

MINERAIS PESADOS DE AREIAS DE PRAIAS DA COSTA SUDESTE DO BRASIL: UM ESTUDO MINERALÓGICO

E. Kerpe¹, P.R.G. Brandão²

1 Serviço de Tecnologia Mineral, CDTN, CNEN, MG
Campus UFMG, Pampulha. CEP 30123-970 - Belo Horizonte-MG
E-mail: eko@cdtn.br

2 - Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais,
Belo Horizonte-MG
E-mail: pbrandao@demin.ufmg.br

RESUMO

Diversas técnicas instrumentais, em conjunto com processos de concentração, foram utilizadas para a caracterização detalhada de um pré-concentrado de minerais densos, a partir de areias de praia, que ocorrem no norte do Estado do Rio de Janeiro. As frações granulométricas dominantes foram: -0,297mm (1,76%), +0,210mm (13,5%), +0,149mm (58,2%) e +0,105mm (19,0%). A composição mineralógica global por análise modal com apoio dos demais métodos foi: ilmenita (54,9%), zircão (23,9%), goethita (9,6%), rutilo (2,4%), monazita (2,2%), quartzo (2,3%), e outros (2,3%). Os resultados obtidos mostraram que os principais minerais de interesse econômico são a ilmenita e o rutilo (óxidos de titânio), a monazita (fosfato de terras-raras) e o zircão (silicato de zircônio). Foram determinadas as faixas de comportamento magnético (via separador Frantz), nas quais podem ser melhor concentrados esses minerais: 0,5A (ilmenita), 0,75A (monazita) e na faixa não magnética de 1,5A (zircão e rutilo). Por último, apresentam-se aspectos mineralógicos e microestruturais que podem influenciar a qualidade final dos concentrados, por fornecerem informações relevantes ao processamento deste minério.

PALAVRAS-CHAVES: minerais densos, areia de praia, ilmenita, zircão, monazita, caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Os concentrados minerais têm sua qualidade final influenciada diretamente pela química mineral, feições microestruturais, texturais e morfológicas, grau de alteração e grau de liberação. Considerando que este conjunto de fatores, pode desvalorizar ou agregar maior valor de comercialização aos concentrados finais e, também, esclarecer problemas no processamento mineral, torna-se imprescindível uma pesquisa detalhada com enfoque nas características mineralógicas. Esta proposta orientou o desenvolvimento deste trabalho que teve por objetivo incrementar o conhecimento dos principais minerais densos de interesse econômico, presentes em um pré-concentrado, obtido a partir de areias de praia, as quais ocorrem no norte do Estado do Rio de Janeiro, especificamente no local denominado Buena. No Brasil existem, em operação, apenas duas jazidas de minerais pesados: Buena e Mataraca, Paraíba (INB, 2005).

Para levantar dados analíticos significativos, realizaram-se investigações detalhadas, aplicando-se técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microanálises, complementadas por espectrometria de raios-X por excitação de raios gama, espectrometria de fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X.

2. METODOLOGIA

Uma amostra do pré-concentrado de minerais densos, coletada após o primeiro estágio do tratamento físico, foi reduzida em sucessivas etapas de homogeneização e quarteamo para produzir uma amostra reserva, uma amostra "cabeça" e várias amostras para estudo codificadas como BKEST. Com a deslamagem a úmido, foi descartado todo material abaixo de -0,053mm e encaminhado o restante para o peneiramento suspenso, utilizando a seqüência de peneiras: 0,297mm; 0,210mm; 0,149mm; 0,105mm; 0,074mm; 0,053mm.

Em cada uma das frações granulométricas, com percentagens maiores, empregou-se a separação densitária, com bromoformio, para concentrar melhor os minerais densos e eliminar os leves ainda existentes. Após retirar a magnetita, com um ímã manual, aplicaram-se ensaios no separador magnético isodinâmico Frantz nas intensidades: 0,5A; 0,75A, além da subfração não magnética na intensidade 1,5A. Aliquotas coletadas em diversas etapas dos métodos físicos foram encaminhadas para confecção de lâminas delgadas polidas e seções polidas, análises instrumentais, microscopia ótica e microanálises. As lâminas delgadas polidas e seções polidas foram confeccionadas apenas nas frações granulométricas dominantes (+0,210mm; +0,149mm; +0,105mm). Estes valores para susceptibilidades magnéticas, assim como a rotina analítica adotada nos diversos procedimentos, apresentados neste trabalho, encontram-se na literatura clássica (Hutchinson, 1974) (Jones, 1987).

