formoso et al. (2016) afirmam, em extensa pesquisa promovida pela Academia Brasileira de Ciências intitulada “Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios”, que “A oferta relativamente pequena e o preço alto justificam a urgência de pesquisas de novas reservas, bem como a otimização da exploração das já existentes, além do aprimoramento de processos de separação dos ETR.”

A demanda crítica dos ETR coincidiu com medidas de restrições da China, retendo exportações e acarretando consequências desastrosas no preço destes elementos, em virtude de seu monopólio no mercado. O país asiático detém 97% da produção e 36% das reservas conhecidas. No caso dos ETRP, as reservas são praticamente restritas à China. O gigante asiático foi questionado por EUA e Japão, entre 2011 e 2012, sobre restrições impostas à exportação de terras raras, tungstênio e molibdênio. A questão chegou à Organização Mundial do Comércio, cuja decisão, em março de 2014, foi desfavorável ao país asiático.

“Segundo a OMC, as tarifas de exportação da China para metais de terras raras, molibdênio e tungstênio são inconsistentes com suas obrigações na organização. A OMC também decidiu contra as cotas de exportação de Pequim para os materiais e os movimentos do governo chinês para restringir esse comércio.”
(ESTADÃO, 2014.)

Os ETR, no contexto do mercado internacional, viraram índice de poder e colocam em foco o desenvolvimento de tecnologia que tornem viáveis suas jazidas (GAZETA DO POVO, 2017). Neste sentido, é urgente que surjam técnicas que tornem mais eficientes os processos de beneficiamento destes minérios no Brasil. Este trabalho visa justamente ao desenvolvimento e validação de uma técnica que promova a pré-concentração de minerais portadores de ETR, trazendo mais economicidade para uma futura coprodução de ETR na mina Pitinga (AM).

É salutar ressaltar que, dentre os ETR, os ETRP são ainda mais raros e relevantes para a indústria representando <15% do volume produzido no mundo, mas correspondendo a 50% da receita. A mina Pitinga apresenta uma concentração de ETRP/ETRL extremamente alta, com 98% (Figura 3). Fora da China, os projetos de ETR estão focados nos ETRL. A demanda e produção de terras raras críticas são

principalmente as pesadas (disprósio, ítrio, térbio e európio), juntamente com o elemento leve neodímio (GARCIA, 2013). Petter, 2015, salienta que “algumas empresas estão evoluindo lentamente com seus projetos de terras raras. Sendo muitas empresas canadenses juniores de recurso e mineração, e mineradores como a CBMM, Vale e **Mineração Taboca Ltda**”.

Segundo o United States Geological Survey (2014), as reservas mundiais (em mil toneladas de óxidos contidos) de ETR em 2013 eram de 140.000, assim distribuídas: China (55.000); Comunidade dos Estados Independente (19.000); Brasil (22.000); EUA (13.000); Índia (3.100); Austrália (2.100); outros países (41.000). A produção de ETR em 2013 foi de 110.000 (toneladas de óxidos de ETR contidos), sendo que, deste total, a China produziu 100.000t e o Brasil apenas 140t. Esses dados reafirmam o potencial do país contrastando com sua produção, comprovando a importância do presente estudo. “A demanda crescente e o aumento nos preços justificam a necessidade de investimentos em pesquisas por novas jazidas e no estudo geológico detalhado das existentes, especialmente das portadoras de ETRP”. (FORMOSO M.L.L. et al., 2016).

A tabela a seguir ilustra as reservas por países e sua produção em termos de Óxidos Terras Raras (OTR), que é como eles se apresentam na natureza. O contraste entre reservas e produção, no Brasil, é marcante:

Tabela 2. Reservas e produção de ETR, por país.

	Produção OTR (t)		Reservas OTR (t)
	2013	2014	
Estados Unidos	5500	7000	1.800.000
Austrália	2000	2500	3.200.000
Brasil	330	0	22.000.000
China	95000	95000	55.000.000
Índia	2900	3000	3.100.000
Malásia	180	200	30 000
Rússia	2500	2500	(incluída em Outros Países)
Tailândia	8000	1100	
Vietnã	220	220	(incluída em Outros países)
Outros Países			41.000.000

Total Mundial	110.000	110.000	130.000.000
---------------	---------	---------	-------------

Fonte: USGS (2015)

O uso da tecnologia de sensores tem levado a um aumento significativo de produção, em escala mundial, no que tange ao processamento de material bruto nos últimos anos. Isso tem possibilitado a avaliação das condições físicas e químicas dos materiais minerados na própria base de mineração, em tempo real, otimizando a identificação de rejeito, aumentando consideravelmente o custo-benefício da produção (WOTRUBA, 2014). A aplicação de sensores pode permitir a viabilidade econômica da extração de ETR, que apresentam baixos teores e têm uma mineralogia complexa que exige processos de beneficiamento caros, combinando lixiviação, precipitação fracionada, extração por solventes, eletrólise, entre outros. Esta complexidade pode também acarretar recuperações metalúrgicas insuficientes. Apenas com o aumento da eficiência na produção mineral é que se poderá saciar a necessidade atual do mercado. A Figura 1 demonstra a tendência de grande aumento no valor de mercados dos ETR, notadamente os ETRP:

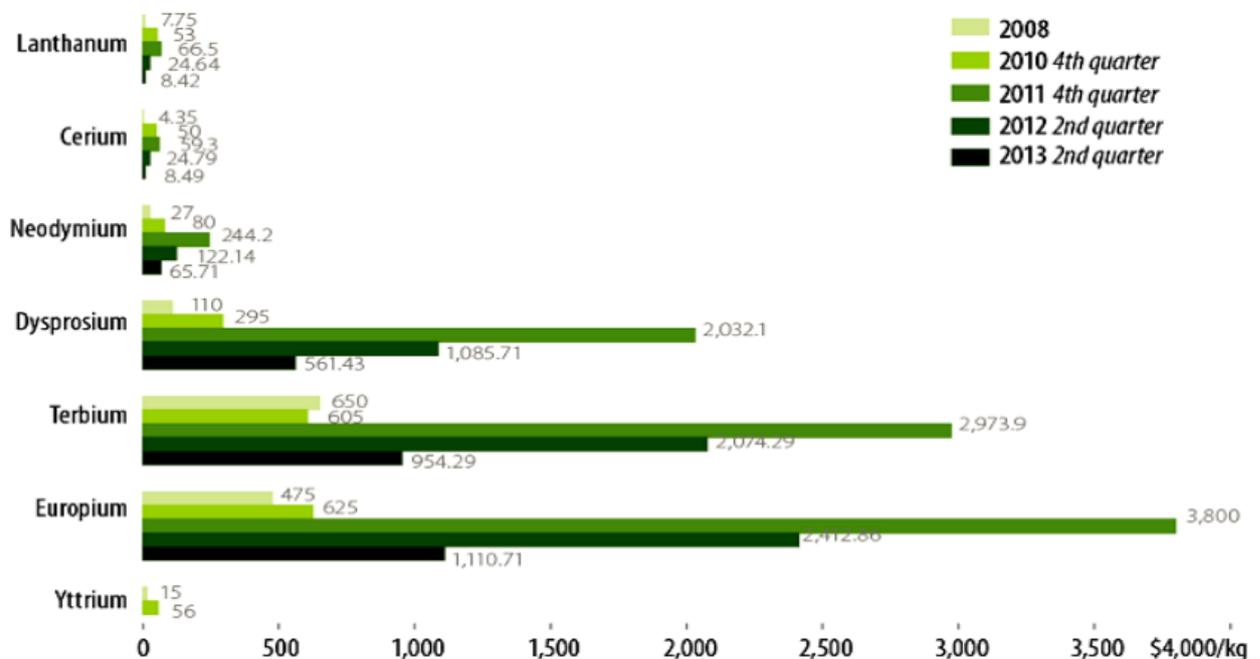


Figura 1. Aumento do valor, em dólares americanos, por kg de ETR. Fonte: Marc Humphries , REE: The Global Supply Chain (2013).

Alonso, 2012 projeta o crescimento anual da demanda de ETR entre 5 e 9% para os próximos 25 anos. O Brasil importa óxido de cério e de praseodímio, cloretos e outros compostos de ETR, além de ligas metálicas desses elementos. A exportação, no entanto, é extremamente discreta. O risco de falta de suprimento tem colocado em destaque o desenvolvimento de tecnologia para que os depósitos de ETR passem a ser cada vez mais econômicos. Sua aplicabilidade para o

desenvolvimento de energia limpa coloca os ETR em uma posição ainda mais estratégica. A Figura 2 relaciona os elementos usados neste âmbito e a criticidade de seu uso nos próximos anos. É relevante notar que três dos cinco elementos considerados críticos (Dy, Tb e Y) têm uma abundância relativa expressiva na xenotima.

“Considerando que o Brasil possui reservas significativas de ETR, como, por exemplo, nas rochas alcalino-carbonáticas de Catalão I e de outros maciços, localizados principalmente em Goiás e Minas Gerais, assim **como no albita granito Madeira em Pitinga (AM) e em Seis Lagos (AM), torna-se fundamental iniciar estudos que estimem as reservas brasileiras e definam métodos de exploração e beneficiamento dos minérios de ETR**” (PIRES, 2010).

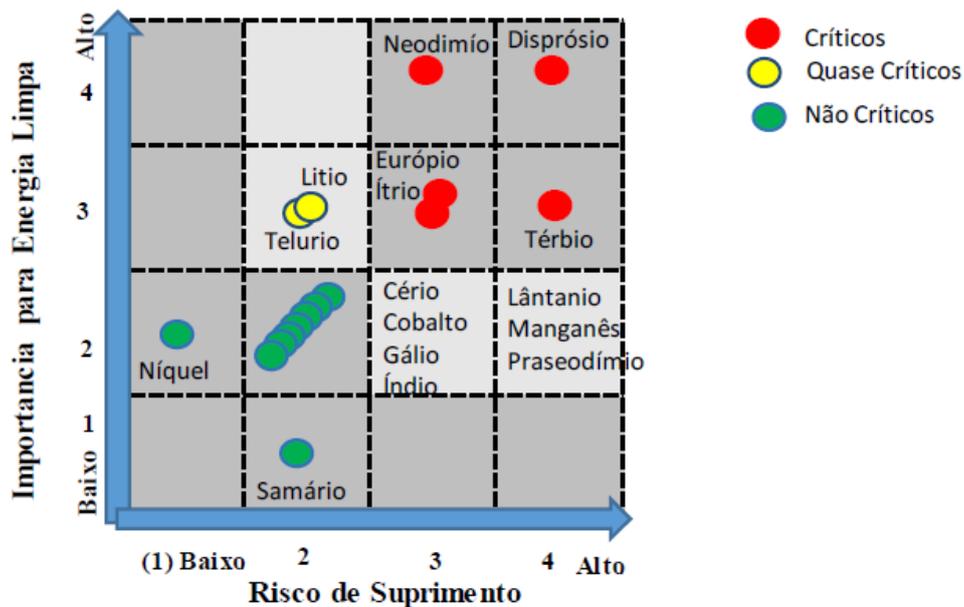


Figura 2. Criticidade dos ETR. Fonte: US Department of Energy (DOE) (2011).

Dentro deste contexto, tem chamado à atenção o potencial para exploração de ETR em Pitinga, devido à elevada proporção ETRP/ETRL em comparação com as maiores minas de ETR no mundo (Figura 3). Esse alto potencial depende do desenvolvimento de tecnologias que viabilizem uma futura exploração dos ETR como coprodutos, como o presente estudo procura apresentar.

“O desenvolvimento sustentável e o fortalecimento da produção mineral no país dependem mais do estudo geológico e geoquímico das áreas já conhecidas do que da prospecção em novas áreas promissoras. Para

isto, são necessários estudos de beneficiamento de minério, deixando de exportar matéria bruta ou concentrados”. (FORMOSO et al., 2016)

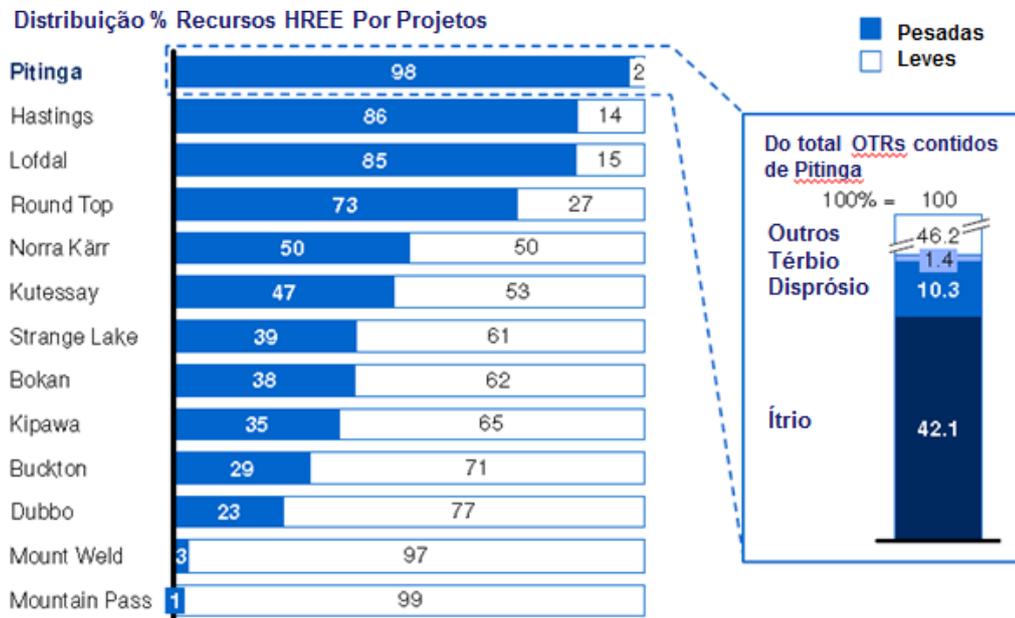


Figura 3. Distribuição dos ETR leves e pesadas nos principais depósitos mundiais em comparação com a mina Pitinga. Fonte: GARCIA (2013).

3. OBJETIVOS

O presente trabalho objetivou avaliar minuciosamente a afinidade do sensor óptico e de dupla energia por transmitância de raios X (DE-XRT) na detecção e na pré-concentração de minérios portadores de elementos de terras raras (ETR). O termo minuciosamente não é apenas retórico. Fez parte de nosso objetivo que os resultados tivessem uma confiabilidade muito maior do que a relatada na literatura sobre este equipamento. Para tanto, foram adotados procedimentos especiais que serão mais adiante descritos. Há um contraste marcante de densidade entre a xenotima e os demais minerais presentes no albita granito, e este mineral é um conhecido portador de ETR, principalmente de ETRP. Espera-se que o *equipment sorting* da COMEX possa identificar, a partir da atenuação diferencial dos raios X, as amostras mais enriquecidas em xenotima e, por consequência, em ETRP. Com isso, o aparelho terá condição de separar as amostras em um futuro fluxo de beneficiamento, reduzindo a massa de alimentação na usina e trazendo mais economicidade para a jazida.

Com isso, pretende-se:

1 – Separar amostras ricas em ETR, notadamente os ETRP;

2 – Separar as amostras que se mostrarem estéreis;

3 – Separar, do albita granito comum, amostras ricas nos demais minérios existentes na mina Pitinga.

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1. Localização da área de estudo

O depósito Madeira faz parte do Distrito Mineiro de Pitinga, localizado no município de Presidente Figueiredo no Estado do Amazonas.

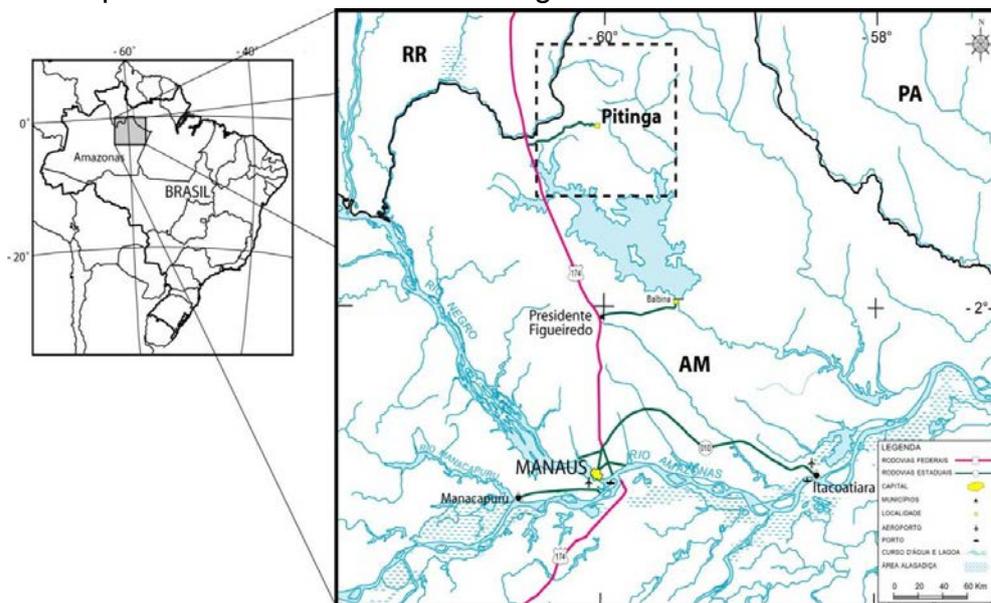


Figura 4. Localização da área de estudo. Fonte: FERRON (2006).

A mina Pitinga localiza-se próximo à divisa com o Estado de Roraima, no município de Presidente Figueiredo. Localiza-se a 325 km a norte de Manaus, e suas coordenadas geográficas centrais são 0°45'S a 0°51' S e 60°00' W.

O acesso a partir de Manaus é efetuado pela BR-174 (Manaus - Boa Vista). Para acessar a área da Mineração Taboca S.A., no km 264 dobra-se em estrada não pavimentada, seguindo para leste por cerca de 70 km. Em Pitinga existe uma pista de pouso para aviões de pequeno a médio porte.

4.2. Operação da Mina Pitinga

A mina Pitinga era explorada pela Mineração Taboca Ltda., que pertencia ao Grupo Paranapanema S.A, até 2008, quando foi adquirida pelo grupo peruano Minsur, que possui experiência no mercado de Sn e se interessou na jazida também pela presença do Ta e outros potenciais coprodutos como os ETR e o Li. O concentrado produzido de cassiterita e columbita/pirocloro é transportado para a unidade de beneficiamento metalúrgico em Pirapora do Bom Jesus (SP), onde são produzidos os lingotes e soldas de estanho. O concentrado de columbita/pirocloro é

beneficiado na própria mina na unidade de aluminotermia onde é gerada a liga de Fe-Nb.

4.3. Geologia Regional

A mina Pitinga está localizada no Cráton Amazônico (Figura 5), em uma área composta de forma predominante por rochas vulcânicas e granitos anorogênicos. O Cráton Amazônico situa-se na porção norte da Plataforma Sul-Americana e é uma das áreas cratônicas mais expressivas do mundo. Segundo o modelo mais recente de Santos et al. (2000), a área encontra-se no limite da Província Parima-Tapajós (2,10- 1,87 Ga) com a borda oeste da Província Amazônia Central (1,88-1,70 Ga). Uma grande variedade de depósitos metálicos considerados de classe mundial, associados com granitoides, têm sido identificados nesta região durante os últimos vinte anos (BETTENCOURT et al., 2015). As informações disponíveis sobre a região de Pitinga posicionam suas rochas entre 1,96 Ga e 1,08 Ga, sugerindo que sua evolução iniciou-se no Paleoproterozoico (Período Orosiriano), relacionada ao ciclo Transamazônico, e se estendeu até o final do Mesoproterozoico.

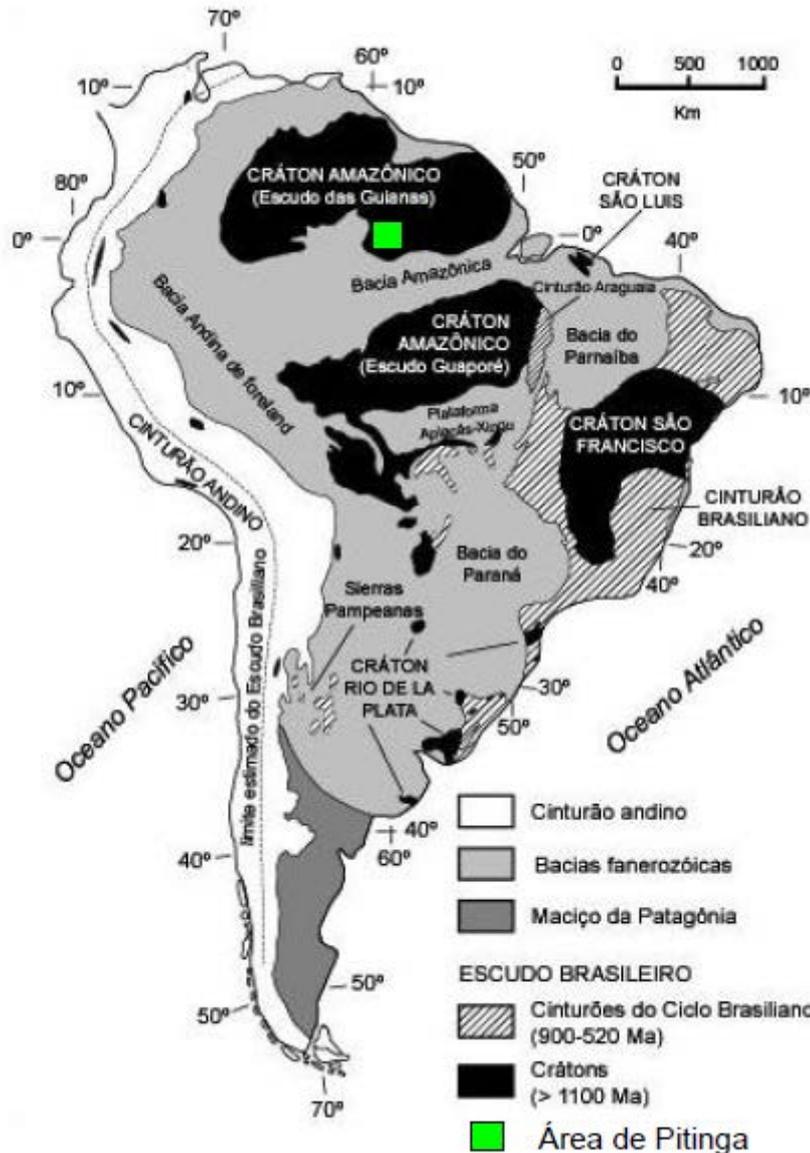


Figura 5. Mapa de localização da área de Pitinga no Cráton Amazônico Fonte: Modificado de HARTMANN E DELGADO (2001).

