

**DETERMINAÇÃO DE TANTALO, NIÓBIO, TITANIO E ESTANHO EM
MINERAIS PEGMATÍTICOS POR MEIO DE TÉCNICAS NUCLEARES
DE ANÁLISE**

E. GARCIA AGUDO, U. DUARTE e C. L. SEIGNEMARTIN

PUBLICAÇÃO IEA N.º 314

Outubro — 1973

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL**

**DETERMINAÇÃO DE TÂNTALO, NIÓBIO, TITÂNIO E ESTANHO EM
MINERAIS PEGMATÍTICOS POR MEIO DE TÉCNICAS NUCLEARES
DE ANÁLISE**

E. Garcia Agudo, U. Duarte, C. L. Seignemartin

**Divisão de Aplicação de Radioisótopos
na Engenharia e na Indústria
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 314
Outubro - 1973**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

DETERMINAÇÃO DE TÂNTALO, NIÓBIO, TITÂNIO E ESTANHO EM MINERAIS PEGMATÍTICOS POR MEIO DE TÉCNICAS NUCLEARES DE ANÁLISE

E. Garcia Agudo - U. Duarte - C. L. Seignemartin

RESUMO

Os pegmatitos da região de São João Del Rei, Minas Gerais, são especialmente ricos em minerais do grupo da columbita - tantalita, secundados, principalmente, por cassiterita.

A determinação da faixa granulométrica mais rica nos minerais economicamente mais significativos e a análise das associações mineralógicas nessas faixas se revestem de grande importância, particularmente para estudar sua liberação nos processos de cominuição e posterior concentração.

Neste trabalho mostra-se a utilidade de técnicas totalmente instrumentais, como a Análise por Ativação Neutrônica e Fluorescência de Raios X com excitação radioisotópica na determinação de Ta, Nb, Sn e Ti em diversas frações granulométricas de concentrados pegmatíticos.

Determinou-se concentrações de Ta utilizando-se Análise por Ativação Neutrônica, e os outros elementos por fluorescência de Raios X, com fontes de excitação de 100 mCi de ^{241}Am para Nb e Sn e 25 mCi de ^{55}Fe para o Ti.

INTRODUÇÃO:

Nióbio e tântalo são elementos raros na crosta terrestre que ocorrem normalmente associados ao estanho em pegmatitos. A importância econômica destes dois elementos tem aumentado nos últimos tempos, principalmente devido a seu emprego na indústria de aços especiais. O tântalo, por exemplo, graças a suas propriedades elétricas características, oferece grandes possibilidades no campo da eletrônica.

As propriedades químicas dos dois elementos são bastante semelhantes, o que dificulta sua separação e a análise independente de qualquer deles⁽¹⁾. Por esta razão é que se torna conveniente o desenvolvimento de métodos instrumentais que permitam análises simples e rápidas.

Neste trabalho foram estudadas as possibilidades oferecidas pela fluorescência de Raios X com excitação radioisotópica e análise por Ativação Neutrônica, dois dos mais sensíveis métodos analíticos hoje utilizados, na determinação de Nb e Ta, além de Ti e Sn a eles associados, em concentrados em pegmatitos da região de São João Del Rei, M.G..

Os pegmatitos, que se encontram encaixados em rochas do complexo granito-gnáissico da Série Pré-Minas, são do tipo ácido complexo, apresentando zoneamento não distinto, embora sejam evidentes seus estágios magmático e hidrotermal. Possuem idade pré-cambriana e formaram-se a profundidades pouco superiores a sete quilômetros. Atualmente tais pegmatitos apresentam-se cortados pela erosão ao nível da zona de maior atividade hidrotermal⁽²⁾. A amostragem foi levada a cabo nos concentrados de bacia de várias frentes de exploração.

METODOLOGIA:

I - A fluorescência de raios X com excitação radioisotópica é um método expedito de análise derivado da técnica convencional^(3,4). Como seu nome o indica, neste método, o tubo de raios X convencional é substituído por fontes radioativas no processo de excitação da amostra e a detecção dos raios X característicos é feita através de detetores não dispersivos, o que permite a medida simultânea de todo o espectro de energias, reduzindo sensivelmente o tempo de contagem.

O aparelho consta, basicamente, de:

1. Fonte radioisotópica selada para a excitação da amostra.
2. Detetor não dispersivo de raios X.
3. Equipamento eletrônico associado.