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) auxiliou na investigação do espectro geral dos elementos. Para pesquisar os elementos radioativos e os óxidos de terras-raras utilizou-se a espectrometria de energia de raios-X com excitação por raios gama (EEX). Na detecção das fases minerais recorreu-se à difratometria de raios-X (DRX).

A microscopia ótica (MO) estudou, sob luz polarizada transmitida e refletida, feições texturais intragranulares, presença de inclusões e grau de alteração dos minerais densos, os quais foram selecionados segundo critérios quantitativos, como a maior percentagem de massa significativa e/ou critérios qualitativos como a presença dominante de minerais densos relevantes para o estudo do pré-concentrado. Observações ao estereomicroscópio permitiram identificar aspectos morfológicos dos minerais densos principais, tais como: cor, forma, grau de arredondamento, rugosidade; auxiliaram, também, a individualizar, por catação manual, grãos mais adequados para as microanálises.

Pesquisas com uma microsonda eletrônica (MSE) equipada com espectrômetros por dispersão de comprimento de onda (WDS) e um microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo acoplado um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS) forneceram dados de microanálises químicas pontuais, semiquantitativas e quantitativas. Esses equipamentos também produziram um registro eletronicográfico preciso de intercrescimentos complexos (ilmenita e hematita), de zoneamentos composicionais (zircão), de processos de alteração da ilmenita e do rutilo (leucóxênio), além do aspecto geral das superfícies dos grãos de ilmenita, rutilo, zircão e monazita.

3. RESULTADOS ANALÍTICOS

Na deslamagem prévia da amostra de estudo, avaliou-se que os finos, eliminados do pré-concentrado em 0,053mm, constituem apenas 0,03% em peso. O peneiramento revelou que a distribuição granulométrica (tabela I) abrange um intervalo de +0,297mm até +0,053mm, embora as concentrações dominantes (90,70%) ocorram nas frações - 0,297mm (1,76%), +0,210mm (13,55%), +0,149mm (58,17%) e +0,105mm (18,98%).

Tabela I - Distribuição da granulometria

granulometria (mm)	classificação	massa inicial (gramas)	retida (%)	acumulada (%)	acumulada passante (%)
+0,297	areia média	7,00	1,76	1,76	98,24
-0,297 +0,210	areia fina	53,76	13,55	15,31	84,46
-0,210 +0,149	areia fina	230,87	58,17	73,48	26,52
-0,149 +0,105	areia muito fina	75,32	18,98	92,46	7,54
-0,105 +0,074	areia muito fina	26,80	6,75	99,21	0,79
-0,074 +0,053	silte grosso	3,00	0,76	99,97	0,03
-0,053	silte grosso	0,12	0,03	100,00	0,00
BKEST		396,87	100,00	-	-

Em seguida, após as separações densitárias, foram determinadas percentagens expressivas de minerais densos em +0,210mm (99,0%), +0,149mm (96,1%) e +0,105mm (93,9%); os minerais leves representam menos que 6% em todas as frações. Ensaios no separador magnético isodinâmico Frantz determinaram que os principais minerais de interesse econômico podem ser melhor concentrados em certas faixas de susceptibilidades magnéticas: ilmenita (71,9%) e alguma goethita (26,9%) em 0,5A; monazita (87,3%) em 0,75A; a porção não magnética em 1,5A apresentou quantidades significativas de zircão (58,4%) e rutilo (28,8%).