A Província Pitinga, maior produtora de Sn do Brasil, está localizada na porção sul do Escudo Guiana (Almeida et al., 1981; Rosa et al., 2014), no Domínio Uatumã-Anauá (CPRM, 2006), posicionada no limite entre a Província Tectônica Tapajós-Parima e Central Amazônica (Santos et al., 2000). A Suíte Madeira, contida nesta Província, intrude as rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé, com cerca de 1,88Ga, e é uma evolução de um estágio pós-colisional (BETTENCOURT *et al.*, 2015). De acordo com Ferron et al. (2002) e Bastos Neto et al. (2005), as rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé (Veiga et al., 1979) são delimitadas por uma megaestrutura extensional. Essa megaestrutura é aproximadamente paralela à braquisinclinal existente no Rio Pitinga, reconhecido por Mandetta et al. (1974). Na megaestrutura, o volume substancial de rochas piroclásticas (especialmente reoignimbritos) e rochas efusivas (subordinadas) com corpos de granitos epizonais associados, é similar a um complexo de caldera (FERRON et al., 2006).

A Suíte Madeira é composta dos seguintes plútons: Granitos Água Boa, Europa e Madeira (FERRON, 2006). Esses granitos têm características geoquímicas e mineralógicas de granitos do tipo A. O Granito Madeira é o corpo mineralizado em Pitinga, possuindo uma superfície que corresponde a aproximadamente 60km². Trata-se de um plúton de forma alongada, com direção NW. Foi dividido por Costi, 2000, em quatro fácies: anfibólio-biotita sienogranito, a mais precoce, também conhecida como granito rapakivi, possuindo em sua borda xenólitos das rochas do grupo Iricoumé; biotita-feldspato alcalino granito, a posterior, peraluminosa; feldspato alcalino granito hipersolvus porfirítico, com frequentes feições metassomáticas; e a fácies albita granito, contemporânea da fácies granito hipersolvus e intrusiva na fácies biotita-feldspato alcalino granito, que foi dividida (Figura 6) nas subfácies albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB).

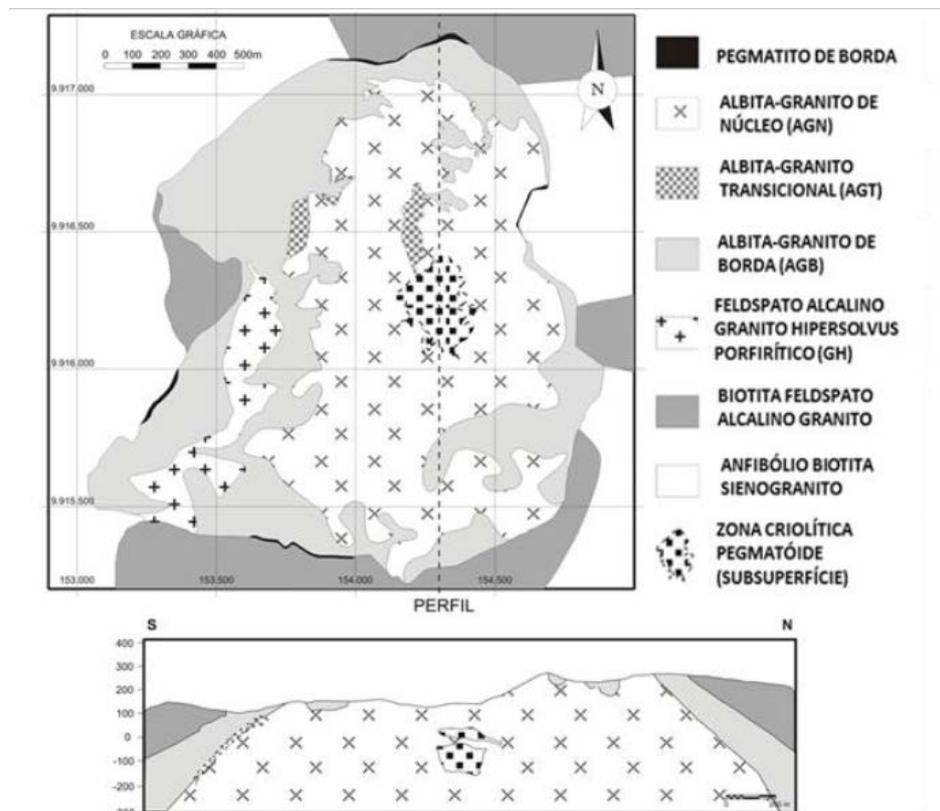


Figura 6. Divisão de Costi (2000) das fácies e subfácies na região da mina Pitinga

Costi et al. (2000) determinaram pelo método $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em zircão as idades das fácies do granito Madeira e obtiveram os seguintes resultados: fácies anfibólio-biotita sienogranito (1.824 ± 2 Ma); fácies biotita-feldspato alcalino granito (1.822 ± 2 Ma), e fácies feldspato alcalino granito hipersolvus (1.818 ± 2 Ma). Fuck et al. (1993) e Lenharo (1998) dataram, respectivamente, a fácies albita granito em 1.834 ± 6 Ma (U-Pb em zircão) e 1.794 ± 19 Ma ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em zircão por SHRIMP).

O albita granito é a fácies onde ocorre o principal volume de mineralização da Suíte Madeira e onde a mina Pitinga opera desde a década de 1980. Costi et al.,

2010, interpretam que o albíta granito provavelmente se originou por cristalização de uma fase percalcalina densa enriquecida em flúor. Um impactante processo hidrotermal foi datado em 1782 ± 4 Ma (LENHARO, 1998). O AGN tem textura porfírica a seriada, granulação fina a média e coloração acinzentada. Esta subfácies é constituída essencialmente por quartzo, albíta, feldspato potássico e, subordinadamente, criolita (5%), polilithionita (4%), mica verde-marrom (3%), zircão (2%) e riebeckita (2%). Pirocloro, xenotima, cassiterita, columbíta, torita, magnetita e galena são encontrados em menores proporções. O AGN transiciona para o AGB, que é uma rocha avermelhada, peraluminosa e ocorre ao longo dos contatos do albíta granito com a fácies biotita-feldspato alcalino granito. As relações de contato entre ambas são marcadas por alterações tardias, caracterizando uma zona transicional, denominada de albíta granito transicional (COSTI, 2000). O AGB é formado essencialmente pelos mesmos tipos de texturas e mineralogia que o AGN, exceto pelos minerais ricos em ferro, como Fe-Li-mica, a qual quase que completamente desapareceu em função dos processos autometassomáticos e em função da presença de fluorita ao invés de criolita (COSTI, 2000).

Segundo Bastos Neto et al. (2009), não existem evidências que confirmem metassomatismo, ou uma origem magmática, ou mesmo imiscibilidade de líquidos na formação do AGN. A mineralização em criolita e os pegmatitos associados devem estar associados a processos hidrotermais com a contribuição de água meteórica, conforme verificado em análises de inclusões fluidas. Neste contexto, com o albíta granito enriquecido em flúor se formaram os pegmatitos portadores gagarinita e de xenotima, que estão distribuídos principalmente no entorno dos bolsões criolíticos.

4.4. Mineralizações de interesse econômico na mina Pitinga

A Mina de Pitinga é uma jazida de classe mundial de Sn, com 164 milhões de toneladas de minério disseminado com um teor de 0,17% de Sn (cassiterita) sendo a maior exploradora deste minério no Brasil. São explorados como coprodutos Ta e Nb (ambos em pirocloro e columbíta), possuindo como possíveis coprodutos conhecidos criolita, Zr, ETR, Y, Li e U, sendo que esses minérios também ocorrem associados à fácies albíta granito do granito Madeira (~1,83 Ga - U/Pb). O minério de Sn ocorre disseminado nas subfácies AGN e AGB. Nestas também existe minério de Nb e Ta, porém o AGN é mais rico em pirocloro e o AGB em columbíta. O AGN é mineralizado em criolita, que ocorre em duas formas distintas: disseminada e maciça, formando os corpos que constituem o depósito criolítico maciço (DCM). O caráter polimetálico da jazida é atribuído à participação de duas fontes distintas: mantélica (Fe e Nb) e Crustal (Sn) (Bastos Neto et al., 2009).

Na porção central do depósito Madeira ocorre um depósito de criolita maciça (Na_3AlF_6) com 10 milhões de toneladas. Esse depósito é formado por lentes sub-horizontais de criolita intercaladas com o AGN e o granito *hipersolvus*. Essas lentes podem ter até 300 m de extensão e 30 m de espessura, e são constituídas essencialmente por cristais de criolita (aproximadamente 87% por volume) que

podem chegar a até 15mm de diâmetro, k-feldspato e quartzo (BASTOS NETO et al., 2009). A Tabela 3 sumariza dos minerais de minério da mina Pitinga:

Tabela 3. Resumo minerais de minério da mina Pitinga (AM)

Elementos de Interesse	Mineral principal	Outros
Estanho	cassiterita (SnO_2)	
Nióbio e Tântalo	pirocloro (Na,Ca) $_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$	columbita (Fe,Mn)(Nb,Ta) $_7\text{O}_6$
ETRP	xenotima (YPO_4)	gagarinita (NaCaYF_6) wairimita (fluoreto de Ítrio com ETRP)
Zircônio	zircão (ZrSiO_4)	
Flúor	criolita (Na_3AlF_6)	fluorita (CaF_2)
Urânio e Tório	torita (ThSiO_4)	torianita e zircão
Lítio	polilitionita $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$	siderofilita e anfibólio

A reserva de Y no minério disseminado foi estimada em 195 Mt com teor de 0,036% de Y_2O_5 (70.000 t de Y_2O_5). As reservas potenciais da zona de pegmatitos são de 20 milhões toneladas ROM, a 0,1% de Y_2O_3 (20.000 t de Y_2O_3) (GARCIA, 2013). O teor de Y vem sendo controlado no rejeito da planta piloto de Nb-Ta e o valor médio de 0,3% de Y_2O_5 permite prever a sua produção em sinergia com a produção do minério disseminado de Sn, Nb e Ta (Figura 7). Os teores de ETR dos depósitos residuais da China são da ordem de 0,05 – 0,2% (KYNICKY et al., 2012), e são atualmente a principal fonte mundial de ETRP.

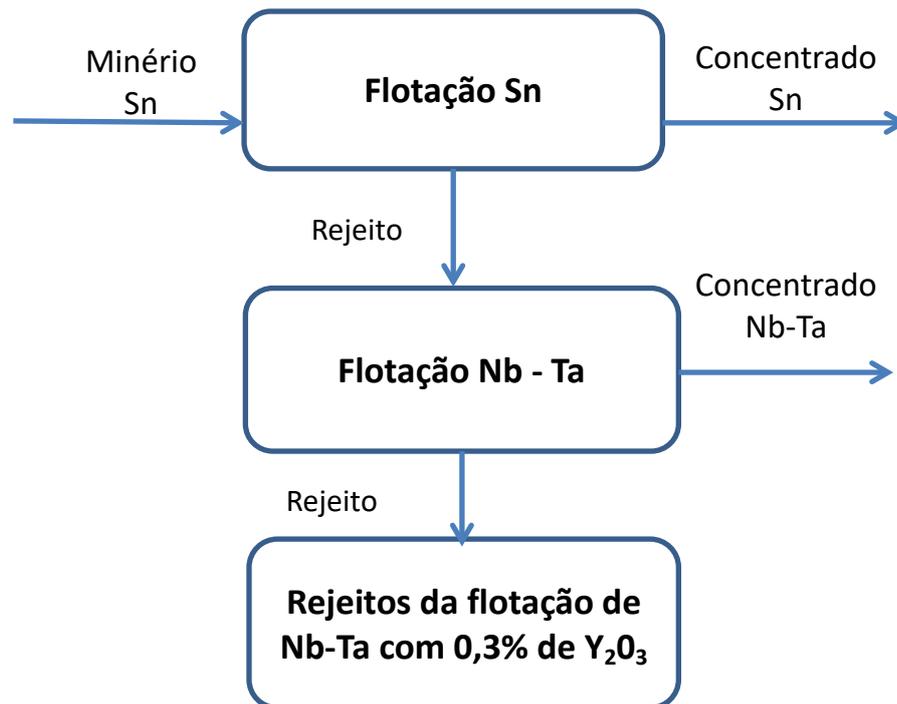


Figura 7. Operacionalização do beneficiamento em Pitinga.
Fonte: Modificado de GARCIA (2013).

A concentração inicial parece possível, com recuperação entre 60-70% no beneficiamento de Y_2O_3 com teores ROM entre 0,1% e 5%, por separação mecânica ou flotação. Há potencial de crescimento uma vez que testes adicionais estão sendo conduzidos. Sinergia com a atual operação e estágios de processamento de minerais em sua maioria já existentes são. A xenotima apresenta teores ~0,3% Y_3O_3 nos resíduos da flotação Nb-Ta (GARCIA, 2013).

5. OS ELEMENTOS TERRAS RARAS

5.1. Geoquímica dos ETR

No contexto de estudos de técnicas para pré-concentração de ETR, no qual este projeto se insere, é de fundamental importância buscar o referencial teórico que define quais são, de fato, os ETR. A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda (Comissão de Nomenclatura de Química Inorgânica, 1960) usar a expressão "metais das terras-raras" para os elementos Sc, Y, além do grupo dos Lantanídeos. Embora o Sc seja significativamente diferente em seu comportamento quando comparado com as terras-raras, sua inclusão na série é, num certo sentido, justificado com base nas suas propriedades químicas. Ele é trivalente, tem tamanho iônico de $0,81\text{Å}$, é menor do que o último membro da série dos lantanídeos (Lu^{3+} , $0,85\text{Å}$) e muitas de suas propriedades podem ser previstas pela extrapolação nessa série (BARÃO, A. 1994). Pires, 2010, ressalta que Sc e Y são considerados como ETR verdadeiros devido ao fato de apresentarem configuração eletrônica similar a dos lantanídeos. Para este trabalho, será usada esta referência, que é a

comumente mais aceita em trabalhos acadêmicos. Os ETR consistem, portanto, de 17 elementos químicos (15 lantanídeos mais Y e Sc).

Os ETR são litófilos. Minerais puros de ETR não existem. O nome “terra” advém de sua ocorrência em óxidos ou “terras” na nomenclatura arcaica, que é na verdade uma mistura de óxidos (FORMOSO et al. 2016). O nome "rara" refere-se à dificuldade em obter os elementos puros, e não a sua abundância, já que todos estes elementos são mais abundantes que a prata, e alguns mais abundantes que o chumbo.

As propriedades nucleares dos ETR fazem com que os elementos de número atômico (Z) par sejam mais abundantes que os de número atômico ímpar, sendo um exemplo marcante da regra de Oddo-Karkins. O resultado de maior estabilidade nuclear é associada aos números pares de prótons. O efeito par-ímpar obscurece o efeito do tamanho iônico no enriquecimento químico desses elementos. Devido a isso, os padrões de concentração dos ETR em gráficos constituem um padrão em zig-zag. Os mais abundantes são: Ce, Y, Nd e La. A ocorrência na crosta, em ppm, é indicada como: Y (31), La (19), Ce (44), Pr (5,6), Nd (24), Sm (6,5), Eu (1,0), Gd (6,3), Tb (1), Dy (4,3), Ho (1,2), Er (2,4), Tm (0,3), Yb (2,6) e Lu (0,7). (BARÃO, A. 1994). Nos minerais formadores de rochas, os ETR tipicamente ocorrem como cátions trivalentes em carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos, com a exceção do európio que também ocorre com a valência +2, e o cério, como +4. O Ce^{+4} é importante no estudo dos processos intempéricos, enquanto o Eu^{+2} se concentra nos plagioclásios da rochas ígneas durante a cristalização fracionada, gerando uma anomalia negativa deste elemento no padrão de distribuição dos ETR.

Os ETR lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento do subnível interno 4f e as diferenças nas configurações eletrônicas envolvem elétrons desse subnível, enquanto os elétrons exteriores são envolvidos em ligações químicas com outros átomos. As interpretações no comportamento geoquímico dos ETR são baseadas principalmente nos valores dos seus raios iônicos, que decrescem gradualmente com o aumento do número atômico, devido ao acréscimo de carga no núcleo, causando contração dos subníveis eletrônicos, em especial 5s e 5p. Esse fenômeno é denominado "contração dos lantanídeos". **Com isso, esses elementos possuem comportamento geoquímico diferente e são, por isso, divididos em elementos terras raras leves (ETRL) e elementos terras raras pesadas (ETRP).** Observa-se, por exemplo, em complexos com F, como é o caso da xenotima de Pitinga, que com o aumento do número atômico há um aumento na capacidade dos íons trivalentes formarem complexos, logo possuem uma maior estabilidade. Os ETRL são mais abundantes e são aqueles do La ao Eu (com Z de 57 a 64) e os ETRP são aqueles do Gd ao Lu (com Z de 64 a 71). Devido ao raio iônico e ao comportamento geoquímico o Y e o Sc também podem ser considerados como pertencentes aos ETRP. Para este trabalho, os ETRP considerados são, portanto: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y. Devido a estas diferenças possuem também diferentes aplicações industriais, em que os ETRP ocupam espaço mais nobre.

Alguns autores classificam ainda os ETR com números atômicos intermediários como elementos terras raras médios (ETRM), do Nd ao Gd (Z de 60 a 64), classificação esta que está sendo cada vez menos utilizada, devido a sua imprecisão, e não será utilizada no presente estudo.

A abundância dos ETR na crosta terrestre se dá principalmente em granitos e carbonatitos (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2002); os ETRL tendem a se concentrar em rochas básicas e carbonatíticas, enquanto que os ETRP e especialmente o Y tendem a se concentrar em rochas ácidas fracionadas, como os granitos alcalinos e os pegmatitos (PIRES, 2010). Com relação ao magmatismo, a abundância e distribuição dos ETR são particularmente sensíveis à natureza das fases residuais e dos líquidos durante a evolução magmática, refletindo a composição das fases fluidas tardi e pós-magmática (PIRES, 2010 *apud* POLLARD, 1989). Alguns processos perturbam a evolução dos líquidos magmáticos, podendo ocorrer a entrada dos ETRP nos minerais precoces, como no caso da xenotima em Pitinga, enquanto os ETRL concentram nas fases residuais. Os ETR dos estágios tardi a pós-magmático encontram-se nos minerais gagarinita e fluocerita.

5.1.1. A geoquímica dos ETR no Granito Madeira

Pires, 2010, verificou a concentração de ETR no AGN variando entre 180,76 ppm a 12168,04 ppm, com uma concentração média de 1725ppm. No AGB, as concentrações de ETR variam de 154,5 ppm a 6848,29 ppm, com uma média de 1125 ppm, que é em torno de 35% menor do que a concentração média do AGN. Há um significativo aumento relativo dos ETRP em relação aos ETRL da borda para o centro do granito Madeira. A riqueza de F no AGN explica os importantes conteúdos de ETR desta fácies em relação às demais, assim como explica as maiores concentrações de ETRP em relação aos ETRL. As concentrações de Y no AGN variam de 35,6 ppm a 7846,1 ppm, com uma média de 825 ppm. No albita granito de borda, as concentrações deste elemento variam de 30,9 ppm a 1600 ppm, com um valor médio de 354 ppm.

A variação de concentração de Y é coerente com a variação dos ETR, conforme esperado. Ambas subfácies apresentam enriquecimento em ETRP. A concentração de ETR em Pitinga também ocorre em zircão, pirocloro e provavelmente torita. Entretanto, os ETRP, mais valiosos, caracteristicamente ocorrem na xenotima (PIRES, 2010).

5.2 Minerais portadores de ETR

Dos minerais contendo ETR, aqueles que apresentam interesse comercial são monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita e apatita, entre outros. A xenotima é a terceira mineralização de terras raras, atrás de bastnaesita e monazita (PETTER, 2015). Os principais minerais portadores dos ETR no albita granito de Pitinga são a xenotima e a gagarinita (PIRES et al., 2006). A existência de gagarinita no albita granito foi constatada pela primeira vez por Minuzzi et al. (2001). Posteriormente, Pires et al. (2006) verificaram que este mineral ocorre de forma

restrita, localizado na porção central do AGN. Em virtude da ocorrência predominante como portadora de ETR na mina Pitinga, o foco de estudo deste trabalho concentra-se na xenotima.