Fontes:

Para a excitação da amostra são utilizados, preferencialmente, os emissores de raios X e γ , pois estes emitem radiação monoenergética com um mínimo de radiação de fundo associada. Este fato permite que sejam atingidos bons limites de detecção com excitação proveniente de fontes relativamente fracas, porque os picos de raios X característicos aparecem límpidos. Existe um bom número de fontes disponíveis comercialmente, com energia variando desde 5 a 150 keV⁽⁵⁾, o que permite escolher a mais eficiente para cada caso. Outra das vantagens oferecidas pelas fontes radioisotópicas é a estabilidade de excitação que as mesmas apresentam.

Detetores:

São 3 os tipos de detetores utilizados em análises não dispersivas por fluorescência de raios X:

a. Cintiladores (principalmente a cristal de iodeto de sódio ativado por tálio):

Seu poder de resolução não é dos melhores, porém sua grande eficiência de detecção os tornam particularmente úteis para determinação no campo com aparelhos portáteis. Devido a sua baixa resolução, torna-se necessário o uso de filtros balanceados para a seleção de energias.

b. Contadores proporcionais:

Apesar de oferecerem maior poder de resolução associado à possibilidade de discriminação acentuada para baixos números atômicos, não são muito utilizados, pois apresentam várias desvantagens, como a escolha do gás ou da exata combinação dos gases de que são preenchidos, a fim de proporcionar maior eficiência na detecção de cada elemento, problemas de interação da radiação com as paredes do aparelho deformando os picos, e outras mais.

c. Detetores de estado sólido:

São cristais semicondutores de silício ativado por lítio, com resolução superior a 200 eV. A maior vantagem deste tipo de detetor é a sua capacidade de resolver perfeitamente os picos de raios X de elementos consecutivos. A eficiência de detecção é, também, bastante elevada.

Equipamento eletrônico:

Consta, basicamente, de uma fonte de alta tensão, amplificadores e um analisador multicanal ligado a um registrador gráfico e a uma unidade impressora.

II - A Análise por Ativação Neutrônica é um método baseado na detecção e medida da radioatividade nos elementos contidos numa amostra, depois de ser exposta a uma fonte de neutrons. A energia das radiações emitidas pela amostra é utilizada para identificar os elementos presentes na mesma e, por comparação com padrões de composição conhecida irradiados simultaneamente com ela, determina-se as concentrações dos mesmos.

A atividade de uma amostra é dada pela fórmula:

$$A_i = N_i \cdot \theta \cdot \sigma_i (1 - e^{-\lambda_i t}) \dots \dots \dots (1)$$

onde:

- N_i = número de átomos do elemento i na amostra.
- θ = fluxo de neutrons em $n/cm^2 \cdot s$.
- σ_i = seção de choque (capacidade do elemento em absorver neutrons), em barns ($1 \text{ barns} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).
- λ_i = constante de desintegração do nucleídeo formado.
- t = tempo de irradiação.

A sensibilidade do método é muito elevada (uma das mais altas alcançadas em análises químicas), da ordem de ppm a ppb. Em certos casos, a técnica pode ser utilizada para a análise de componentes presentes em alta proporção, submetendo-se a amostra à menor fluxo de neutrons e diminuindo-se o tempo de irradiação.

Dos elementos pesquisados, o tântalo é o que apresenta propriedades nucleares mais favoráveis para a análise por ativação neutrônica, pois seu isótopo de número de massa 181 (99,9% de abundância isotópica), possui uma seção eficaz de captura de 21 barns para a produção de ^{182}Ta , com $T_{1/2} = 115$ dias, que é emissor γ com energias variando entre 65,7 e 1453,1 keV(6).

Os outros elementos foram analisados pelo método da fluorescência de raios X com excitação radioisotópica.

PARTE EXPERIMENTAL:

1. Fluorescência de raios X com excitação radioisotópica.

Entre os vários métodos de análise quantitativa existentes para a fluorescência de raios X, foi utilizado neste trabalho o da dupla diluição com padrões (7), por se tratar daquele que melhor se adapta às condições de medida. A sistemática do método consiste no preparo de duas diluições X_1 e X_2 , respectivamente, para a amostra e para os padrões, em solvente inerte, como, por exemplo, ácido bórico ou bórax, de modo que a concentração de amostra em uma delas (X_2) seja duas vezes superior a existente na outra. Como o coeficiente de absorção do solvente é

muito pequeno para os raios X característicos emitidos pela amostra, podem ser preparadas diluições relativamente grandes sem que a intensidade da radiação emitida seja muito afetada.