As análises químicas das frações granulométricas e subfrações magnéticas por EEX e FRX (tabelas II, III e IV) mostraram em 0,75A (+0,105mm) maior concentração de ThO_2 (4,9%), U_3O_8 (0,2%), Y_2O_3 (0,7%), La_2O_3 (10,1%), Ce_2O_3 (22,9%), Pr_6O_{11} (2,4%), e Nd_2O_3 (8,7%). Os valores médios mais elevados de TiO_2 (53,6%) encontram-se presentes em 0,5A (+0,210mm, +0,149mm, +0,105mm) embora também seja considerável na subfração não magnética de 1,5A (+0,149mm) onde também se destacam ZrO_2 (48,2%) e SiO_2 (23,5%).

Tabela II - Análises químicas das frações granulométricas

granulometria (mm)	+0,210	+0,149	+0,105	BKEST	granulometria (mm)	+0,210	+0,149	+0,105	BKEST
massa (%)	13,55	58,17	18,98	100,00	massa (%)	13,55	58,17	18,98	100,00
óxidos (%)					óxidos (%)				
ThO_2	0,064	0,085	0,180	0,073	TiO_2	45,00	46,00	39,70	45,00
U_3O_8	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	Fe_2O_3	26,00	24,00	20,00	22,50
Y_2O_3	0,041	0,055	0,130	0,054	ZrO_2	14,10	14,60	20,50	14,40
La_2O_3	0,099	0,150	0,340	0,130	SiO_2	6,60	10,50	15,60	11,40
Ce_2O_3	0,220	0,330	0,770	0,290	Al_2O_3	4,80	3,00	1,60	3,00
Pr_6O_{11}	0,026	0,037	0,090	0,033	MgO	2,40	1,10	0,40	1,20
Nd_2O_3	0,086	0,130	0,300	0,111	MnO	0,70	0,60	0,50	0,60
Sm_2O_3	0,017	0,022	0,046	0,019	CaO	0,10	0,15	0,17	0,16
Eu_2O_3	<0,002	0,003	<0,002	0,003	P_2O_5	0,05	0,06	0,09	0,07
Gd_2O_3	0,016	0,017	0,270	0,015					
Tb_4O_7	0,009	0,008	0,007	<0,003					
Dy_2O_3	0,022	0,026	0,023	0,018					
Nb_2O_5	0,090	0,090	0,085	0,097					
Técnica: EEX; limite de detecção de U_3O_8 = 0,01%					Técnica: FRX.				

Tabela III - Análises químicas das subfrações magnéticas

subfrações magnéticas (ampères)	0,50 A			0,75 A		
granulometria (mm)	+0,210	+0,149	+0,105	+0,210	+0,149	+0,105
minerais	I, H	I, P, H	I, P, H	M	M	M
óxidos (%)						
ThO ₂	0,007	0,018	0,019	0,048	3,570	4,990
U ₃ O ₈	n d	n d	n d	n d	0,180	0,250
Y ₂ O ₃	0,090	0,037	0,090	0,004	0,540	0,700
La ₂ O ₃	0,007	0,006	0,006	0,014	6,990	10,110
Ce ₂ O ₃	0,015	0,012	0,014	0,052	15,910	22,920
Pr ₆ O ₁₁	0,002	n d	n d	0,005	1,680	2,470
Nd ₂ O ₃	0,008	0,005	0,007	0,022	5,960	8,720
Sm ₂ O ₃	n d	n d	n d	n d	0,890	1,310
Eu ₂ O ₃	n d	n d	n d	n d	0,029	0,040
Gd ₂ O ₃	0,004	n d	0,004	n d	0,540	0,800
Tb ₄ O ₇	n d	n d	n d	n d	0,060	0,096
Dy ₂ O ₃	0,02	0,01	0,02	n d	0,180	0,290
Minerais predominantes (DRX): I=ilmenita; H=hematita; P=pseudorutilo; R=rutilo; M=monazita; Z=zircão.						
Técnica: EEX; limites de detecção: ThO ₂ , U ₃ O ₈ = 0,005%; Y ₂ O ₃ = 0,002%; La ₂ O ₃ até Nd ₂ O ₃ = 0,001%; Sm ₂ O ₃ até Dy ₂ O ₃ = 0,004%; n d = elemento não detectado.						