Os ETRL tem raio iônico semelhante ao do Ca^{+2} e do Th^{+4} , e os ETRP tem um raio iônico menor, próximo ao raio do Mn^{+2} . Nos processos de substituição química, todos os ETR entram na estrutura de um mineral, porém a proporção da substituição será subordinada à equivalência de raio atômico e número de coordenação com o elemento substituído na estrutura do mineral. A Tabela 4 sumariza estes valores dos ETR e coloca em comparação com outros elementos conhecidos.

Tabela 4. Valências e raios iônicos dos ETR e demais elementos de interesse para a geoquímica de Pitinga, na coordenação VIII.

Valências					
+1	+2	+3	+4	+6	Raio (Å)
			Zr		0,84
				U	0,86
		Sc			0,87
	Mg				0,89
	Zn				0,9
Li	Fe (HS)				0,92
	Mn				0,96
			Ce		0,97
		Lu			0,977
		Yb			0,985
		Tm			0,994
			U		1
		Er			1,004
		Ho			1,015
		Yb			1,019
		Dy			1,027
		Tb			1,04
			Th		1,05
		Gd			1,053
		Eu			1,066
		Sm			1,079
		Pm			1,093
	Cd				1,1
		Nd			1,109
	Ca				1,12
		Pr			1,126
		Ce			1,143
		La			1,16
Na					1,18

	Eu				1,25
	Sr				1,26

Fonte: Modificado de Pires (2010).

As diversas pesquisas realizadas na área de estudo verificam que a xenotima ocorre em diferentes locais e profundidades no albíta granito, sendo mais frequente nas porções grosseiras do granito do que nas porções mais finas. É mais enriquecida, portanto, nas porções pegmatíticas, onde apresenta cristais centimétricos, observáveis macroscopicamente, com hábito prismático e cor marrom. Os pegmatitos que constituem as fases finais de evolução do albíta granito possuem como minerais essenciais quartzo, microclínio, albíta, criolita, gagarinita, xenotima, polilitonita, galena, zircão, esfalerita, genthelvita, hematita e torita. O albíta granito contém uma quantidade significativa de corpos pegmatíticos, muitos deles portadores de altos teores de ETR, associados a minerais como xenotima, gagarinita e fluocerita.

A existência de fácies pegmatóides no AGN e de veios de pegmatitos é descrita por diversos autores (e.g. Costi, 2000; Minuzzi et al., 2006; Pires, 2010; Bastos Neto et al., 2014). Pires (2010) ressalta a elevada concentração de xenotima nestes corpos, destacando o potencial para sua exploração por lavra seletiva. Os pegmatitos ocorrem principalmente nas partes centro-norte e noroeste do AGN, onde estão distribuídos irregularmente, com espessuras de até 1 m. Os ETR formam complexos com os elementos alcalinos e com o F, e estes migram para as porções apicais das intrusões graníticas (Mineyev, 1963). De acordo com Wood (1990), os ETRP são mais fortemente complexados por F, Al e álcalis do que os ETRL. Explicase, assim, a maior riqueza do AGN em ETRL e dos pegmatitos em ETRP, pois estes tenderão a permanecer no magma na forma de complexos, ao invés de serem incorporados nos minerais mais precoces.

5.2.1. A xenotima

A presença da xenotima em rochas graníticas foi estudada em diversos trabalhos, podendo ser citados, como exemplos, os trabalhos de Pointer et al. (1988); Thorpe et al. (1990); Miller et al. (1992); Ward et al. (1992); Wark and Miller (1993); Casillas et al. (1995); Förster and Rhede (1995). Os artigos de Amlí (1965); Demartin et al. (1991); Petersen & Gault (1993); Masau et al. (2000) descrevem a xenotima nos pegmatitos graníticos e Kositcin et al. (2003) em rochas hidrotermalizadas. A principal fonte de ETR do mundo ocorre nas argilas lateríticas de Longnan (Província de Jiangxi, China), e é decorrente provavelmente do intenso intemperismo de granitos portadores de xenotima (PIRES, 2010).

O albíta granito Madeira é muito pobre em Ca, inviabilizando a formação de apatita. Assim, o fósforo se liga aos ETR, formando a xenotima (YPO₄). Este mineral pertence ao sistema tetragonal e é isoestrutural como o zircão (NI et al. 1995). A xenotima-(Yb) também ocorre na natureza, contudo é bem menos comum. **Os ETR, em especial os ETRP, substituem o Y com facilidade devido a similaridades**

entres os raios iônicos destes elementos (como pode ser visto na Tabela 4). De acordo com Marsh (1939 *apud* GRAMACCIOLI et al. 1999), o Y comporta-se como se fosse um ETR, com número atômico 67,6 (entre o Ho e Er), sendo considerado como um pseudolantanídeo (BAU e DULSKI, 1995). Sua densidade (c.f. *Mineralogy Database*) apresenta-se entre 4,4 e 5,1, com uma média de 4,75 g/cm³. O contraste é nítido com os minerais que formam o albíta granito: a albíta apresenta densidade entre 2,61 e 2,63 g/cm³, com média de 2,62 g/cm³; o quartzo apresenta densidade entre 2,6 e 2,65 g/cm³, com média de 2,62 g/cm³. A densidade média do granito é de 2,55 e 2,75 g/cm³ (Unesp).

A xenotima apresenta-se tanto nas porções pegmatíticas quanto no albíta-granito (AGN, AGT e AGB) com origem magmática. Nestes últimos, ocorre dispersa na matriz com tamanhos entre 0.05 e 0.44 mm, sendo subédricas a euédricas, formando prismas. Thorita e pirocloro são inclusões comuns. Nas porções pegmatíticas, a xenotima ocorre como cristais prismáticos marrons, entre 0.5 e 4cm, podendo constituir mais de 30% em volume e se associa principalmente com ortoclásio, polilitionita, criolita e fenocristais de quartzo. Em comparação com as demais xenotimas descritas na literatura, a xenotima do depósito Madeira se distingue por seis principais características: (1) está entre as mais ricas em F; (2) os cristais não tem zonações; (3) está entre as mais ricas em ETRP; (4) praticamente não contém ETRL (as xenotimas mais enriquecidas nestes elementos apresentam 2% de ETRL); (5) os teores de U, Th e Ca são muito baixos e (6) a proporção U/Th é menor que 1 (BASTOS NETO et al., 2013).

A xenotima apresenta alto teores de ETRP (que ocupam o sítio com coordenação VIII, que acomoda mais facilmente os ETRP do que os ETRL), devido ao menor raio iônico dos primeiros. Loureiro (2011) determinou uma concentração de 61,6% de óxidos de ETR na xenotima, sendo, destes, 98,4% de ETRP. As xenotimas do AGN e dos pegmatitos não apresentam diferenças significativas, o que provavelmente se deve à forte preferência deste mineral por ETRP, dificultando que sua composição reflita a evolução dos ETR no magma. (PALUDO, 2018).

Stolnik (2015) verificou a clara relação entre os altos teores de ETR com a xenotima, sendo a principal fase que concentra os ETR. Teores em óxidos foram medidos entre 19,32 e 44,95%, principalmente de ETRP (representando quase 97% dos ETR totais), sendo que os ETRP de maior ocorrência são o Dy (média de 21%), o Er (média de 25%) e o Yb (média de 33%). Este dado é importante para o trabalho questão, pois na medida em que concentra ETRP e tem uma densidade contrastante com os demais minerais do albíta granito, a xenotima poderá ser separada pelo equipamento da COMEX, que é capaz de identificar o contraste de densidade das amostras. Pires et al. (2006) também determinaram a composição química e estrutural da xenotima, proveniente de diferentes porções do AGN, e igualmente concluíram que, além do Y, possui concentração elevadas de ETRP, especialmente de Er e Yb. Paludo, 2018, analisou a xenotima dos pegmatitos do Granito Madeira e determinou altas concentrações de ETR (média de 36,12 wt%

ETR₂O₃) com predomínio dos ETRP, com as seguintes médias: de 14,06 wt% de Yb₂O₃; 8,75 wt% de Er₂O₃; e 6,49 wt% de Dy₂O₃. Nas mesmas xenotimas, a autora também explica a anômala quantidade de F (entre 0,09 e 0,87 wt% de F) para um mineral sem sítio OH como consequência da formação de tetraedros PO₃F (Tait et al., 2011), mecanismo utilizado por Bastos Neto et al., 2012 para explicar o F da xenotima do AGN e do AGN pegmatítico (variação de fácies muito grossa e rica em F).

A alta fugacidade de F no ambiente magmático do albita granito (NARDI et al. 2011) implicou a cristalização de xenotima com até 4% de F na estrutura mineral. **A formação destes tetraedros causa o encurtamento da cela unitária da xenotima e, conseqüentemente, cria a preferência pelos ETRP, com os raios iônicos menores.** A incorporação do F na xenotima ocorreu pela substituição de O, com formação de tetraedros de PO₃F (trata-se do segundo caso descrito na natureza, o primeiro foi descrito por Tait et al., 2011, na Bobdownsite), o que acarretou o encurtamento dos parâmetros a e c da célula unitária, o que facilitou a substituição do Y pelos ETR de raio iônico menor, os ETRP, notadamente o Yb e o Dy. Este último é o mais precioso de todos os ETR. A riqueza em F no sistema foi, portanto, preponderante para a cristalização de xenotima rica em Dy (Bastos Neto et al., 2013). Ao comparar a xenotima de Pitinga com a de outras localidades, Pires, 2010 conclui que a substituição de Y por ETRP é muito maior, principalmente do Y por Dy e Gd.

Ainda segundo Pires, 2010, apoiada em conclusões anteriores de KOSITCIN et al., 2003, a composição da xenotima do albita granito se aproxima muito da xenotima de origem ígnea, principalmente devido ao baixo conteúdo de Eu e Gd e ao alto conteúdo de Yb. O conteúdo de ETR varia de 0,37 a 0,5 por unidade de fórmula estrutural, maior do que a grande maioria das xenotimas descritas na literatura.

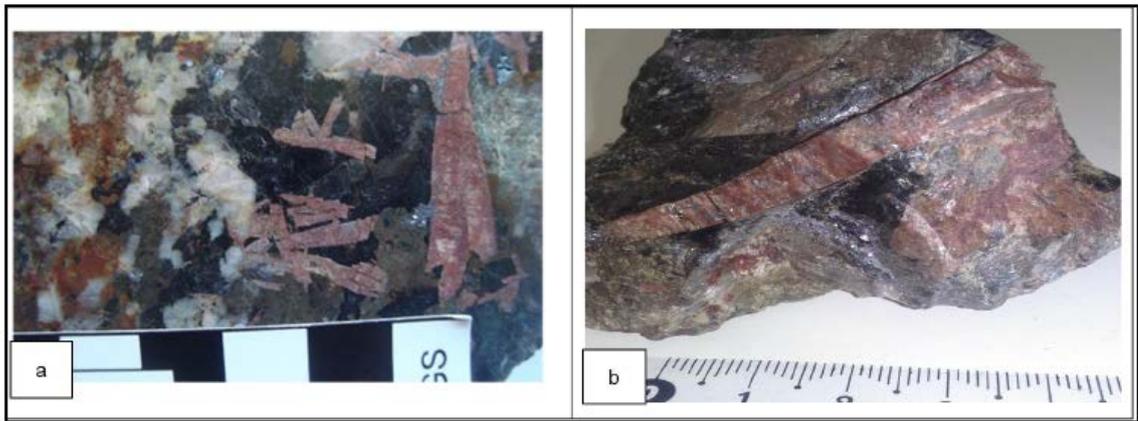


Figura 8. Xenotima dos pegmatitos do albita granito Madeira: a) agregados de xenotima, subédricos, centimétricos e rosados; associados com criolita, galena, quartzo, polilitionita e agregados quartzo-feldspáticos. b) xenotima centimétrica, rosada; associada com criolita, galena, quartzo, polilitionita e agregados quartzo-feldspáticos. b) xenotima centimétrica, rosada; associada com criolita e agregado quartzo-feldspático.
 Fonte: PALUDO, M.C. (2015)

Em um estudo solicitado pela mineradora junto ao CETEM, três furos de sondagem em zonas pegmatíticas foram analisados e demonstraram como os elementos terras raras se distribuem na mina, na Tabela 6. Já na Tabela 7, são quantificadas as fases minerais, em massa, reforçando a relevância da xenotima como principal portador dos ETR, notadamente os ETRP.

Tabela 5. Minerais carreadores dos ETR, amostra total, 300x38 >m (% massa). Apesar de ser o principal carreador de ETR leves, particularmente Ce, os minerais do subgrupo do pirocloro já são concentrados e processados comercialmente, portanto não faz sentido que sejam incluídos como minerais de ETR num estudo visando concentrados do elemento. Bastnaesita-(Ce), fluocerita-(Ce) e monazita, apesar de relevantes como carreadores dos ETR leves, apresentam um teor muito baixo no minério.

Mineral	ETRP											
	Ce	Pr	Nd	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Bastnaesita-(Ce)	9,6	19,1	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
Columbita-(Fe)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Fluocerita-(Ce)	9,4	0,0	18,7	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fluocerita-(Y)	6,4	42,0	33,0	37,8	30,1	21,1	16,9	13,1	7,8	7,1	4,4	26,7
Gagarinita-(Y)	9,1	30,8	34,6	26,7	23,6	18,8	15,8	12,7	6,6	6,3	4,3	23,2
Gagarinita-(HREE)	1,7	8,2	7,7	5,3	7,6	4,9	5,1	4,5	2,2	2,0	1,4	1,4
Monazita	7,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pirocloro-(Pb)	7,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pirocloro-(U,Pb)	47,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6
Xenotímio	0,0	0,0	0,0	29,6	38,7	55,1	62,2	69,8	83,5	67,5	89,9	47,8
Zircão	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,1	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Fonte: NEUMANN, R. (2013).

Tabela 6. Quantificação de fases da amostra por DRX/método de Rietveld (% massa), inclusive substituição isomórfica de Al-por-Fe em goethita (fração molar)

	HS	HS calc	300x212	212x150	150x106	106x75	75x53	53x45	45x38	-38
Caolinita	0,9	0,9	1,1	0,9	0,6	0,8	0,3	0,5	0,4	2,2
Quartzo	8,3	7,0	6,5	7,1	7,8	7,0	6,8	5,7	5,0	6,7
Zircão	7,1	7,6	10,3	9,1	6,4	6,0	5,9	7,2	8,1	6,7
Ilmenita	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3
Microclínio	8,3	8,3	9,2	7,2	7,3	8,4	9,4	10,5	10,4	9,5
Xenotímio	3,2	3,0	2,4	3,0	2,7	2,9	2,8	4,0	5,4	3,7
Hematita	12,9	12,8	15,7	15,3	12,2	10,4	9,3	10,9	11,9	12,1
Magnetita	1,7	1,7	2,1	2,3	2,0	1,3	1,0	1,2	1,0	0,9
Polilitionita	11,6	11,7	13,0	13,4	13,6	9,8	10,7	7,3	7,4	8,6
Gagarinita-(Y)	0,7	0,7	0,5	0,3	0,5	0,6	1,1	1,9	2,4	0,9
Torita	2,8	2,7	3,0	3,1	2,7	2,3	2,1	2,6	3,1	2,4
Albita	10,8	11,8	6,9	8,1	10,1	17,9	19,5	15,6	11,8	10,2
Riebeckita	12,9	11,8	9,3	10,3	13,8	14,0	13,4	11,4	9,7	10,5
Columbita-(Fe)	3,0	2,7	2,6	2,6	2,4	2,7	2,8	3,1	3,5	3,3
Cassiterita	1,4	1,3	1,3	1,1	1,0	1,2	1,2	2,0	2,9	2,2
Fluocerita-(Ce)	0,5	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6
Annita Mica	1,7	2,0	3,1	2,8	1,4	1,2	1,1	1,6	2,5	2,8
Annita	1,5	1,4	1,8	1,2	1,5	0,9	1,3	0,8	1,0	2,6
Pirochlore-Pb	1,9	1,9	1,7	2,0	1,9	1,6	1,8	2,2	3,0	2,6
Criolita	4,0	4,7	3,6	4,0	5,7	5,1	5,1	5,7	5,4	4,3
Fluorita	2,0	1,7	1,4	1,6	1,7	1,9	1,8	1,8	1,8	2,3
Egirina	0,9	1,4	1,2	1,4	1,4	1,9	0,7	1,5	1,3	1,5
Chamosita	0,4	0,4	0,6	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	1,0
Goethita	1,4	1,8	2,3	2,1	2,0	1,4	1,2	1,3	1,2	1,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Al em goethita	0,174	0,178	0,202	0,173	0,181	0,165	0,147	0,175	0,275	0,191

Fonte: NEUMANN, R. (2013).

6. AUTOMATIC SORTING

A demanda por matérias primas que sustentem o crescimento industrial e econômico de um país e que mitiguem ou minimizem os danos ambientais decorrentes destes processos tem colocado em destaque as tecnologias de sensores aplicados na mineração (GAASTRA e BERWANGER, 2014). O desenvolvimento da tecnologia de sensores que realizem classificação automática (*automatic sorting*) têm sido cada vez mais estimulados pelas políticas públicas dos países, especialmente nos países desenvolvidos, devido ao fato de a escassez de recursos ser hoje um dos principais problemas sócio-políticos. Entretanto, seu uso ainda é incipiente na indústria mineral brasileira.

O progresso no manejo sustentável dos recursos naturais e minerais ocorre em paralelo com a inovação tecnológica. A tecnologia dos sensores combinados com sistemas inteligentes tem uma utilidade fundamental. Sensores são aplicados para utilidades específicas como reconhecimentos físicos da matéria-prima (WOTRUBA et al., 2014), tais como a densidade relativa dos mesmos, caso do trabalho em questão.

Nestes métodos há um detector que mede a intensidade do sinal (ou sua variação) tal qual a variação espacial destas medidas. Internamente, estes sensores convertem os sinais eletromagnéticos recebidos em sinais elétricos que representam dados. Os dados da matéria prima analisada são então processados internamente e transferidos através de uma interface para um hardware ou software externos. Dependendo do tipo de tecnologia utilizada, o objetivo é então gerar imagens que geram informações baseadas em pixels sobre o objeto em estudo, em que cada pixel representará um valor ou uma variação espectral. (WOTRUBA et al., 2014)

O princípio da tecnologia de sensor-based sorting (SBS) aplicado a separação de minerais consiste de 3 fases, que compreendem alimentação, detecção e separação (KILMANN, 2011 apud NIENHAUS et al., 2014). A aplicabilidade da técnica em algum estágio inicial do beneficiamento possibilita que partículas livres e com teores pobres possam fazer parte do processo. A massa do rejeito que seria beneficiada pode ser removida no estágio inicial e economizar o consumo de energia, água e equipamentos (WOTRUBA et al., 2014).

6.1. Raios X

O método “Dual Energy X Ray Transmission” (DE-XRT) é uma ferramenta não destrutiva que visa analisar, categorizar e classificar um fluxo de matérias primas. Ao contrário da maioria dos tipos de sensores aplicado na indústria de matéria prima, o DE-XRT pode detectar informações sobre a composição interna dos objetos: combinando medidas em dois níveis energéticos simultaneamente, é possível diferenciar partículas de acordo com suas densidades atômicas. (WOTRUBA et al., 2014)

Neubert e Wotruba (2017) investigaram a sensibilidade de detecção de partículas artificiais de ETR para o sensor de Dual Energy - X Ray Transmission (DE-XRT), onde puderam concluir que a densidade da xenotima, disseminada artificialmente nas amostras, teve relação direta com a atenuação da energia dos raios X analisadas nas imagens tratadas.

7. MATERIAIS E MÉTODOS

7.1. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica tratou de buscar a contextualização do cenário econômico dos ETR, demonstrando a importância vital do desenvolvimento de tecnologia para viabilizar sua extração. Também buscou-se estudos anteriores da mina Pitinga, dos ETR em si e do uso da tecnologia de sensores na mineração.

7.2. Seleção de Amostras

Em virtude de projetos anteriores na mina Pitinga desenvolvida pelo Grupo de Mineralogia e Geoquímica de Depósitos Mineraiis, já existem amostras coletadas in situ nas faces de operação da lavra da mina Pitinga. Estas amostras já se localizam nas dependências da universidade. O primeiro passo consistiu na pré-seleção de amostras, no número de 42, para que fossem utilizadas na pesquisa. Essas amostras contemplaram o AGN, o AGB e os Pegmatitos e as transições entre eles.

7.3. Descrição Macroscópica

As amostras foram descritas macroscopicamente, catalogadas e classificadas entre AGN, AGB, pegmatitos e transições.

7.4. Homogeneização Granulométrica

As amostras tiveram a sua granulometria homogeneizada entre 2” a 4”, visando a eliminação do “fator tamanho” da análise. As diretrizes do uso do aparelho da COMEX indicam uma diferença máxima entre amostras de 3:1 para manter 99% de correção nas análises. Acima disso, a correção cai para 70%. Quanto mais similares granulometricamente, menor a chance de erro do aparelho ao comparar os resultados obtidos entre as amostras. Essa uniformização foi realizada com auxílio de martelo geológico e formão, com suporte metálico de base.