Nestas condições, a concentração de um elemento A é dada por:

$$C_a = C_p \frac{i_2 \cdot i_1 (j_2 - j_1)}{j_2 \cdot j_1 (i_2 - i_1)}$$

Onde:

C_a = concentração do elemento A na amostra.

C_p = concentração do elemento A no padrão.

i_1 e i_2 = intensidades do pico do elemento A nas diluições X_1 e X_2 da amostra, respectivamente.

j_1 e j_2 = intensidades do pico do elemento A nas diluições X_1 e X_2 do padrão, respectivamente.

No presente trabalho utilizou-se diluições de 5 e 10% (X_1 e X_2) de amostra em ácido bórico. Foram preparadas pastilhas com 5 gramas de material, utilizando-se para tal uma prensa hidráulica de 20 toneladas. Como padrões, foram empregados óxidos dos elementos a serem analisados, nas mesmas diluições.

Foram realizadas medidas de dez minutos, tempo este suficiente para se obter boa estatística nas contagens. O aparelho de medida consta de uma câmara de excitação "Ortec" de fontes intercambiáveis, colocada sobre um detetor tipo estado sólido de Si(Li), cuja resolução para a linha $K\alpha$ de Fe (6,403 keV) é de 190 eV (figura 1). Para a análise de Ti foi utilizada uma fonte puntual de ^{55}Fe , de 50 mCi. (energia de excitação = 6 keV) enquanto que os demais elementos foram excitados por uma fonte puntual de ^{241}Am de 100 mCi (energia de excitação = 60 keV).

Os espectros característicos dos raios X produzidos podem ser vistos nas figuras 2 e 3.

2. Análise por ativação neutrônica.

Cerca de 200 mg de cada amostra, perfeitamente pesados, foram colocadas em tubos de polietileno de 3 mm de diâmetro, hermeticamente fechados, e irradiados por 30 minutos, juntamente com o padrão de Ta_2O_5 , no reator IEA-R1, sob fluxo de aproximadamente 5×10^{12} n/s.cm².

As medidas foram realizadas uma semana após a irradiação, permitindo, assim, o decaimento de outros nucleídeos, ativados na amostra, especialmente ^{56}Mn ($T_{1/2} = 2,58$ horas) e ^{24}Na ($T_{1/2} = 15$ horas). Para as contagens, foi utilizado um detetor tipo estado sólido de Ge(Li) "Ortec", de 30 cm³, com resolução de 1,9 keV para o pico de 1332 keV de ^{60}Co , associado a um multicanal "Northern Scientific" de 4096 canais. A concentração do Ta nas amostras foi obtida através da integração do pico de 1121 KeV, cuja abundância é de 33,9%.

Um espectro típico de uma das amostras analisadas, encontra-se na figura 4.

RESULTADOS:

Os concentrados de pegmatitos analisados contém, geralmente, quantidades relativamente grandes de nióbio e tântalo, sendo variável a concentração de estanho. No caso particular do concentrado da mina "Mato Virgem" foram separadas diversas frações granulométricas, sendo as análises realizadas em cada uma delas.

Os resultados obtidos podem ser observados na tabela I.

Nas amostras "Mato Virgem", as frações mais grosseiras estão enriquecidas em Nb e Ta. É interessante notar que, enquanto a concentração destes dois elementos decresce com a granulometria, o comportamento do Ti é totalmente inverso, concentrando-se nas granulações menores (figura 5).

CONCLUSÕES:

Ficou comprovada a aplicabilidade de técnicas totalmente instrumentais, como as descritas, na análise de Ta, Nb, Sn e Ti em concentrados de pegmatitos. Das duas técnicas, a de fluorescência de raios X com excitação radioisotópicas é a mais promissora, reunindo condições como rapidez, baixo custo, estabilidade da radiação emitida e possibilidade de selecionar a energia mais adequada para produzir os raios X característicos de cada elemento a ser analisado.