Tabela IV - Análises químicas das subfrações magnéticas

subfrações magnéticas (ampères)	0,50 A			0,75 A			1,50A (não magnética)		
granulometria (mm)	+0,210	+0,149	+0,105	+0,210	+0,149	+0,105	+0,210	+0,149	+0,105
minerais	I, H	I, P, H	I, P, H	M	M	M	Z, R	Z, R	Z, R
óxidos (%)									
TiO ₂	54,20	52,70	54,00	n a	11,00	5,00	16,00	18,50	14,50
Fe ₂ O ₃	39,60	42,30	41,00	n a	10,50	5,00	0,50	0,40	0,30
ZrO ₂	0,97	0,32	0,39	n a	4,51	3,60	42,73	47,42	54,39
SiO ₂	1,00	1,40	1,40	n a	7,00	3,00	19,40	24,00	27,00
Al ₂ O ₃	1,20	1,60	1,60	n a	4,80	1,50	10,00	9,50	3,40
MnO	1,10	1,00	0,97	n a	0,24	0,14	0,12	0,35	0,33
CaO	0,22	0,22	0,23	n a	0,33	0,27	0,03	0,05	0,05
P ₂ O ₅	0,12	0,13	0,16	n a	15,25	22,00	0,02	0,05	0,04
Nb ₂ O ₅	0,16	0,15	0,15	n a	n d	n d	n d	n d	n d
Minerais predominantes (DRX): I=ilmenita; H=hematita; P=pseudorutilo; R=rutilo; M=monazita; Z=zircão.									
Técnica: FRX; limites de detecção: Nb ₂ O ₅ = 0,1%; n a = massa insuficiente não analisada; n d = elemento não detectado.									

A composição mineralógica global (tabela V) obtida por análise modal (MO), com apoio dos demais métodos, constitui-se por: ilmenita (52,9%), zircão (23,9%), goethita (9,6%), rutilo (2,4%), monazita (2,2%), leucoxênio (2,0%) quartzo (2,3%), outros (2,3%). O leucoxênio não é realmente um mineral, mas um produto de alteração da ilmenita, constituído por rutilo muito fino e às vezes anatásio (Klein e Hurlbut Jr., 1999). Os minerais pseudorutilo - Fe₂Ti₃O₉ (Mandarin, 1999) e hematita, minoritários em relação à ilmenita, foram incluídos na totalização deste mineral dominante.

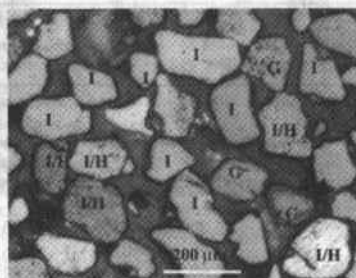
Tabela V - Composição mineralógica global

granulometria (mm)	-0,297	+0,210	+0,149	+0,105	+0,074	+0,053	Total calculado
massa (%)	1,76	13,55	58,17	18,98	6,75	0,76	100,00
minerais (%)							
ilmenita *	n a	3,76	39,74	11,37	n a	n a	54,87
zircão	0,26	2,48	12,34	5,52	2,89	0,41	23,90
goethita	n a	5,64	2,75	1,18	n a	n a	9,57
rutilo	0,04	0,34	1,44	0,44	0,14	0,01	2,41
monazita	0,03	0,25	1,36	0,32	0,28	0,00	2,24
quartzo	0,03	0,10	1,09	0,91	0,17	0,02	2,32
outros	0,15	0,37	1,48	0,13	0,14	0,00	2,27
total	0,51	12,94	60,20	19,87	3,62	0,44	97,58

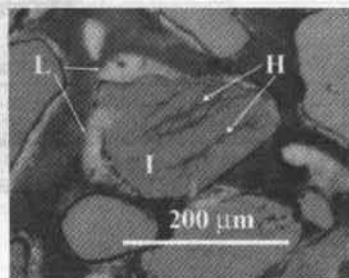
Técnica: MO; * ilmenita + hematita; n a = massa insuficiente, não analisada.

O estudo mineralógico, realizado sob luz polarizada transmitida e refletida (MOLR), com apoio da literatura (Anthony et alii, 2000; Zussman, 1967), possibilitou identificar os minerais densos principais. As feições texturais intragranulares mais marcantes são descritas a seguir.