7.5. Automatic Sorting

Esta etapa da metodologia consiste em utilizar o equipamento MSX-400-VL-XR-3D, Multichannel Scanning System, da COMEX, visando testar sua eficiência em pré-concentrar partículas de interesse da mina Pitinga. Este aparelho é constituído basicamente por uma porta de alimentação, onde são colocadas as amostras; correia transportadora, que move as partículas; unidade de sensor óptico, que realiza o escaneamento ; unidade de raios x; e mecanismo de seleção de amostras, também chamado de *flap*. A unidade de DE-XRT possui um emissor de raios X com um filamento metálico e um sensor com uma janela de berilo, que funciona como um filtro, permitindo ondas de baixa e alta energia, com o comprimento de onda

necessário para haver transmitância dos raios X. Há um computador conectado ao equipamento com o Software da Comex, para onde são enviadas as informações medidas, onde podem ser registradas e analisadas, conforme a Figura 9:

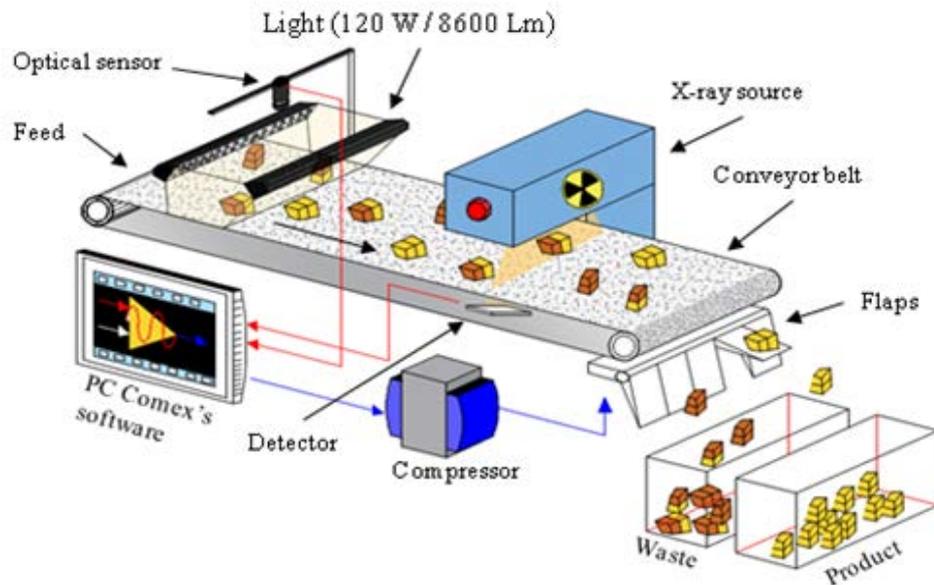


Figura 9. Layout do aparelho e seleção, ao final, entre amostras classificadas como produto e como rejeito Fonte: Veras, M. et al. (2017).

Colocam-se manualmente as amostras no início da esteira, com distância de aproximadamente 2 cm uma das outras. As amostras são submetidas inicialmente ao analisador óptico, que realiza a captura da imagem em termos da sua cor de refletância emitida pela superfície e capturada pelo sensor óptico; logo após, consoante os interesses da análise, as amostras são submetidas ao analisador de DE-XRT. Em ambos os sensores o processo ocorre em condições dinâmicas.

O sistema é operado por uma unidade de controle baseado em um PC industrial que emprega algoritmos de separação atendendo aos critérios configurados pelo operador para rejeitar as partículas de interesses. Cada partícula pode ser identificada em termos da sua cor de refletância (sensor óptico) ou pela densidade *bulk* (sensor de raios X) independente da sua posição sobre a esteira. Segundo as configurações escolhidas pelo operador, os flaps separam, ao final da esteira, produtos e rejeitos. (Veras, M. et al., 2017).

7.5.1. Imagem do sensor óptico

As amostras são submetidas, primeiramente, ao escaneamento assistido por sensor óptico, onde a câmera captura cada fóton emitido da partícula e o interpreta como espectro de onda da luz, compreendido entre a cor violeta (390 nm) ao vermelho (780 nm). Durante o processo de escaneamento com o sensor óptico, duas lâmpadas de led (120 W) emitem feixes luminosos de 8600 Lm sobre a

superfície da partícula. Em seguida, o sensor óptico (Basler L301kc – *colour line scan*) com resolução de 2098 pixel x3 *lines* captura os feixes de fóton emitido pela superfície da partícula possibilitando o registro da cor na superfície. O sensor registra o conjunto de cores elementares em RGB e cria um modelo equivalente de imagem para cada partícula (Veras, M. et al., 2017), conforme ilustrado na Figura 10.

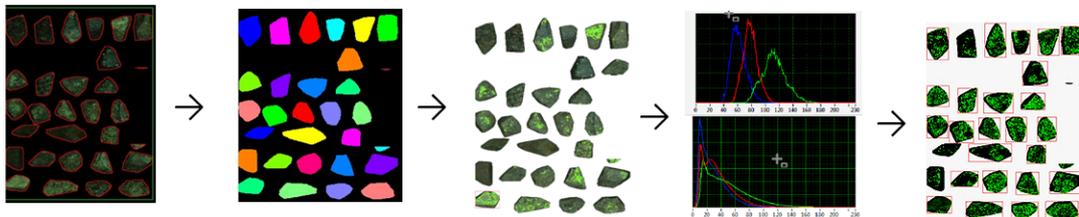


Figura 10. Imagens capturada pelo sensor óptico e tratadas pelo software Comex-OSX
Fonte: Veras, M. et al. (2017).

Utilizando uma ferramenta de configuração do software, cria-se um histograma que identifica as diferenças de coloração das partículas. A interpretação dos valores no histograma dá condições àquele que está operando a máquina poder definir corretamente os limites de saturação e intensidade na escala de cor, possibilitando revelar as partículas que serão selecionadas (que estão em caixas vermelhas na última imagem).

7.5.2 Imagem do sensor de raios X

As amostras podem interagir de diversas formas com a radiação do sensor, a saber: absorção, refração, reflexão, difração ou transmissão. Neste último caso, a onda atravessa a amostra e tem seu comprimento de onda residual atenuado. Esta atenuação é proporcional ao empacotamento atômico da amostra bombardeada, que é proporcional à sua densidade. Quanto maior a densidade, portanto, maior o atenuamento de raios X. É precisamente este atenuamento que é medido pelo sensor do aparelho.

O sinal desta energia atenuada é tratado e enviado para software Comex-CRX onde são interpretados como uma perturbação do sinal. O software capta essa informação como um distúrbio dos raios x. A interpretação do sinal I é dada pela Equação 1.

$$I = \frac{I_{det,n}}{I_{0,n}} = e^{-\mu_{m,n}(\lambda)\rho d} \quad (\text{Equação 1})$$

A intensidade do sinal detectado ($I_{det,n}$) de n partículas será dividido pelo ($I_{0,n}$) sinal inicial sem perturbação, ou pode ser considerado por dedução de outras equações, disponíveis na leitura de Berwanger e Gaastra (2014), como sendo o exponencial negativo do coeficiente de absorção de massa (μ_m) de n partículas

multiplicado pelo comprimento de onda (λ), a densidade (ρ) e a espessura (d) do objeto irradiado. (Veras, M. et al, 2017).

A leitura da radiação de raios X atenuada capturada pelos sensores gera duas imagens radiográficas das partículas submetidas ao *scan*, uma de alta e outra baixa energia de transmitância. Quando sobrepostas, revelam as propriedades de densidade equivalente, onde cada pixel da imagem revela uma cor falsa para cada sinal de energia interpretada.

As cores que são geradas a partir da densidade são representadas em uma escala de RGB (*Red, Green, Blue*), em que partículas de menor densidade são identificadas pela cor azul e as de maior densidade pela cor amarela. A partir dessa ferramenta, deve-se definir os limites de separação dos grupos de partículas de interesse das que serão rejeitadas.

Para a definição das amostras a serem selecionadas, o operador deve configurar o *threshold*, onde pode-se determinar os limites de leitura para as partículas que queremos identificar como produto. O *threshold* é a razão do *High Energy / Low Energy*, realizando uma correção a partir da espessura da amostra, transformando o dado, através de um algoritmo, em uma escala adimensional de 0 a 255, que representa os comprimentos de onda da luz visível, de forma simplificada. Também é necessário a definição de uma porcentagem do valor definido de *threshold* para que a amostra seja selecionada. O casamento destas duas configurações define o corte de um dos lotes de calibração. Cada lote terá, portanto, um valor de *threshold* e uma porcentagem. A partir desta decisão, o aparelho é capaz de detectar e pré-concentrar partículas, incorporando-as ou retirando-as em um dado fluxo de beneficiamento, conforme ilustrado pela Figura 11:

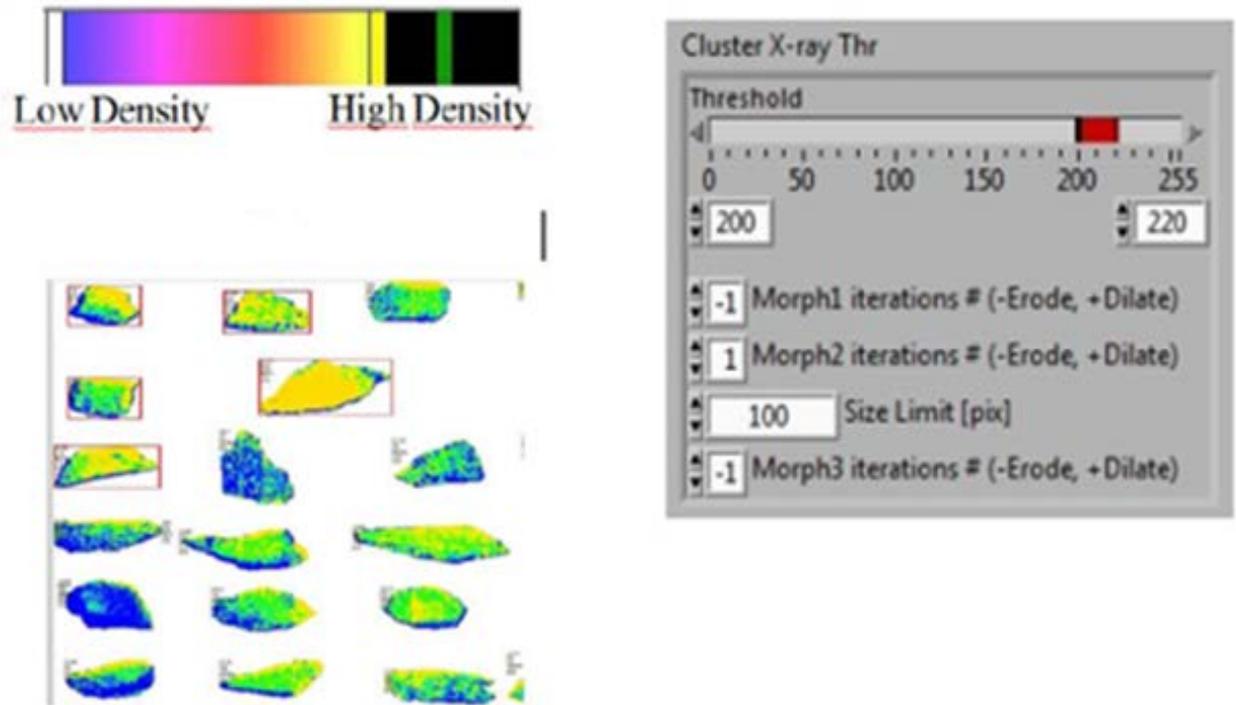


Figura 11. *Threshold* selecionando lotes de calibração. As amostras marcadas com um retângulo vermelho são as amostras que contemplaram as configurações estabelecidas. Pode-se fazer uma seleção direta destas amostras, ou inversas, ou seja, serem pré-concentradas todas as amostras que não estejam selecionadas pela configuração estabelecida. Fonte: Print Screen do Software da Comex.

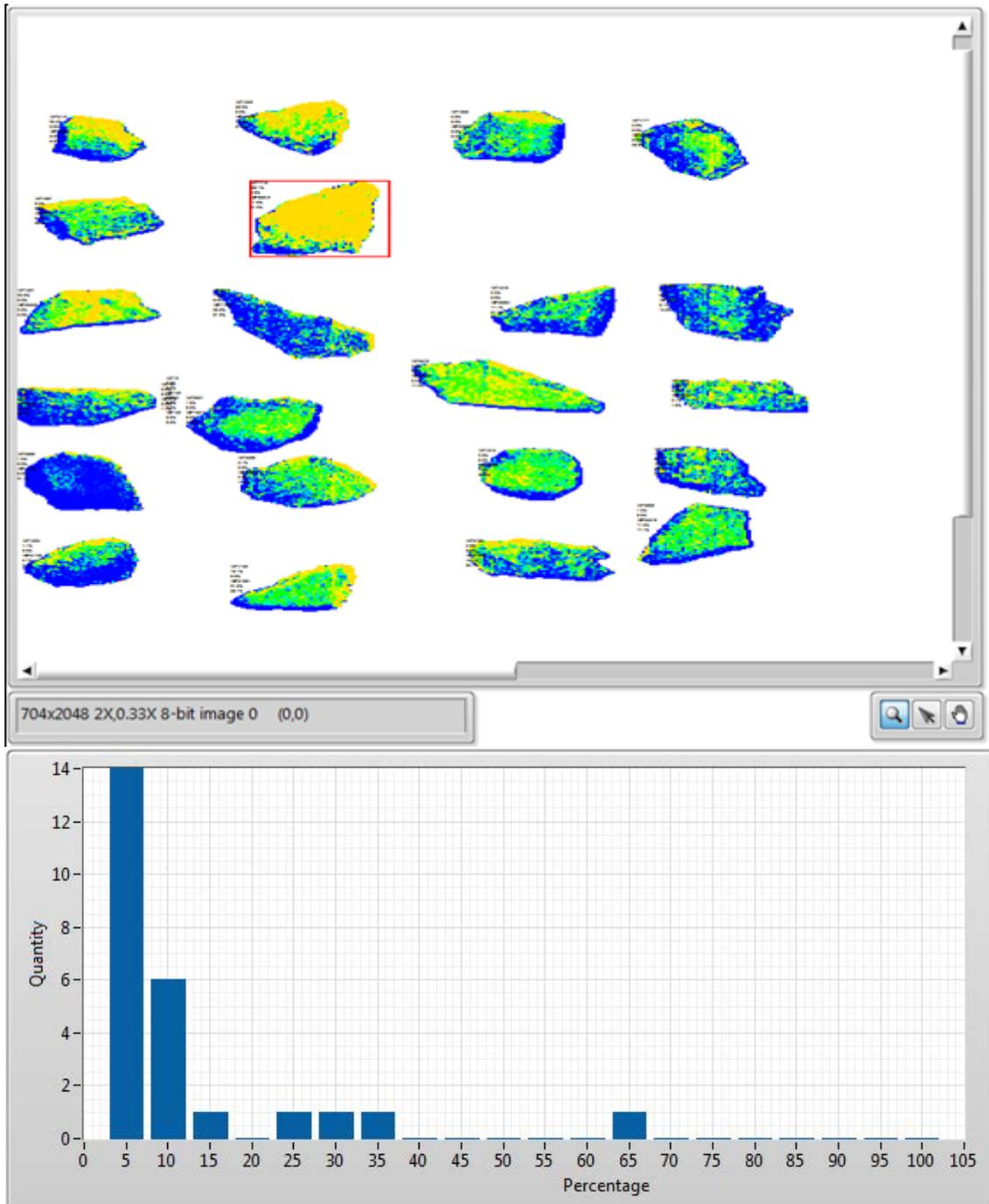


Figura 12. Forma de apresentação dos resultados do aparelho. Só há uma amostra selecionada pois a porcentagem escolhida do *threshold* foi rigorosa, de 55%. Trata-se de amostra do primeiro lote (C1). Fonte: Print Screen do Software da Comex.

A Figura 12 mostra no eixo das ordenadas a quantidade de partículas detectadas para um percentual adotado no *threshold*, no eixo das abscissas. O histograma acima revela, portanto, o percentual das características estabelecidas no *threshold* para cada partícula. Com isso, são definidos lotes de calibração com diferentes densidades equivalentes (relativas), onde espera-se encontrar maiores quantidades de ETR nos lotes mais densos.



Figura 13. Aparelho da COMEX em uso no LAPROM.

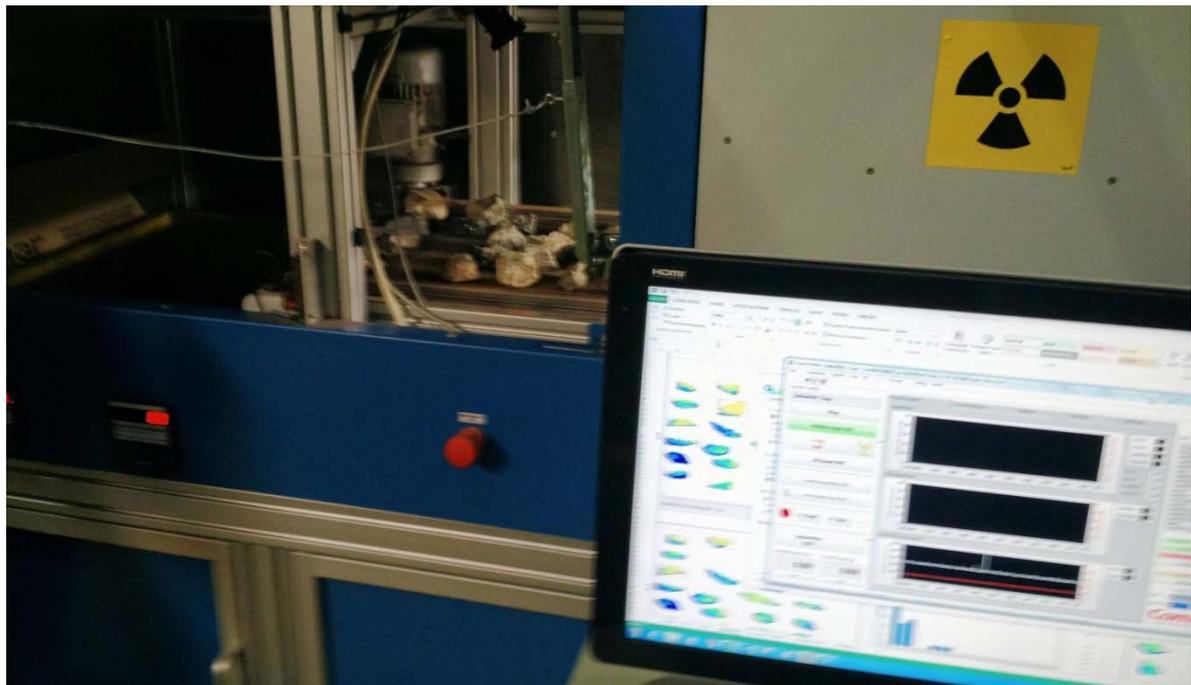


Figura 14. Em primeiro plano, software da COMEX para calibração e detecção dos produtos e rejeitos. Em segundo plano, amostras na esteira do aparelho, prontas para serem escaneadas.

7.6. Análise Petrográfica Microscópica

Após a definição dos lotes de calibração no aparelho, definindo diferentes grupos de amostras, foram feitas lâminas petrográficas para a caracterização mineralógica de cada lote. Será utilizado o microscópio de Luz Polarizada e Transmitida pertencente ao Grupo de Pesquisa, cuja marca é Leica, modelo DMLP.

7.7. Densidade Física por Picnometria a Gás.

A partir do método de Picnometria a gás hélio, será definida a massa específica das amostras. O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar a massa específica com maior precisão. O picnômetro a hélio, disponível no LAPROM, é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão) (Moura, M. J. e Figueiredo M.M, 2012).

7.8. Análise Química multi-elementar (ICP-MS, Laboratório Actlabs)

Análises químicas das amostras foram realizadas no Laboratório *Actlabs - Activation Laboratories Ltd*, pelo método ICP-MS. Por ser um método destrutivo, foi realizado após os demais métodos citados. As análises foram feitas no equipamento Pekin Elmer Sciex ELAN 9000 (ICP-MS) e duplicatas foram feitas para assegurar os resultados.

Foi utilizada uma granulometria -0.074 mm para a abertura das amostras. Essa granulometria assegura a completa oxidação dos minerais resistentes com peróxido de sódio para posterior fusão a 650 °C. As amostras foram abertas por solubilização a 1 mol/L em metaborato de lítio/tetraborato sob agitação constante a ± 70 °C. Sequencialmente as amostras preparadas foram submetidas à análise por ICP-MS que foi calibrado a cada 10 análises durante todo o procedimento.

8. RESULTADOS

8.1. Descrição preliminar

A descrição macroscópica gerou como resultado um banco de dados com as características mineralógicas e texturais das amostras (Figura 15), assim como sua classificação em AGN, AGB, AGT (albita-granito transicional) e PEG (pegmatito). Em amostras com aspecto mais didático, optou-se pela realização de fotografias. A nomenclatura foi realizada do lote 1 (LI) ao lote 6 (LVI), em que os lotes com mais potencial macroscópico para portarem os ETR estão nos últimos lotes. Entretanto, a divisão em lotes nomenclaturais não tem vínculo necessário com a divisão posterior nos lotes de calibração do aparelho, e apenas visou facilitar o manuseio das informações. Esse banco de dados pôde criar um vínculo eficiente com os resultados posteriores do equipamento.

As amostras foram classificadas conforme segue: 33 de AGN, 22 de AGB, 8 como PEG, 4 AGT, duas amostras com aspecto transicional do AGN para o PEG e 8 amostras não puderam ser classificadas devido ao seu elevado grau de alteração.

Dentre elas, foram escolhidas 42 amostras que pudessem representar as variações litológicas da mina Pitíngá, para serem analisadas no *equipment sorting*.