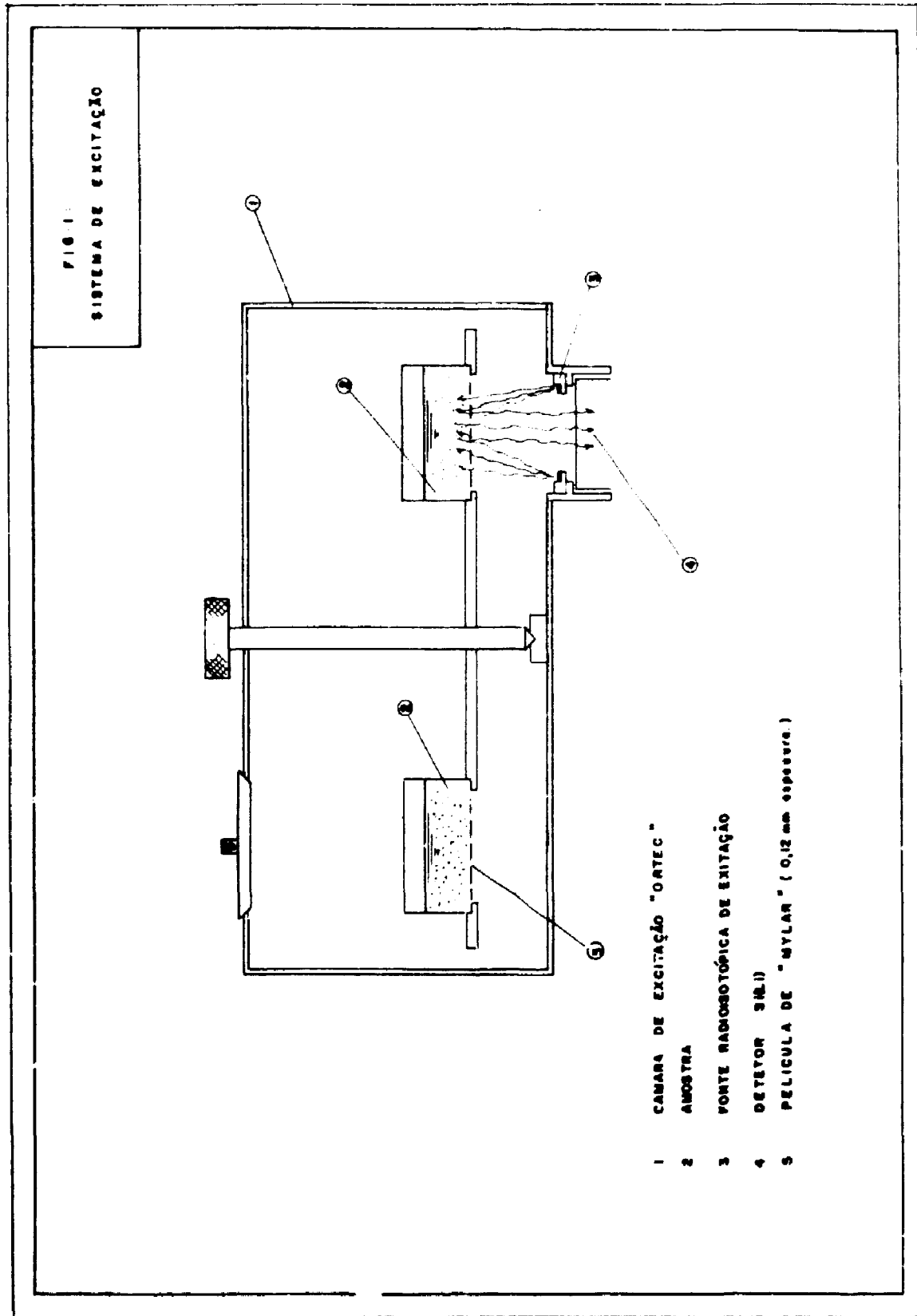
A rigor, também o Ta poderia ser analisado por esta técnica, porém a fonte de ^{241}Am não é apropriada, dada a grande diferença existente entre a energia por ela emitida (60 keV) e a borda de absorção do Ta ($L_{\text{Iab}} = 11,68 \text{ keV}$). Na figura 3, correspondente a amostra de número 5 da tabela I, observa-se que, embora o Ta esteja presente em concentração elevada (54,7% Ta_2O_5), os picos de raios X obtidos são pequenos em relação aos de Nb e Sn. Neste caso, poderia ser utilizada, com vantagens, uma fonte de ^{109}Cd ($E_\gamma = 22,2 \text{ keV}$) ou ^{238}Pu ($E_\gamma = 12,0 \text{ a } 17,0 \text{ keV}$), ou ainda produzir raios X $\text{TaK}\alpha$ com ^{57}Co ($E_\gamma = 122 \text{ keV}$).