As imagens fotomicrográficas registraram, detalhes de textura dos intercrescimentos complexos da ilmenita (óxido de titânio e ferro), mineral predominante, que geralmente mostra capas de alteração para leucoxênio (figura 1a) (figura 1b). O zircão (silicato de zircônio) incolor exibe nítido zoneamento em alguns grãos (figura 1c) e pode apresentar inclusões muito pequenas de magnetita (figura 1d), escassa pirrotita, calcopirita e bornita.



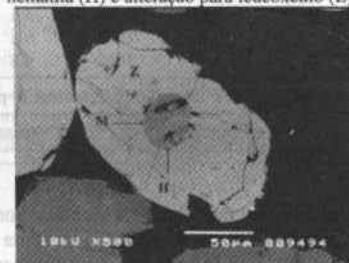
a) fotomicrografia (MOLR) da ilmenita (I) predominante e intercrescimento com hematita (I/H) e goethita (G).



b) fotomicrografia (MOLR) destacando intercrescimento de ilmenita (I) com hematita (H) e alteração para leucoxênio (L).



c) electronmicrografia de zircão prismático apresentando um nítido zoneamento (MEV, IER).



d) electronmicrografia de zircão (Z) arredondado com inclusão de magnetita (M) hematitizada (H) (MEV, IER).

Figura 1 – Detalhes intragranulares dos minerais densos principais.

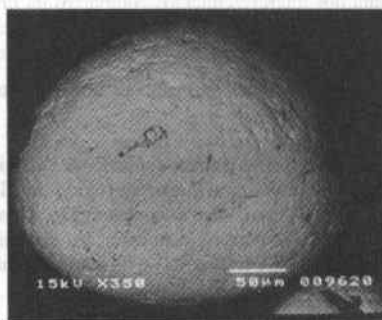
As eletronicografias, em imagens obtidas por elétrons retroespalhados (IER) ou secundários (IES), puderam destacar os aspectos morfológicos e a superfície dos grãos. Ressalta-se que a ilmenita, geralmente, mostra grãos angulosos e heterogêneos (figura 2a). Dois tipos de zircão foram observados: um prismático, muito brilhante e outro em grãos subarredondados, turvos e embaçados (figura 2b). A monazita (fosfato de terras-raras) apresenta-se bem arredondada, turva, cor amarelo claro e exibe marcas na superfície dos seus grãos que denunciam baixa resistência ao mecanismo de abrasão das ondas (figura 2c). Rutilo (óxido de titânio), comumente com formas semi-arredondadas (figura 2d) exibe, sob estereomicroscópio, típica coloração vermelho sangue que, sob luz polarizada refletida, varia de âmbar a marrom avermelhado, apresentando alguma titanita associada nas bordas das particulas.



a) eletronicografia de grão detritico anguloso de ilmenita (MEV, IES).



b) eletronicografia de grãos detriticos arredondados e angulosos de zircão (MEV, elétrons IES).



c) eletronicografia de grão detritico muito arredondado de monazita (MEV, IES).



d) eletronicografia de grão detritico semi-arredondado de rutilo (MEV, IES).

Figura 2 - Aspectos morfológicos dos minerais densos principais.

As microanálises (tabela VI), enfocando grãos selecionados na fração +0,149mm, detectaram que a monazita é rica em cério, lantânio e neodímio com um valor expressivo de tório e algum urânio. O zircão tem uma concentração pequena de elementos radioativos, com distribuição zonada, onde valores de urânio são ligeiramente maiores na borda e os valores de tório mostram-se enriquecidos na parte central dos grãos (figura 2d). Na ilmenita observa-se uma proporção de 1,5:1 do titânio com relação ao ferro, enquanto o rutilo apresenta titânio quase puro com um mínimo de ferro.