LEGENDA			
LI - Lote 1 LIJ - Lote 2	Obs.: Nome entre parênteses indicado nome já dado à amostra		
Exs.: LI1 - Lote 1 Amostra 1 LI15 - Lote 2 Amostra 5	"x" na coluna da classificação indica origem não identificada		

	Classificação	Observações	Lâmi	Fotogra
LI1	AGN	AGN típico	x	x
LI2	AGN	AGN típico	x	x
LI3	AGN	AGN típico	x	x
LI4	AGN	AGN típico	x	x
LI5	AGN	AGN típico	x	x
LI6	AGN	AGN com minerais verdes abundantes (possivelmente clorita)	x	x
LI7	Transição	Aspecto Transicional entre AGB e AGN, com matriz fina cinza escura com quartzo preenchendo cavidades	x	x
LI8	AGN	AGN com alteração argílica amarela e albitização	x	x
LI9	AGB	AGB típico	x	x
LI10	AGB	AGB típico	x	x
LI11	AGB	AGB típico	x	x
LI12	AGB(?)	Rocha muito alterada, com alterações em verde, amarelo e marrom	x	x
LI13	AGB	AGB típico	x	x
LI14	AGB	AGB típico, previamente bem fraturado	x	x
LI15	Transição	aspecto transicional entre AGB e AGN, com abundância de máficos	x	x
LI16	AGB(?)	Rocha muito alterada, com alterações em verde, amarelo e marrom	x	x
LI17	AGN	AGN típico (localmente concentrado em máficos -	x	x
LI18	AGN	AGN típico com alteração argílica amarela e possível cloritização (em verde)	x	x
LI19	AGB	AGB - mais escuro que o padrão - com pirita	x	Fotografia
LI20	AGN-Peg	AGN com micas abundantes (pollitionitas), toritas, com transição para zonas pegmatíticas. Alteração local, principalmente nas fraturas.	x	Fotografia 1
LI21	x	Amostra fortemente alterada para argila inviabiliza identificação da origem. Quartzo, por sua resistência diferencial, acentua sua visibilidade na rocha, com feldspatos tendo sido alterados para argila (caulinuita, especialmente)	x	x
LI22	AGB	AGB com pirita	x	x
LI23	AGN	AGN típico	x	x
LI24	x	Aspecto avermelhado abundante por expulsão do Ferro da Torita, corroborando por peso diferenciado	x	x
LI25	x	Alteração generalizada (aspecto bege) com caulinitização, inviabiliza identificação	x	
LI26	AGN	AGN típico	x	x
LI27	AGN(?)	Intensa albitização e leve cloritização	x	x
LI28	AGB(?)	Intensa Albitização	x	x
LI29	AGB(?)	Intensa Albitização	x	x
LI31	AGN	AGN típico com concentração elevada de quartzo, inclusive com microveios, e albitização e argilização	x	x
LI32	AGB	AGB típico	x	x
LI33	AGN	AGN com superfícies representativas de alteração (argilização), presença de aglomerados de máficos, minerais roxos (possivelmente o próprio quartzo), e minerais de hábito prismático longo esverdeados	x	Fotografia 3
LI34	AGN	mesma coisa que LI3 (VER COM ARTUR)	x	x
LI35	AGB	AGB com pirita	x	x
LI36	AGB	AGB típico com alteração incipiente	x	x
LI37	AGN	AGN típico com alteração esverdeada (cloritização?) superficial incipiente	x	x
LI38	AGB	AGB com alteração	x	x
LI39	AGN	AGN típico	x	x
LI40	AGN	AGN típico com alteração incipiente	x	x
LI41	AGN	AGN com alteração marrom (oxidação? Argilização?)	x	x
LI43	AGN	AGN com leve cloritização	x	x
LI44	AGN	AGN com alteração mais intensa, com cloritização e possível caulinitização dos feldspatos	x	x
LI45	AGN	AGN com auréolas férricas provenientes da alteração da torita	x	x
LI46	AGB	AGB com intensa alteração (caulinização e cloritização) realçando o quartzo, mais resistente aos processos de alteração. Microveio de quartzo presente	x	Fotografia 4
LI47	AGN	AGN típico	x	x
LI48	?	Alteração generalizada inviabiliza detecção da origem. Intensa caulinitização e/ou albitização com cloritização local, além de alteração argílica amarela (de aspecto ferroso, "enferrujado") também local.	x	x
LI49	AGN	AGN intensamente alterado.	x	x
LI53	AGN (?)	AGN (?) com alteração generalizada inviabilizando detecção de origem, com a argilização dos feldspatos, cloritização, alteração argílica amarela, além de aspecto azulado onde indica presença de biotita	x	x

Figura 15. Tabela que formou o banco de dados com descrições simplificadas das amostras.

8.2. Classificação por automatic sorting

Posteriormente o material foi submetido ao escaneamento no *equipment sorting* MSX-400-VL-XR-3D, *Multichannel Scanning System*, da COMEX. O primeiro lote foi determinado a partir de uma configuração do *threshold* para detectar as partículas de maior para de menor densidade.

Na Figura 16 ilustra-se, no eixo Y, a relação da quantidade de energia equivalente atenuada das partículas usada para calibração (expressada pelos valores equivalentes do percentual cumulativo de *pixels* por área da partícula). No eixo X, encontram-se os parâmetros de energia de atenuação da dupla energia dos raios X transmitidos, no eixo X. Ainda no gráfico, é possível verificar a curva verde, representando a menor atenuação do espectro de raios X, identificando a partícula de menor densidade equivalente. Enquanto a curva de cor laranja representa o comportamento para a maior atenuação da dupla energia dos raios x transmitido, revelando que esse comportamento refere-se à partícula de maior densidade equivalente.

É possível identificar que as amostras em estudo apresentam três zonas, a saber: Zona 1, que compreende materiais de maior densidade equivalente; Zona 2, região do gráfico cujas características do espectro de onda pode detectar material com densidade equivalente intermediária; e, a Zona 3, que permite detectar e separar facilmente o rejeito/estéril.

As amostras foram classificadas em lotes de calibração segundo as densidades equivalentes identificadas pelo *automatic sorting*. A Zona 1 engloba 2 lotes de calibração, o Concentrado 1 (C1) e o Concentrado 2 (C2); na Zona 2, em mais 3 lotes: Concentrado 3 (C3), Concentrado 4 (C4) e Concentrado 5 (C5). Por último, na Zona 3, o rejeito (C6). Esta divisão está representada na Tabela 7.

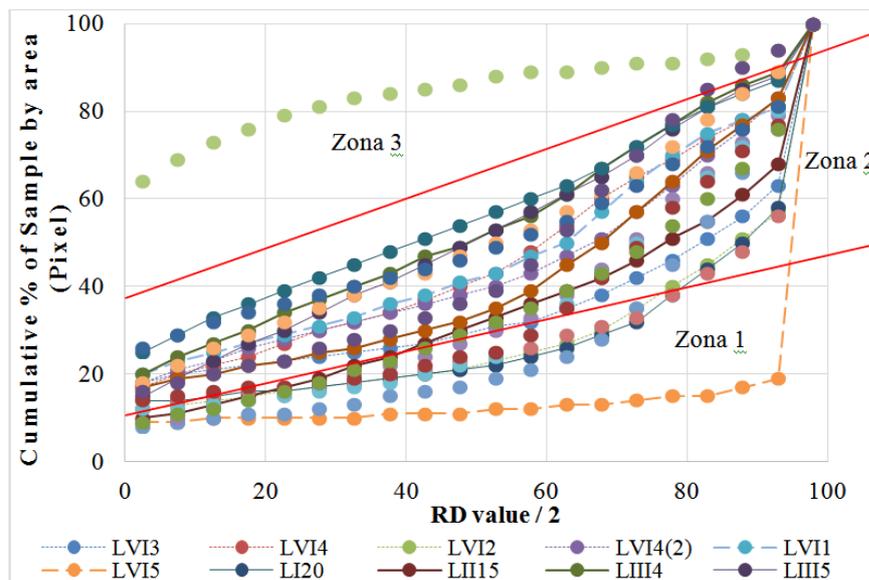


Figura 16. Contagem de pixel com atenuação de raios x.

Tabela 7. Representação das amostras em cada lote de calibração.

C1	C2	C3		C4	C5	C6
LVI 5	L1 20	L1 29	LI 12	LI 26	LII 1	LV 7
		LI 3	LI 13		LII 15	
		LII 4	LI 15		LIII 5	
	LVI 2	LIV 1	LI 16	LIII 4	LI 25	
		LIV 1	LI 17		LII 5	
		LIV 4	LI 19	LIII 7	LII 8	
		LVI 1	LI 2	LV 6	LIII 1	
		LVI 4 (1)	LI 23		LV 9	
		LVI 4 (2)	LI 6		LV 8	
	LVI 3	LI 28	LI 7	LI 10	LI 27	
		LII 10	LI 8			
		LII 2	LII 11			
		LII 7	LIV 6	LI 12	LII 13	
		LV 1	LI 14			
	LI 4	LV 3	LI 21	LII 3	LIV 2	
		LV 4	LI 22			
		LIII 2	LI 5			
		LIII 3				

8.3. Avaliação dos resultados a partir das análises químicas

As análises químicas puderam trazer uma maior clareza acerca da afinidade do sensor na pré-concentração realizada pelo *automatic sorting*. Os lotes C1 e C2 conformam o lote *premium*, com os mais altos teores de ETR. Os lotes C3, C4 e C5, de características petrográficas que indicam um caráter polimetálico, além de um teor de ETR intermediário, conformam a zona 2, ou o lote intermediário. Na zona 3, o rejeito possui a menor quantidade de ETR.

Na Figura 17, é possível perceber, agora sob a forma de histograma, a concentração preferencial dos ETRP nos lotes mais densos, ou o lote *premium* (C1 e C2). Na Figura 18, é possível identificar a pré-concentração diferencial em favor dos ETRP, em relação aos ETRL.

O primeiro lote apresentou teor de ETRP de 107.494 ppm; o C2 apresentou teor médio de 3.573,4 ppm de ETRP; C3 apresentou média de 1038 ppm dos mesmos elementos; C4 apresentou média de 355 ppm; C5 apresentou média de 622 ppm, e C6 apresentou 34,17 ppm.

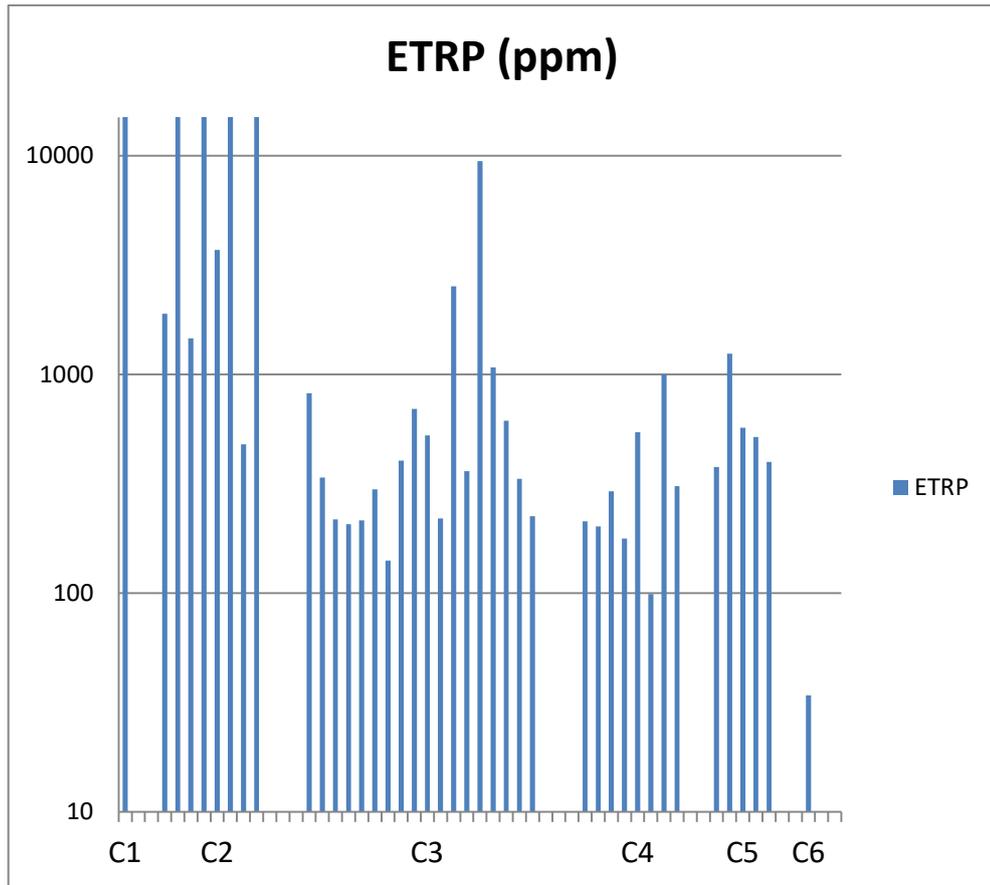


Figura 17. Distribuição dos teores de ETRP nos diferentes lotes.

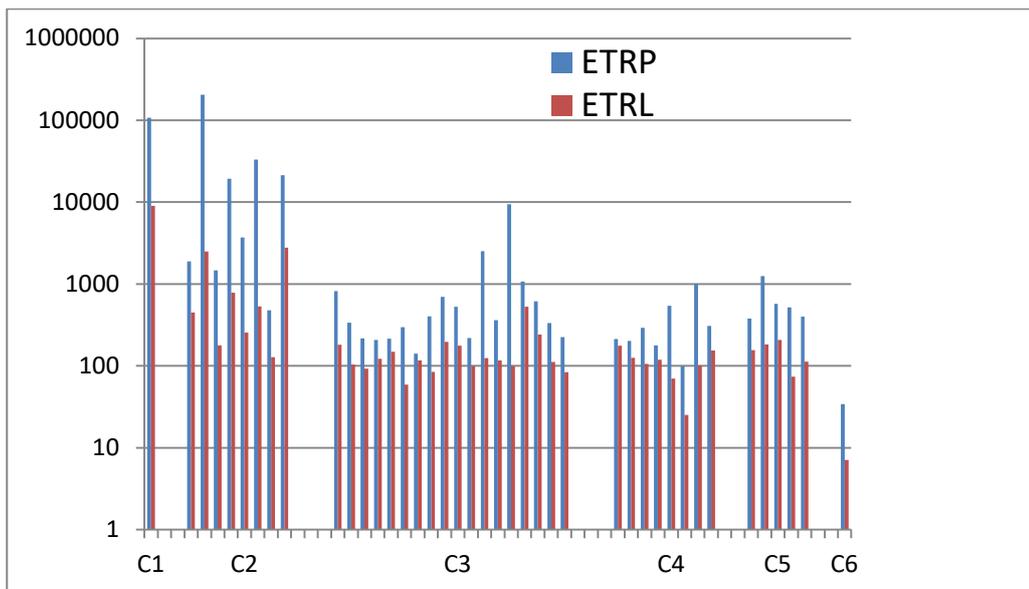


Figura 18. Concentração de ETRP e ETRL em cada lote de calibração. A maior concentração dos ETRP em relação aos ETRL, de maior interesse econômico, é evidente.

A distribuição dos ETRL obedece a proporção parecida (Figura 19), embora menos destoantes nos lotes *premium* (C1 e C2) do que em relação aos ETRP. As médias são apresentadas na tabela são as seguintes:

Tabela 8. Distribuição média dos teores de ETRL nos lotes de calibração identificados no aparelho.

Lote	Média ETRL (ppm)
C1	9024,3
C2	950,7
C3	149,3
C4	109,8
C5	146,4
C6	7,12

Outra interpretação importante retirada da análise química de maneira a comprovar a separação, pelo aparelho, dos ETRP hospedados na xenotima é a concentração de P nos lotes *premium* (Figura 20). Como a fórmula química da xenotima é YPO_4 , este elevado teor de P em C1 e C2 vem a corroborar o fato da xenotima estar concentrada nestes lotes, e ser a razão da concentração dos ETR.

A Figura 21 mostra a concentração média de cada um dos ETR em cada lote de calibração, demonstrando o enriquecimento nos lotes identificados como mais densos pelo *equipment sorting*. É também possível perceber, nos ETRP (Gd ao Lu), um enriquecimento relativo ainda maior nos lotes *premium*. É importante também ressaltar que o elemento Y, componente presente na fórmula estrutural da xenotima, é um dos elementos mais abundantes.

A Figura 22 demonstra que P e ETRP possuem 91% de correlação. Essa correlação é consequência da já explicada fórmula estrutural da xenotima e as substituições dos ETRP em sua estrutura cristalina. Já a Figura 23 sumariza as correlações de P com ETRP, ETRL e ETRT, reforçando as evidências dos ETRP pré-concentrados relacionar-se à substituição na xenotima, na medida em que a correlação do P com os ETRL é insignificante.

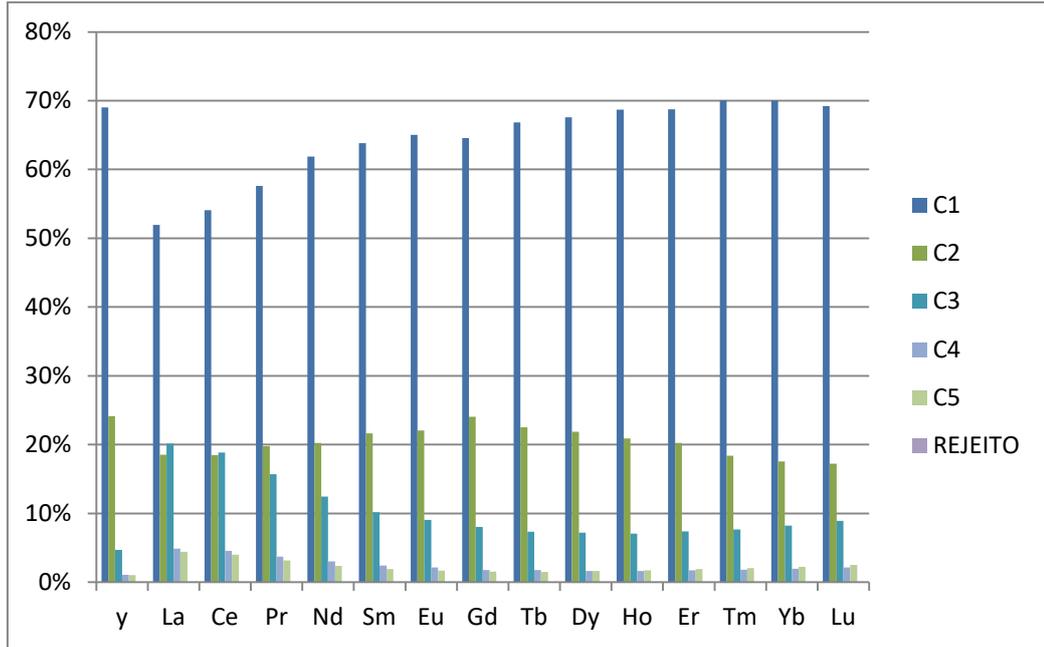


Figura 21. Distribuição de cada um dos ETR nos lotes de calibração.

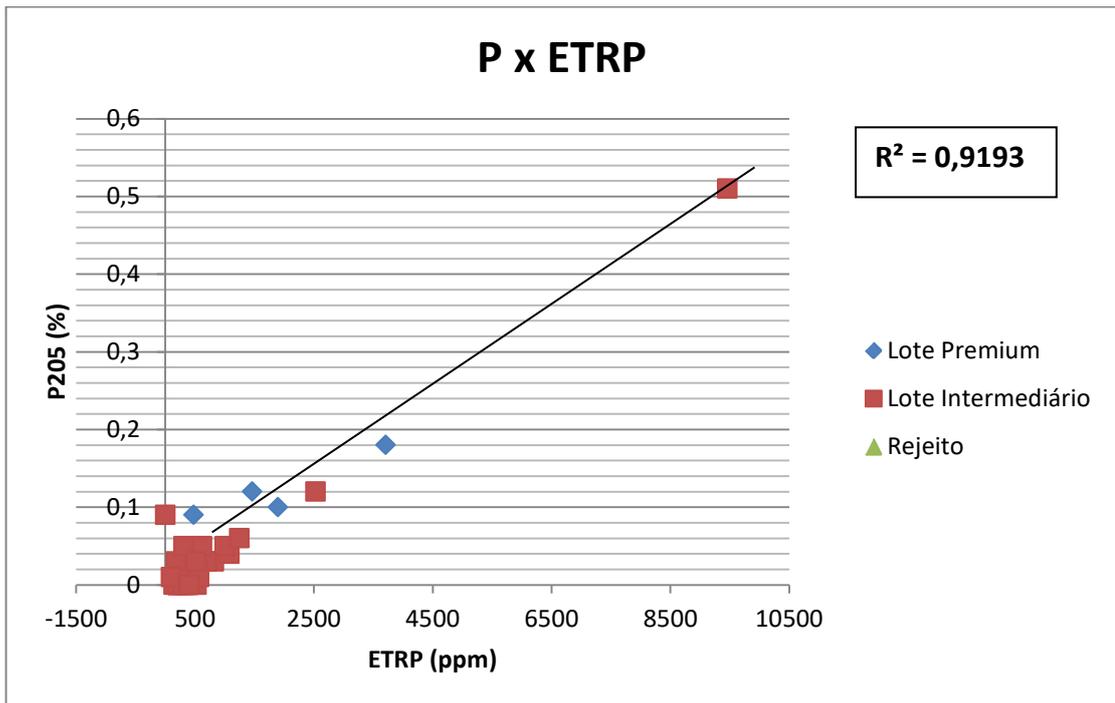


Figura 22. Correlação entre P e ETRP, de 91%. Correlação entre o P contido na xenotima e os ETRP que substituem o Y explica forte correlação.

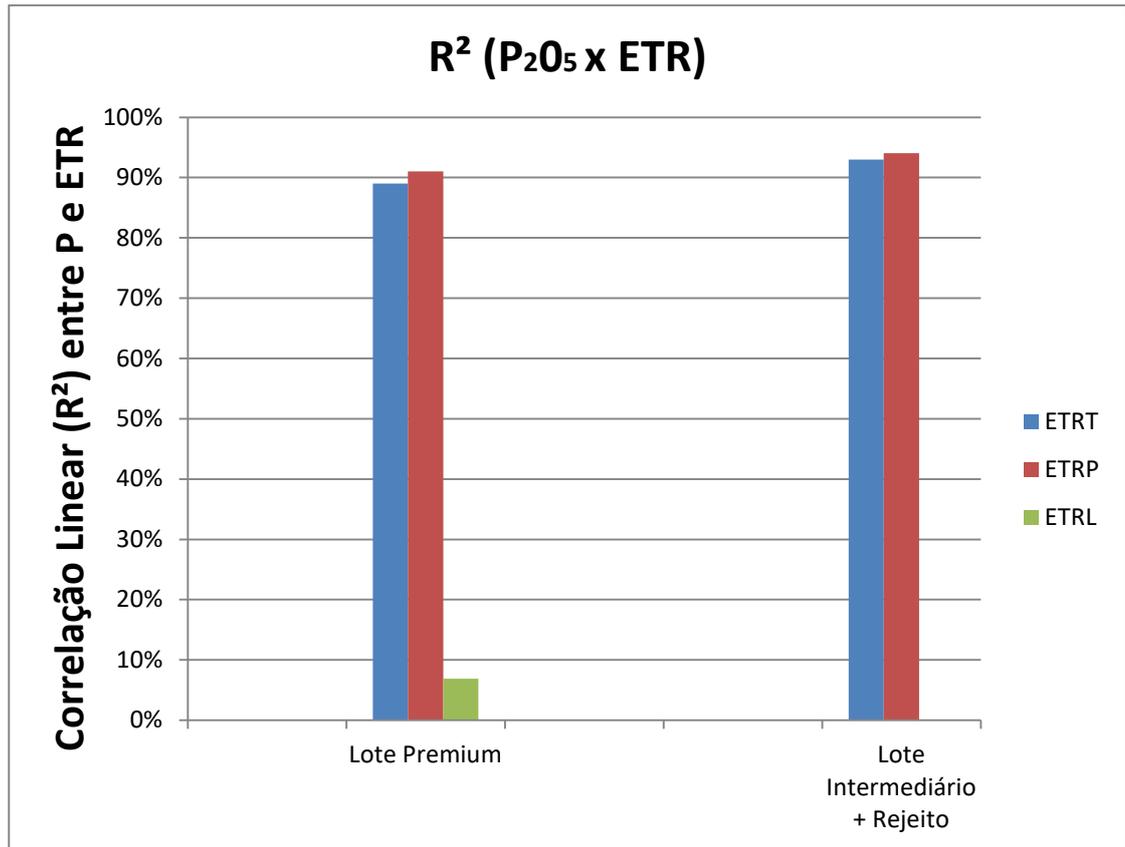


Figura 23. Correlação de P205 com ETRT, ETRP e ETRL.

Passando-se à análise para demais elementos de interesse na mina Pitinga, a distribuição do Th, possível subproduto (Figura 24) também demonstra coerência com a separação dos lotes, concentrando-se preferencialmente no lote *premium*. Nb e Ta (Figura 25), explorados atualmente como subprodutos na mina Pitinga, demonstram, igualmente, uma maior concentração nos lote *premium*. Já a distribuição do U, possível subproduto (Figura 26), não demonstra distribuição coerente com a divisão dos lotes.

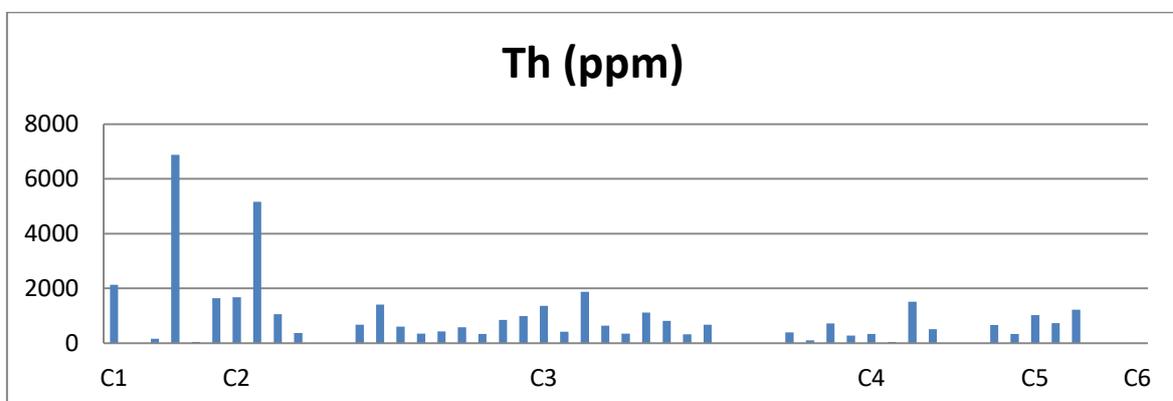


Figura 24. Distribuição do elemento Th nos lotes de calibração. Percebe-se uma preferência do elemento pelos lotes mais densos.

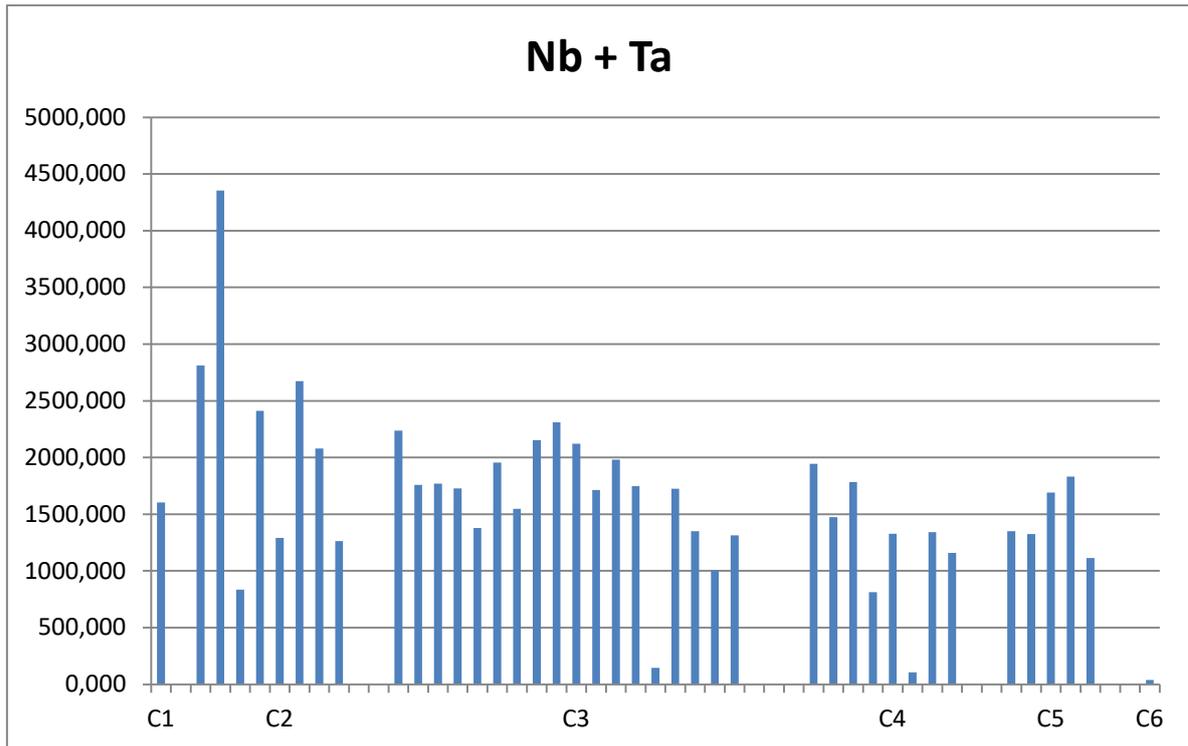


Figura 25. Distribuição da soma de Nb e Ta nos lotes de calibração. Estes elementos encontram-se simultaneamente no pirocloro.

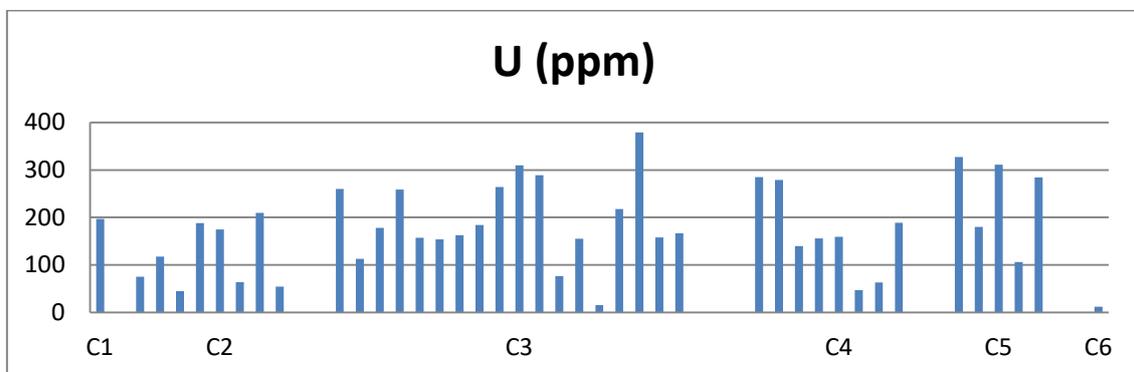


Figura 26. Distribuição do elemento U nos lotes de calibração. Seu teor não concentrou-se no lote *premium* e sua distribuição não seguiu a tendência crescente no C6 ao C1.

É interessante notar a menor proporção dos principais elementos formadores de rocha (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Ti, P) nos lotes *premium* (Figura 27). Como esperado, os lotes intermediário e rejeito possuem menor quantidade de minerais exóticos, que portam os ETR e também outros metais; possuem, portanto, maior quantidade de minerais mais comuns, normalmente estéreis. O mesmo vale para a distribuição representada na Figura 28, desta vez restrita a Si e Al, principais elementos formadores da matriz quartzo-feldspática de Pitinga, portanto estéril. São crescentes do C1 ao C6, do *premium* ao rejeito.

A distribuição do Na (Figura 29) segue também a mesma lógica esperada: crescente do C1 ao C6, tendo seu pico justamente no rejeito, uma rocha composta predominantemente por albita. Entretanto, na Figura 30 é possível perceber que o Sn, principal metal explorado na mina, não obteve uma concentração coerente com a divisão dos lotes.

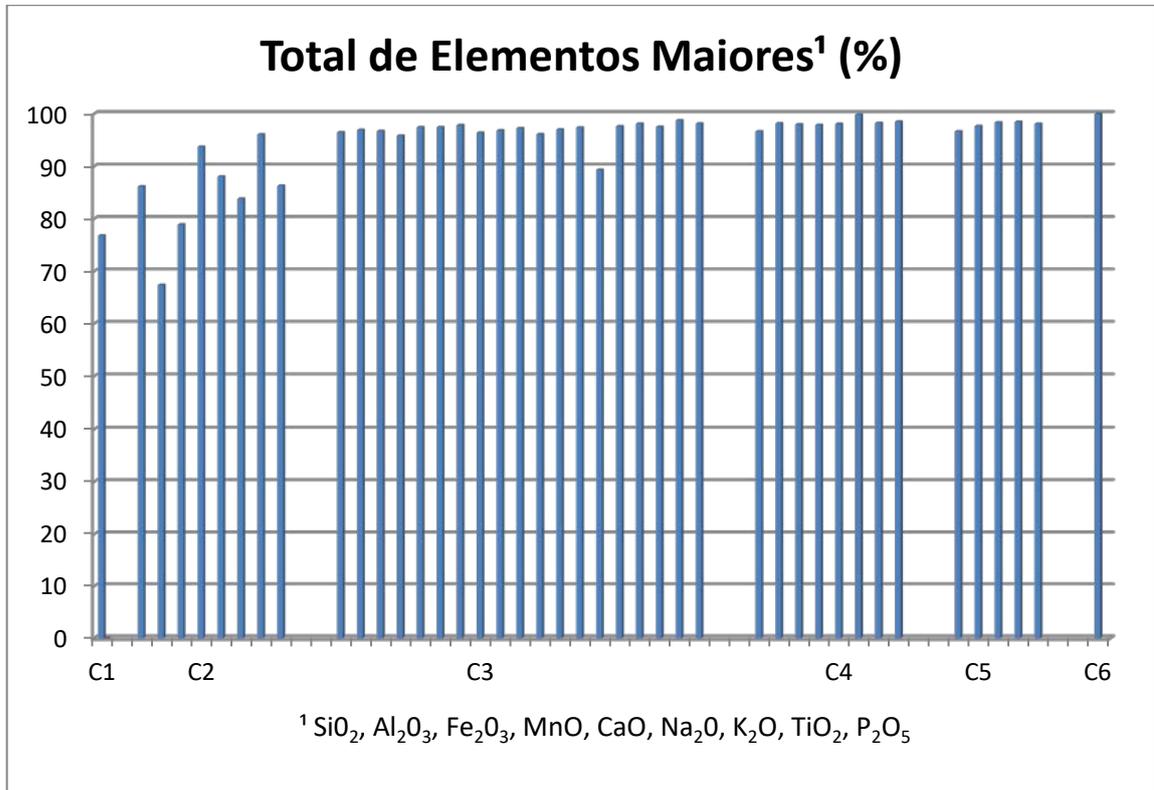


Figura 27. Distribuição dos elementos formadores de rocha nos lotes de calibração. São crescentes do C1 ao C6, ou seja, do premium ao rejeito, como esperado.

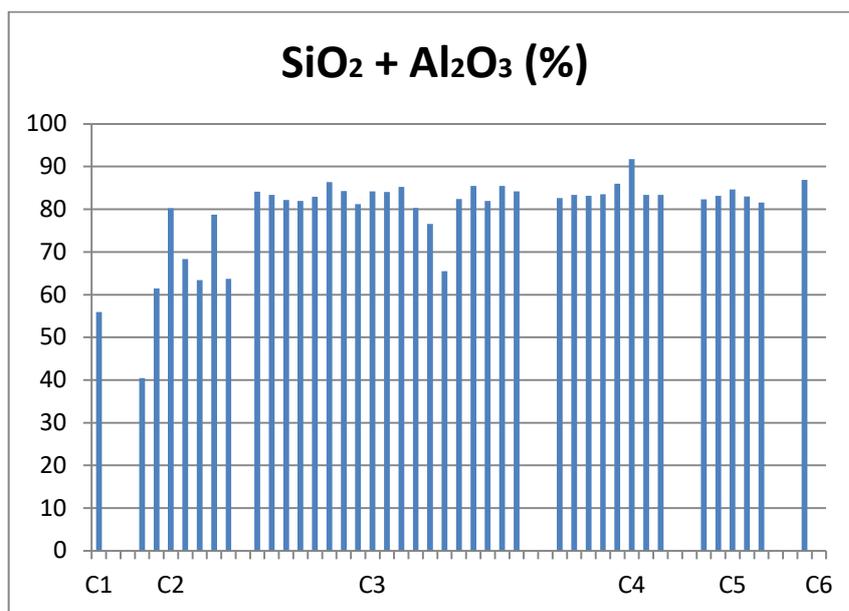


Figura 28. Distribuição de Si e Al nos lotes de calibração.

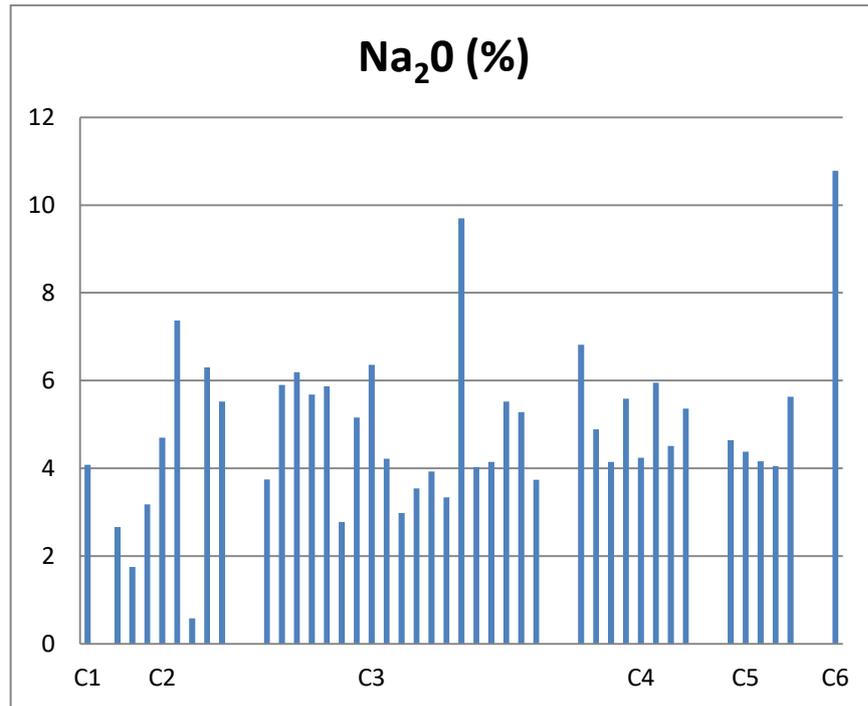


Figura 29. Distribuição do Na nos lotes de calibração, com seu pico no rejeito.

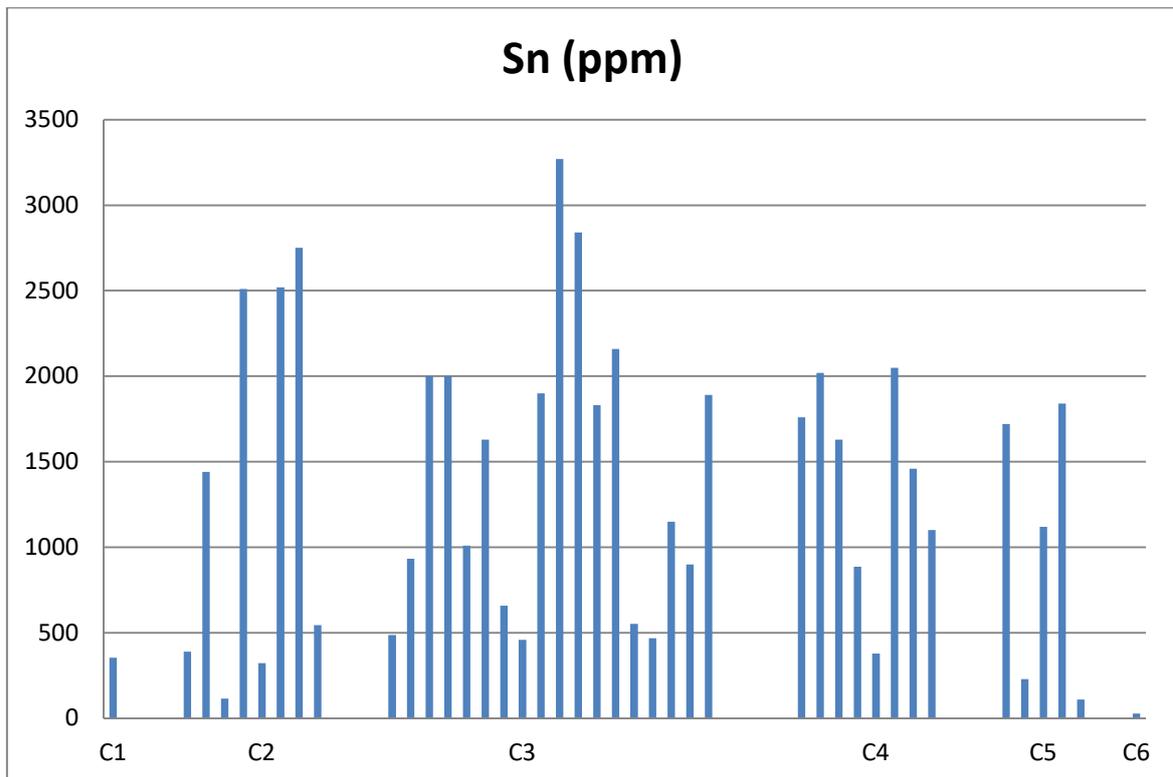


Figura 30. Distribuição de Sn nos lotes de calibração. O metal não demonstrou concentração coerente com a divisão dos lotes.

8.4. Avaliação Petrográfica dos Lotes de Calibração

A análise nas lâminas petrográficas buscou caracterizar a mineralogia dos lotes de calibração determinados no uso do *equipment sorting*. Ressalta-se que,

principalmente nas amostras dos lotes premium (C1 e C2), em virtude da presença de pegmatitos com granulometria centimétrica (Figura 31), não houve a necessidade de descrição microscópica em muitas destas amostras. Tanto na descrição macroscópica destes pegmatitos de elevada granulometria quanto nas lâminas descritas (Figura 32) observou-se a presença abundante de xenotima.