Tabela VI – Microanálises por microsonda eletrônica (WDS)

minerais	monazita	zircão		ilmenita	rutilo
		borda	centro		
óxidos (%)					
ThO ₂	5,68	0,01	0,02	-	-
U ₃ O ₈	0,46	0,07	0,01	-	-
Y ₂ O ₃	0,09	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	56,09	98,51
Fe ₂ O ₃	-	0,03	0,01	37,86	0,30
ZrO ₂	-	67,00	67,21	-	-
SiO ₂	1,20	32,16	32,28	0,13	0,02
Al ₂ O ₃	0,83	0,01	0,01	0,28	0,04
MgO	-	-	-	0,25	-
MnO	-	-	-	0,81	-
CaO	1,00	-	-	0,07	-
Nb ₂ O ₅	-	-	-	0,12	-
P ₂ O ₅	30,26	-	-	-	-
La ₂ O ₃	15,87	-	-	-	-
Ce ₂ O ₃	34,82	-	-	-	-
Nd ₂ O ₃	9,79	-	-	-	-

Técnica: EDS (monazita) e WDS (ilmenita, zircão, rutilo).

4. CONCLUSÕES

A caracterização detalhada possibilitou conhecer dados referentes à mineralogia, às texturas intragranulares e à composição química dos minerais densos principais.

A mineralogia global está constituída por: ilmenita (óxido de titânio e ferro), zircão (silicato de zircônio), goethita (óxido-hidróxido de ferro), rutilo (óxido de titânio), monazita (fosfato de terras-raras), quartzo (óxido de silício) e outros. O tamanho de grão abrange um intervalo entre -0,297mm e +0,053mm, mas a concentração dominante (90,70%) corresponde às faixas granulométricas: +0,210mm; +0,149mm; +0,105mm. As concentrações dos minerais densos de interesse econômico se encontram em 0,5A (ilmenita e goethita), 0,75A (monazita) e na subfração não magnética em 1,5A (zircão e rutilo).

A ilmenita apresenta grãos heterogêneos, freqüentemente alterados em leucoxênio, exibindo intercrescimentos complexos com hematita. O zircão exibe dois tipos de grãos: angulares e arredondados, ambos com diminutas inclusões de magnetita, pirrotita, calcopirita ou bornita que podem sugerir uma hipótese de duas fontes de origem; zoneamento é observado com freqüência. A monazita é rica em cério e apresenta um valor expressivo de tório e escasso urânio; predominam as terras-raras leves com cerca de 60%. O quartzo é o principal contaminante do pré-concentrado estudado.

Os dados adquiridos por este estudo contribuíram para uma melhoria do desempenho do processo e da qualidade dos concentrados, auxiliando o engenheiro de processo, com conhecimento de causa, a tomar decisões cruciais em relação ao tratamento do minério, de tal modo a atender às especificações do mercado consumidor.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CDTN/CNEN, às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e aos técnicos do Depto. de Engenharia de Minas da UFMG, do LMA, da TR2 e EC4 pelas análises realizadas e pelo fornecimento da amostra estudada. P.R.G.B também agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade de pesquisa e pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C. Handbook of Mineralogy. Mineral Data Publishing, Tucson, v. II, III, IV, 2000.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, M.A. Rock Forming Minerals. Longman, London, v. 1-5, 1963.
- Hutchinson, C.S. Laboratory Handbook of Petrographic Techniques. John Wiley & Sons, New York, 527p., 1974.
- Indústrias Nucleares do Brasil. INB Buena - Tratamento de Areias Monazíticas, disponível em <<http://www.inb.gov.br/buena.asp>>. Acessado em: agosto/ 2005.
- Jones, M.P. Applied mineralogy: A Quantitative Approach. Graham and Trotman Ltd., Norwell, 260p., 1987.
- Kerpe, E. Caracterização Mineralógica dos Minerais Densos de Areias Monazíticas da Região de Buena - Rio de Janeiro, dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 91p., 2003.
- Klein, C. & Hurlbut Jr., C.S. Manual of Mineralogy, 21^ª. Ed. John Wiley & Sons, New York, 641p., 1999.
- Mandarino, J.A. Glossary of Mineral Species. The Mineralogical Record, Tucson, 225p., 1999.
- Zussman, J. Physical Methods in Determinative Mineralogy. Academic Press, London, 514p., 1967.