A Figura 32 representa lâminas dos dois extremos selecionados pelo aparelho: o lote *premium*, pré-selecionado por sua maior densidade relativa, com maiores teores de ETR e com presença de xenotima; e o rejeito, composta exclusivamente por minerais quartzo-feldspáticos, com predomínio absoluto de albita.

Já a Figura 33 representa o lote intermediário entre estes extremos, com a mineralogia conhecida no albita granito de Pitinga, tanto no AGB quanto no AGN.

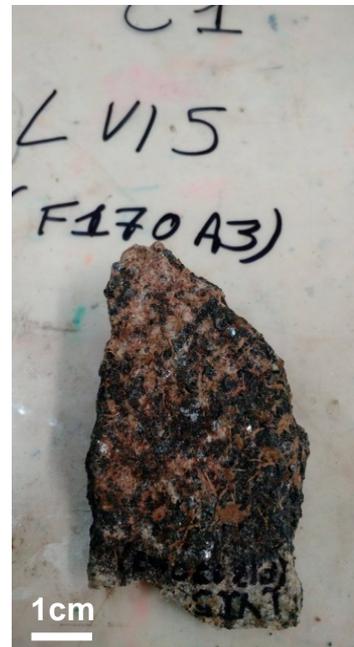
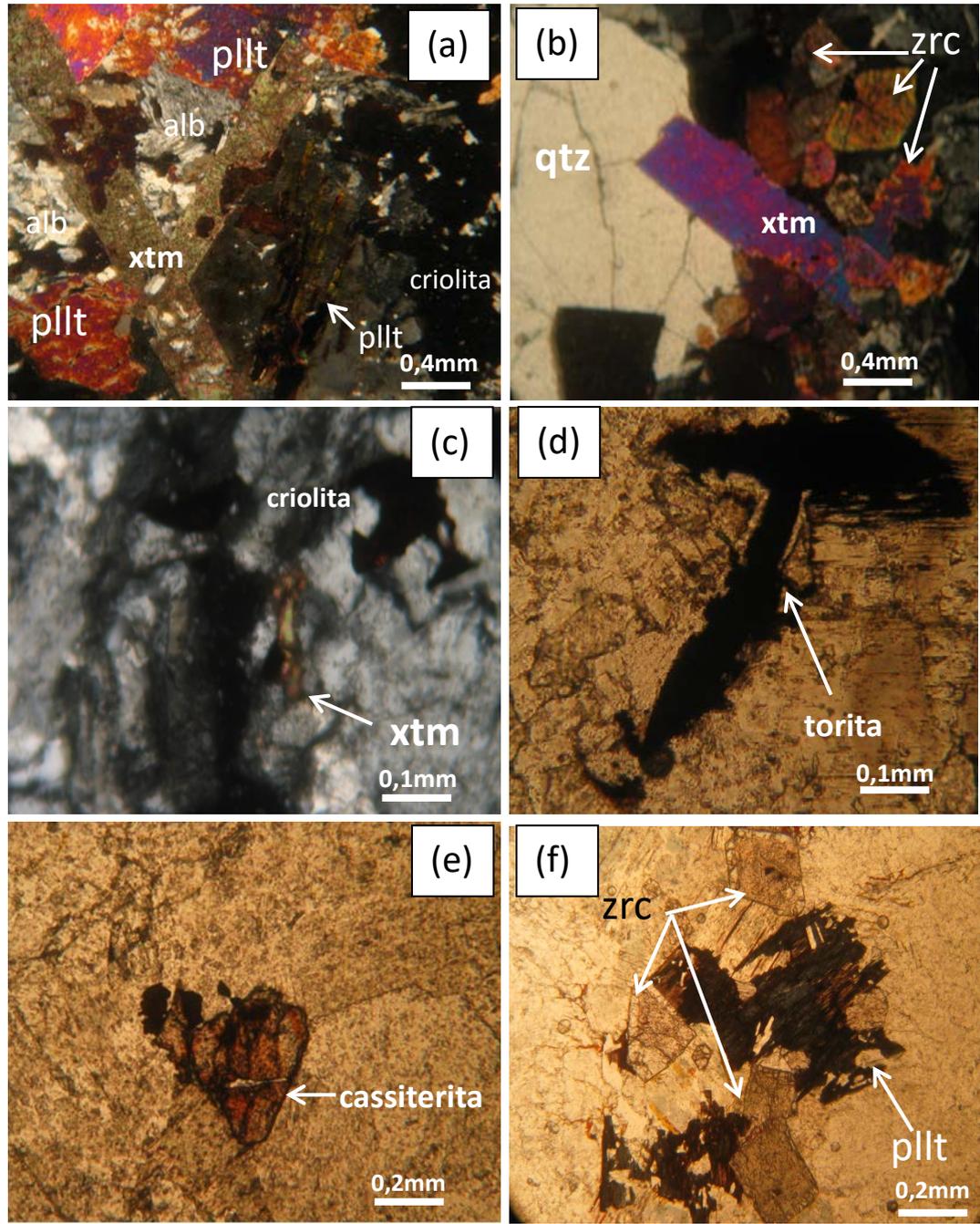


Figura 31. Pegmatitos do lote *premium*, ricos em xenotima, com seu hábito macroscópico característico: prismático, alongado e com cor marrom.

C1 e C2 – Lotes *premium*



C6 - Rejeito

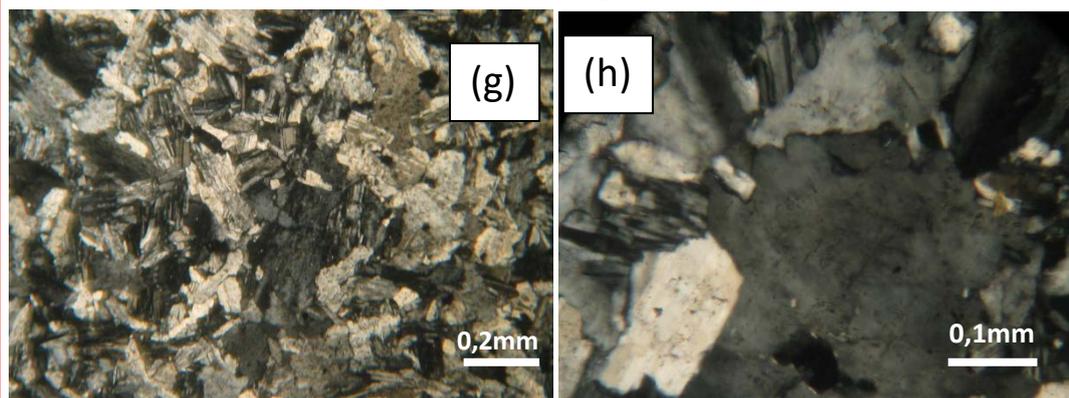


Figura 32. Descrição microscópica dos lotes *premium* e rejeito. (a) Fenocristais centimétricos de *xenotima* intercrescidos, em uma feição comum (b) *xenotima* na matriz, associada com zircões aglomerados, algo comum nas amostras analisadas. (c) com aumento de 20x, presença de *xenotima* na matriz, indicando presença não apenas como fenocristais; (d) *Torita* em Luz Natural, em aumento de 20x, liberando ferro para as clivagens das micas (seja *biotita* ou *polilitionita*). (e) *Cassiterita* em luz natural, com sua cor castanha típica. Ela encontra-se esparsa e localizada nas amostras. (f) *Polilitionita*, de ocorrência abundante, azul escuro, gradando à *biotita*, em tons de marrom. Associação com zircões. (g e h) Com aumento de 5x e 20x, respectivamente, as imagens demonstram a mineralogia com predominância (>90%) de *albita*. Localizadamente, há presença de *quartzo secundário* englobando minerais da matriz, assim como nos demais lotes. Também há *quartzo primário* (<5%) na matriz, além de *microclínio* (<5%).
 Legenda abreviações: *pllt* - *polilitionita*; *alb* - *albita*, *zrc* - *zircão*, *qtz* - *quartzo*, *xm* – *xenotima*.

Os lotes *premium* (C1 e C2) são caracterizados por rochas graníticas faneríticas médias e, predominantemente, por porções pegmatíticas. Em ambos os casos, é possível identificar a matriz *quartzo-feldspática* com *albita* predominando em relação ao *microclínio* que, por sua vez, predomina em relação ao *quartzo*. A *xenotima* também se apresenta como fenocristal (formado precocemente e com tamanho maior que a matriz) nas partes pegmatíticas e também na matriz do *albita-granito* padrão. Estes fenocristais ocorrem tanto como cristais isolados como formando aglomerados e/ou intercrescidos. As inclusões são comuns, seja de *feldspatos*, *criolita* ou de micas, assim como *pirocloro* e *torita*. *Polilitionita* é abundante, especialmente nos pegmatitos, e suas clivagens são comumente preenchidas, seja por óxidos ou por líquidos enriquecidos em flúor. *Zircão* ocorre, em determinadas amostras, com abundância acima de 1%. *Quartzo secundário* engloba a matriz.

O rejeito (C6) é caracterizado por um rocha composta em mais de 90% de *albita*, com granulometria equigranular média e orientação caótica dos grãos e presença localizada de *quartzo secundário* (7%) englobando minerais da matriz. *Microclínio* (3%) é raro.

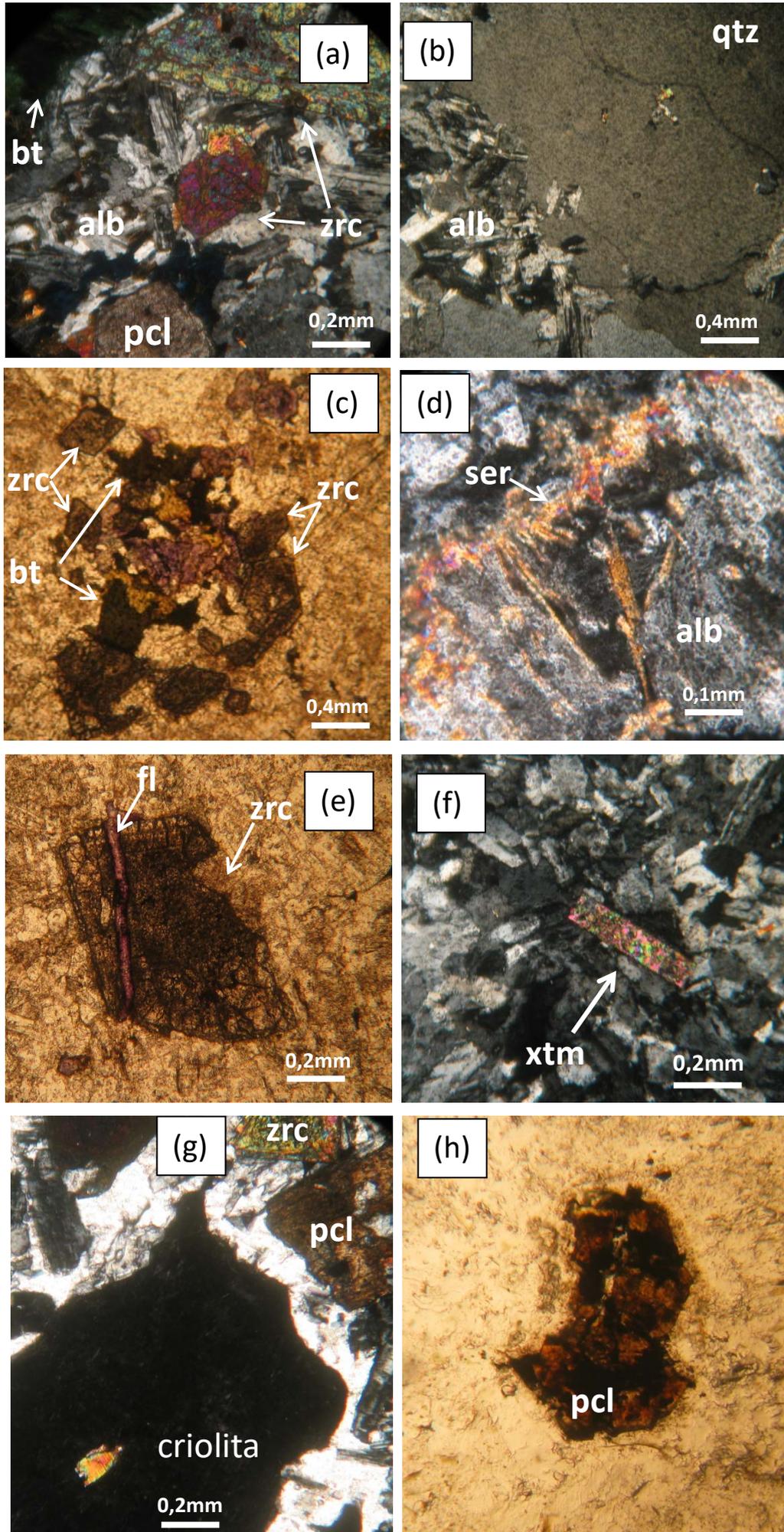


Figura 33. Descrição microscópica do lote intermediário. (a) Zircão, riebeckita, biotita e pirocloro, em matriz quartzo-feldspática, expressando associação mineralógica comum em Pitinga; (b) Quartzo tardio englobando minerais da matriz, comum em todos os lotes; (c) Fluocerita em Luz Natural em tons de roxo, produto de entrada secundária de fluidos enriquecidos em flúor, associada com biotita alterada, em tons mais escuros, e zircão, com seu hábito losangular característico. (d) Feldspatos alterados de forma generalizada para sericita, em virtude de percolação de fluido hidrotermal que alterou a rocha. (e) Líquido enriquecido em flúor penetrando em microfatura do zircão. É comum também percolando nas clivagens da polilitionita. (f) Presença pontual de xenotima no C5. (g) Criolita com feições de corrosão no contato com os minerais quartzo-feldspáticos da matriz, englobando biotita, em associação com pirocloro e zircão. (h) Pirocloro em processo de columbitização. Legenda Abreviações: pllt - polilitionita; alb - albita, zrc - zircão, qtz - quartzo, fl – fluorita, xtm – xenotima. pcl – pirocloro, ser – sericita, bt – biotita.

Os lotes intermediários (C3, C4 e C5) são caracterizados pelo albita granito já conhecido da mina Pitinga. Possui textura porfírica, composta por uma matriz de granulometria média, quartzo-feldspática composta por albita (30%), microclínio (25%) e quartzo(20%). Quartzo tardio engloba minerais da matriz. Fenocristais de feldspato, comumente alterados para argilas brancas e bom bordas indicando feições de corrosão, indicando evento hidrotermal, são comuns. Polilitionita, criolita, zircão, biotita e riebeckita são comuns. Pirocloro, xenotima, cassiterita, columbita, torita e magnetita também são encontradas. Entre os minerais secundários estão as argilas, clorita, óxidos de ferro, fluorita.

A feição de alteração gradacional da biotita para a polilitionita é comum. Criolita por vezes aparece pouco abundante e intersiticial; aparece também disseminada, abundante e com feições de corrosão no contato com os minerais da matriz. Zircão e pirocloro columbitizado são comuns. Cassiterita é esparsa e localizada. Riebeckita e biotita tem abundância variável, desde sem ocorrência até abundância de aproximadamente 5%. Fluorita ocorre dentro das micas alteradas, originada de fluidos que entraram preferencialmente nas clivagens da mica e a alteraram, precipitando a fluorita nesses planos de fraqueza.

8.4. Densidade física

A densidade física, obtida pelo método da picnometria a gás com, 22 das amostras escaneadas, obteve os valores médios descritos na Tabela 9. Na Figura 34, as densidades são descritas em um histograma onde é possível visualizar a decrescência da densidade física do lote C1 ao C6, comprovando a eficiência do aparelho em detectar o contraste de densidade das amostras.

Tabela 9. Densidade média dos lotes de calibração.

Média ρ (g/cm ³)	
C1	3,01
C2	2,82
C3	2,66
C4	2,50
C5	2,54

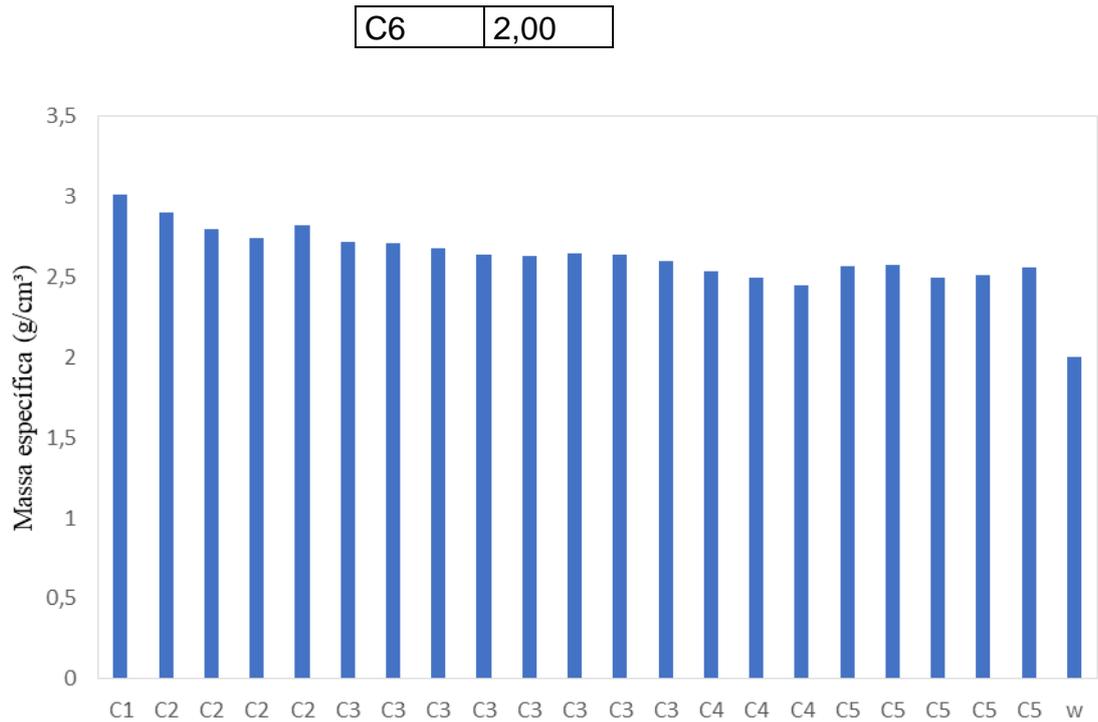


Figura 34. Densidade física de amostras selecionadas de cada lote de calibração.

Estes valores validam os valores de densidade relativa obtidas pelo *equipment sorting* MSX-400-VL-XR, da COMEX, respaldando seus resultados. Valida o agrupamento dos lotes C1 e C2 como um lote *premium*; dos lotes C3, C4 e C5 como um lote intermediário, pela sua proximidade de valores de densidade física; e o C6 como rejeito.

8.5. Recuperação metalúrgica

No contexto de aspectos relacionados à viabilidade econômica de uma jazida, a recuperação metalúrgica é um conceito fundamental; por isso, é importante salientar a proporção de massa recuperada, ou seja, pré-concentrada nos lotes premium.

Os lotes premium pré-concentraram 89% de ETR em 15% de massa. Essa informação é crucial para processos de beneficiamento posteriores à pré-concentração, na medida em que é reduzido sobremaneira a quantidade de material a ser tratado, com consequentes reduções de custo e aumento da viabilidade econômica.

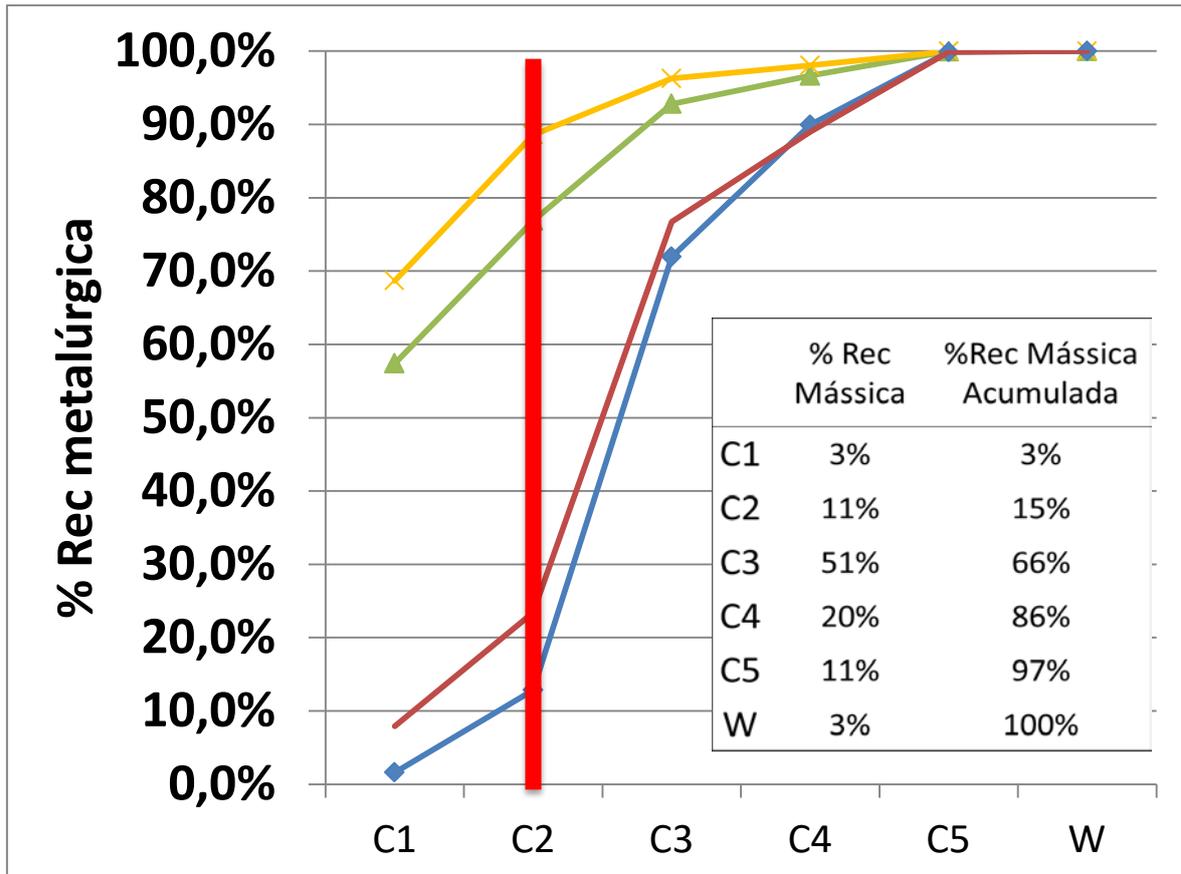


Figura 35. Recuperação Metalúrgica dos lotes de calibração. Observa-se que 89% do conteúdo de ETR concentra-se em 15% de massa.

Petter, 2015, ao analisar o risco econômico avaliar estratégias que podem mitigar riscos comuns aos projetos de ETR, coloca como duas das alternativas “priorizar minas em operação, que estejam trabalhando com lucro, aonde os ETRs seriam subprodutos” e “priorizar jazidas com ETR aonde são razoáveis os teores de elementos com maiores preços tais como Pd, Nd, Tb, Eu, Er, Gd, Dy, Sc.”. Ambos os casos são satisfeitos na mina Pitinga. O autor também sugere, a fim de mitigar o risco técnico, “iniciar com escala de laboratório, seguida por planta e fabrica piloto antes de aventurar-se em escala industrial.” Do primeiro caso tratou-se o presente trabalho.

9. CONCLUSÕES

O lote premium é caracterizado por rochas graníticas faneríticas médias e, predominantemente, por porções pegmatíticas. Apresenta fenocristais centimétricos de xenotima, comumente se intercrescidos. Xenotima também apresenta-se dispersa na matriz quartzo-feldspática. Presença abundante de polilitionita (5%) e zircão(até 2%). É comum quartzo secundário englobando os minerais da matriz.

O lote intermediário é constituído por um albita granito equigranular médio, com textura porfirítica composta por fenocristais de feldspato, com albita (30%), microclínio (25%) e quartzo(20%) na matriz. Quartzo tardio comumente engloba minerais da matriz. Polilitonita, criolita, zircão, biotita e riebeckita são comuns. Pirocloro, xenotima, cassiterita, columbita, torita e magnetita também são encontradas. Entre os minerais secundários estão as argilas, clorita, óxidos de ferro, fluorita. O rejeito é composta de uma rocha composta por 90% de albita, com granulometria equigranular média e orientação caótica dos grãos e presença localizada de quartzo secundário (7%) englobando minerais da matriz. Microclínio (3%) é raro.

O primeiro lote apresentou teor de ETRP de 107494ppm; o C2 apresentou teor médio de 3573,4 ppm de ETRP; C3 apresentou média de 1038 ppm dos mesmos elementos; C4 apresentou média de 355 ppm; C5 apresentou média de 622ppm, e C6 apresentou 34,17ppm. Quanto aos ETRL, o C1 apresentou 9024,3 ppm; o C2 apresentou média de 950,7 ppm, o C3, média de 149,3; o C4 apresentou média de 109,8 ppm; o C5, média de 146,472 ppm; por fim, o C6 apresentou teor de 7,1 ppm.

O *equipment sorting* MSX-400-VL-XR, da COMEX, é capaz de identificar partículas portadores de ETR, especialmente ETRP, visando uma pré-concentração em um fluxo de beneficiamento, reduzindo custos de alimentação de material na usina.

O *equipment sorting* MSX-400-VL-XR, da COMEX, é capaz de identificar partículas classificadas com rejeito, isentas de ETR e outros minerais de minério de interesse na mina Pitinga, podendo ser retirado de um fluxo de beneficiamento.

A pré-concentração dos demais minerais de minério da mina Pitinga através deste equipamento da COMEX precisa ser melhor estudada. Apenas Th, Nb e Ta tiveram uma pré-concentração a ser relevada, mas ainda com baixos contrastes com os outros lotes.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M., HASUI, Y., BRITO NEVES, B.B., FUCK, R.A. **Brazilian structural provinces: an introduction**. 1981. Earth-Science. Rev. 17, 1e29.

ALONSO, E.S. **Evaluating rare Earth elemento availability: A case with revolutionary demand from clean Technologies**. 2012. Cambridge: Environmental Science and technology – MIT.

ÅMLI, R. **Mineralogy and rare earth geochemistry of apatite and xenotime from the Glosereia granite pegmatite**. Froland, Southern Norway, 1975 *American Mineralogist*, v. 60, p. 607-620.

BASTOS NETO, A. C.; FERRON, J. M. T. M.; HOFF, R.; ROLIM, S. A.; MINUZZI, O. R. R.; UMANN, L. V.; PRADO, M. Estudos e projetos direcionados aos depósitos minerais e distritos mineiros: **Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia**. Porto Alegre, 2003. Subprojeto: Pitinga – Criolita. UFRGS, 30 p. (Relatório da Etapa de Integração de dados/Mapa Geológico Regional da Área de Pitinga – 1:100.000).

BASTOS NETO A.C., PEREIRA, V.P., LIMA, E.F.de, FERRON, J.M.T.M., , O.R.R., PRADO, M., RONCHI, L.H., FLORES, J.A.A., FRANTZ, J.C., PIRES, A.C., PIEROSAN, R., HOFF, R., BOTELHO, N.F., ROLIM, S.B.A., ROCHA, F.F.N., ULMANN, L. **A jazida de criolita da mina Pitinga (Amazonas)**. Brasília, 2005. In: Caracterização de Depósitos Minerais de Distritos Mineiros da Amazônia, Marini, J.O., Ramos, B.W.(eds) Departamento Nacional da Produção Mineral, p.461-532.

BASTOS NETO, A. C.; PEREIRA, V. P.; RONCHI, L. H.; LIMA, E. F.; FRANTZ. **The world-class Sn, Nb, Ta, F, (Y, RE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga Mining District, Amazonas State, Brazil**. 2009. *The Canadian Mineralogist*, v. 47, p.1329-1357.

BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P.; PIRES, A.C.; BARBANSON, L., CHAUVET, A., **Fluorine-rich xenotime from the nb-ta-sn madeira world-class deposit associated with the albite-enriched granite at pitinga, amazonia, Brazil**. 2013. *The Canadian Mineralogist* Vol. 50, pp. 000 (2012)DOI : 10.3749/canmin.50.6.000

BARÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. 1ª ed. Rio de Janeiro, 1994. CETEM/CNPq.

BAU, M.; DULSKI, P. **Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids**. 1995. *Contrib. Mineral Petrol.*, v. 119, p. 213-223.

BETTENCOURT, J.S.; JULIANI, C.; XAVIER, R.P.; MONTEIRO, L.V.S.; BASTOS NETO, A.C.; KLEIN, E.L.; ASSIS, R.R.; LEITE JR.,W.B.; MORETO, C.P.N.; FERNANDES, C.M.C.; PEREIRA, V.P. **Metallogenic systems associated with granitoid magmatism in the Amazonian Craton: An overview of the present level of understanding and exploration significance**. 2015. *Journal of South American Earth Sciences* 68 (2016) 22e49.

CASILLAS, R.; NAGY, G.; PANTO, G; BRANDLE, J.; FORIZS, I. **Ocurrence of Th, U, Y, Zr and REE- bearing accessory minerals in late Variscan granitic rocks**

from the **Sierra de Guadarrama (Pain)**. 1995. *European Journal of Mineralogy*, v.7: 989-1006.

COMMISSION ON NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY. 1960. *J. Am. Chem. Soc.*, 82. 5523

COSTI, H. T. **Petrologia de granitos alcalinos com alto teor de flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albita-Granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil**. Belém, 2000. 345p. Tese (Doutorado) – Curso de Pós graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará

COSTI H.T.; DALL'AGNOL R.; MOURA C.A.V. **Geology and Pb-Pb geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks of the Pitinga Province, northern Brazil**. 2000. *International Geology Reviews*, 42:832-849.

DEMARTIN, F.; PILATI, T.; DIELLA, V. **The chemical composition of xenotime from fissures and pegmatites in Alps**. *Canadian Mineralogist*. 1991. v. 29, p. 69-75.

CPRM. **Programa Integração, Atualização e Difusão de Dados da Geologia do Brasil: Subprograma Mapas Geológicos Estaduais**. 2006. In: Reis, N.J., Almeida, M.E., Ferreira, A.L., Riker, S.L. (Eds.), *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas*. CPRM/CIAMA, Manaus. Esc. 1:1.000.000. Texto Explicativo, 144 p.

ESTADÃO. **OMC decide contra a China em caso sobre terras raras**. São Paulo, 26 mar 2014 Disponível em <<http://internacional.estadao.com.br/noticias/geral,omc-decide-contr-a-china-em-caso-sobre-terras-raras,1145379>> Acesso em: 14 out. 2017.

FERRON, J.M.T.M. et al. **Reconhecimento de uma megaestrutura no distrito mineiro de Pitinga-AM: dados preliminares a partir da aplicação de técnicas de processamento digital de imagens LANDSAT ETM**. 2002 In: *Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados*, 2. Boletim de Resumos. Belém. Universidade Federal do Pará. Núcleo PRONEX do Centro de Geociências. V. 1, p.14.

FERRON, J.M.T.M. **Geologia Regional, geoquímica e geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas paleoproterozóicas da província Pitinga, cráton Amazônico**. Porto Alegre, 2006. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FORMOSO, M. L. L. ; Pereira, V. P. ; MENEGOTTO, E. ; NARDI L.V.S. ; BASTOS NETO, A.C.; CUNHA, M. C. L. **Os elementos terras raras e sua importância para o setor mineral do Brasil**. In: Melfi, A.J.; Misi, A.; Campos, D.A.; Cordani, U.G.. (Org.). *Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios*. 1ed.Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016, v. , p. 68-83.

FÖRSTER, H. J.; RHEDE, D. **Composition of monazite and xenotime from the Fichtelgebirge granites-An electron microprobe study**. 1995. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte Zum. European Journal of Mineralogy*, v. 7, p. 68.

FUCK, R.A. et al. **As faixas de dobramentos marginais do Cráton do São Francisco: síntese do conhecimento**. Salvador, 1993. In: DOMINGUEZ, J.M.L. & MISI, A. (eds). *O Cráton do São Francisco*. Pgs 161-186.

GARCIA, M.D.M. **O projeto ETR da mina Pitinga**. 2013. Apresentação no Ministério da Ciência e Tecnologia. Brasília.

GAZETA DO POVO. **Fundamentais à alta tecnologia, terras raras viram índice de poder**. 07 abr 2012. Disponível em 30/05/2017 em <<http://www.gazetadopovo.com.br/mundo/fundamentais-a-alta-tecnologia-terras-raras-viram-indice-de-poder-289rncmij5k59i8k8rdfgqafi>>. Acesso em 30 jul. 2017.

GOSSETT, S. **“Smart Bomb”: Technology Moving to China**. 2003. <<http://www.wnd.com/2003/08/20234/>> Acesso em 11 jul. 2018.

GRAMACCIOLI, C.M.; DIELLA, V.; DEMARTIN, F. **The role of floride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals**. 1999. *European Journal Mineral*, v.11, p. 983-992.

HARTMANN L.A.; DELGADO IM. **Cratons and orogenic belts of the Brazilian Shield and their contained gold deposits**. 2001. *Mineralium Deposita* v.36, p. 207-217.

KENNEDY, J.C. **Rare earth production, regulatory usa/international constraints and chinese dominance: the economic viability is bounded by geochemistry and value chain integration**. 2016. In: Chapter 3 of *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*. Pages 37-55. Elsevier Inc.

KINGSNORTH, D. J. **Strategische Rohstoffe Risikovorsorge**. 2012. Freiberg, 19th/20th April.

KOSITCIN, N.; MCNAUGHTON, N. J.; GRIFFIN, B. J.; FLETCHER, I.; GROVES, D. I.; RASMUSSEN, B. **Textural and geochemical discrimination between xenotime of diferente origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa**. *Geochem. Cosmochem*. 2013. *Acta*, v. 67, n. 4, p. 709-731, 2003.

KYNICKY, J.; SMITH, M. P.; XU, C. **Diversity of Rare Earth Deposits: The key example of China**. 2012. *Elements*, v. 8, p. 361-367.

LENHARO, S. L. R. **Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil**. São Paulo, 1998. 290p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação, Universidade de São Paulo.

LOUREIRO, F. E. L. **Terras-Raras: Tipos de Depósitos, Recursos Identificados e Alvos Prospectivos no Brasil**. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE TERRAS RARAS, 1º, 2011, Rio de Janeiro. Bases para o desenvolvimento de Terras raras no Brasil. Rio de Janeiro: CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2011, 33 p.

NARDI, L.V.S. ; FORMOSO, M. L.L. ; JARVIS, K. ; OLIVEIRA, L. ; BASTOS NETO, A. C. ; FONTANA, E. **REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-Rare Metal - Cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil**. Journal of South American Earth Sciences , p. 994, 2011.

NEUBERT, K.; WOTRUBA, H. **Investigations on the Detectability of Rare-Earth Minerals Using Dual-Energy X-ray Transmission Sorting**. Março de 2017. Journal of Sustainable Metallurgy. 3 v. Issue 1. pp 3–12.

NEUMAN, R. **Caracterização química e tecnológica de minérios de elementos terras raras**. CETEM. Coordenação de Análises Mineraias: Setor de Caracterização Tecnológica. RRP0xxx0013-01 – Relatório Técnico parcial elaborado para a Mineração Taboca SA., revisão 01. Reiner Neumann, Geólogo, D.Sc. Novembro/2013.

MANDETTA, P.; VEIGA Jr. J.P., OLIVEIRA, J.R. **Reconhecimento geológico ao longo do rio Pitinga, afluente do rio Uatumã**. Manaus, 1974. CPRM, p.31.

MASAU, M.; ČERNÝ, P; CHAPMAN, R. **Dysprosian xenotime-(Y) from the Annie Claim #3 granitic pegmatite, southeastern Manitoba, Canada: evidence of the tetrad effect?**. 2000. The Canadian Mineralogist, v. 38, p. 899-905.

MILLER, C. F. et al. **Source region of a granite batholith: evidence from lower crustal xenoliths and inherited accessory minerals**. Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 1992. Earth Sciences, v. 83, p. 49–62.

MINERAÇÃO TABOCA. **Mina de Pitinga de Sn, Nb-Ta e o Depósito de Terras Raras**. 2013. Apresentação de Slides, Technology Metals Research, Pitinga.

MINERALOGY DATABASE. **Xenotime-(Y) Mineral Data**. Disponível em <[http://webmineral.com/data/Xenotime-\(Y\).shtml#.WgizeGhSyUk](http://webmineral.com/data/Xenotime-(Y).shtml#.WgizeGhSyUk)> Acesso em 12 nov. 2017.

MINUZZI O.R.R. **Estudo de inclusões fluidas no depósito criolítico maciço do granito Madeira na mina Pitinga, Amazonas, Brasil: resultados preliminares**. Belém 2001 In: VII Simpósio de Geologia da Amazônia. Boletim de Resumos, 2001.

MINUZZI, O.R.R., BASTOS NETO, A.C., PEREIRA, V.P. & FLORES, J.A.A. **O depósito criolítico maciço e o minério disseminado de criolita da mina Pitinga**. Revista Brasileira de Geociências, 36: 104-123, 2006..

MOURA, M. J., FIGUEIREDO M.M. **Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus***. Coimbra, 2002.

NI, Y.; HUGUES, J. M.; MARIANO, A. N. Crystal chemistry of monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, v. 80, p. 21-26, 1995.

PALUDO, C. M. **Caracterização dos minerais de ETR e Y nos pegmatitos do albita granito Medeira (Pitinga, AM)**. 2015. Monografia de conclusão do Curso de Geologia. UFRGS, Instituto de Geociências. Impresso em mídia eletrônica, 74 p. 2015.

PETTER, R.A. **A técnica de análise de risco econômico aplicada a diferentes cenários de investimentos**. 2015. Dissertação para obtenção de título de Mestre em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, UFRGS.

PETERSEN, O.V.; GAULT, R.A. **Xenotime from the Narssârssuk pegmatite, south Greenland**. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, v. 6, p. 259–264, 1993.

PIRES A.C.; BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P.; BOTELHO, N.F.; MINUZZI, O.R.R. **Gagarinita-(Y) com polimorfo de fluocerita: provável caso de formação de um novo mineral por exsolução de ETRL a partir de fluoreto de ETRP (Mina de Pitinga – AM)**. 2006. *Revista Brasileira de Geociências*, 36, n. 1, p. 155-164.

PIRES, A.C. 2010. **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**. Porto Alegre, 199p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

POINTER, C. M.; ASHWORTH, J.R., AND IXER, R.A. **The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria 1. Geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite**. *Mineralogy and Petrology*, v. 38, p. 245–262, 1988.

PRETZ, T.; WOTRUBA, H. **Sensor Technologies: impulses for the Raw Materials Industry**. 2014. Aachen, RWTH. Capítulo 4, p 47-199. NIENHAUS, K. In: BERWANGER, M. e GAASTRA, M. **Technical and physical principles of sensor technologies applied in the raw materials industry**.

REZENDE, M. R. **Minerais de terras raras: estratégicos para o futuro do País**. Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em <<https://www.abc.org.br/IMG/pdf/doc-4936.pdf>> Acesso em 15 nov. 2017, 16:45:00.

RONCHI, F.C., Althoff, F.J., Bastos Neto, A.C. & Dill, H. 2017. **Structural control of the Pitinga Pegmatite Group associated to the Madeira granite (Pitinga Mine, Amazon, Brazil)**. Revista Pesquisas em Geociências, submetido em dezembro 2017.

ROSA, J.W.C., FUCK, R.A. **Geophysical structures and tectonic evolution of the southern Guyana shield, Brazil**. 2014. J. South Am. Earth Sci. 52, 57e71.

SANTOS, J.O.S. et al. **Um novo entendimento das províncias do Craton Amazônico baseado na integração de mapeamento de campo e geocronologia U-Pb e Sm-Nd**. 2000. Gondwana Research, v.3, n.4, p. 453-488.

STOLNIK, D. **Caracterização da xenotima da fácies pegmatítica do albita granito de núcleo, Pitinga(AM)**. 2015. Monografia de conclusão do Curso de Geologia.UFRGS, Instituto de Geociências. Impresso em mídia eletrônica, 66 p. 2015.

TAIT, K.T., Barkley, M.C., Thompson, R.M., Origlieri, M.J., Evans, S.H., Prewitt, C.T. & Yang, H. 2011. **Bobdownsite, a new mineral species from Big Fish River, Yukon, Canada, and its structural relationship with whitlockite-type compounds**. The Canadian Mineralogist, 49(4): 1065-1078.

TEIXEIRA, J. T. COSTI, H.T., MINUZZI, O.R.R., SOARES, E.A.A **Depósitos Primários de Criolita, Cassiterita, Xenotima e Columbita em Apogranito - Mina de Pitinga (AM)**. 1992 In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37. 1992. São Paulo, Anais. São Paulo: SBG, 1992. p. 212-213 Thorpe et al. (1990).

TKACIK Jr. Magnequench: CFIUS and China's Thirst for U.S. Defense Technology 2008. The Heritage Foundation. <http://www.heritage.org/research/reports/2008/05/magnequench-cfius-and-chinas-thirst-for-usdefense-technology>. Acesso em 11 jul. 2018, 18:55:00.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**. 2014 <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2014/mcs2014.pdf>> Acesso em 12 nov. 2017, 18:00:00.

UNESP, **Banco de Dados**. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/magmaticos/granito.html>> Acesso em 12 nov. 2017, 17:30:30.

VEIGA, Jr. J.P. et al. **Projeto Sulfetos Uatumã, Manaus, DNPM/CPRM, Relatório Final, 7**. 1979.

VERAS, M., BORN, C.R., YOUNG, A.S., CASTAMAN, M.S. PETER, C.O., BASTOS NETO, A.C., SAMPAIO, C.H., SZEWCZUCK, A. **DETECTION OF RARE EARTH ORES BY SENSOR-BASED SORTING TECHNOLOGY-SBS**. Minerals Engineering Journal. 2018. Artigo submetido.

WARD, C. D.; MCARTHUR, J. M.; WALSH, J. N. **Rare earth element behavior during evolution and alteration of the Dartmoor granite, SW England.** 1992. *Journal of Petrology*, v. 33, p. 785-815.

WARK, D. A.; MILLER, C. F. **Accessory mineral behavior during differentiation of a granite suite: monazite, xenotime and zircon in the Sweetwater Wash pluton, southeastern California, U.S.A.** 1993. *Chemical Geology*, v. 110, p. 49-67.

WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology.** 1997. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 301 pp.

Murphy B. **Underground preconcentration by ore sorting and coarse gravity separation. Perth-Western Australia.** 2012 in: Narrow vein mining conference. p.1-8. March 26-27.

USGS. **U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015.** Disponível em https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/mcs-2015-raree.pdf em 25 de junho de 2018.3