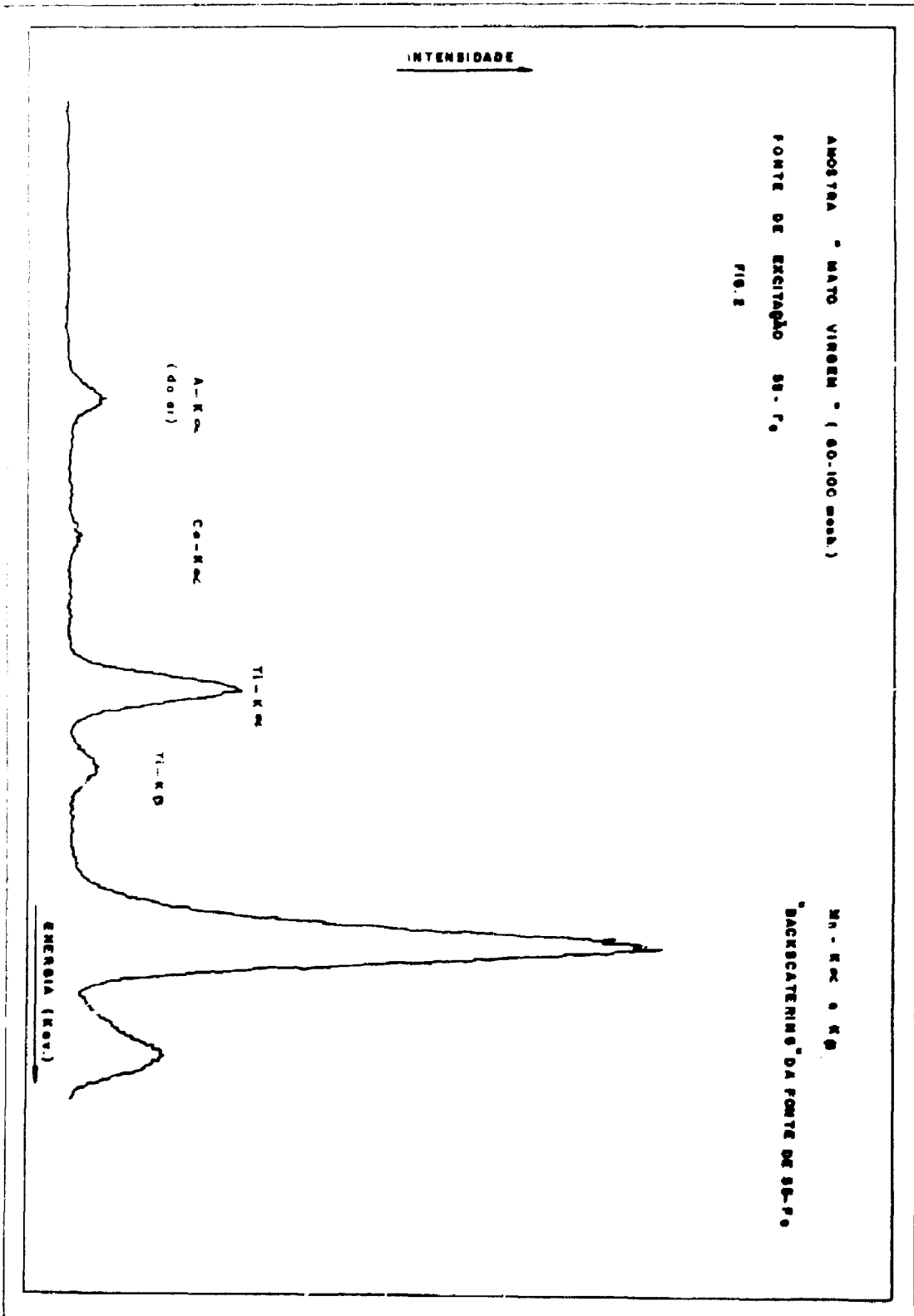
AGRADECIMENTOS

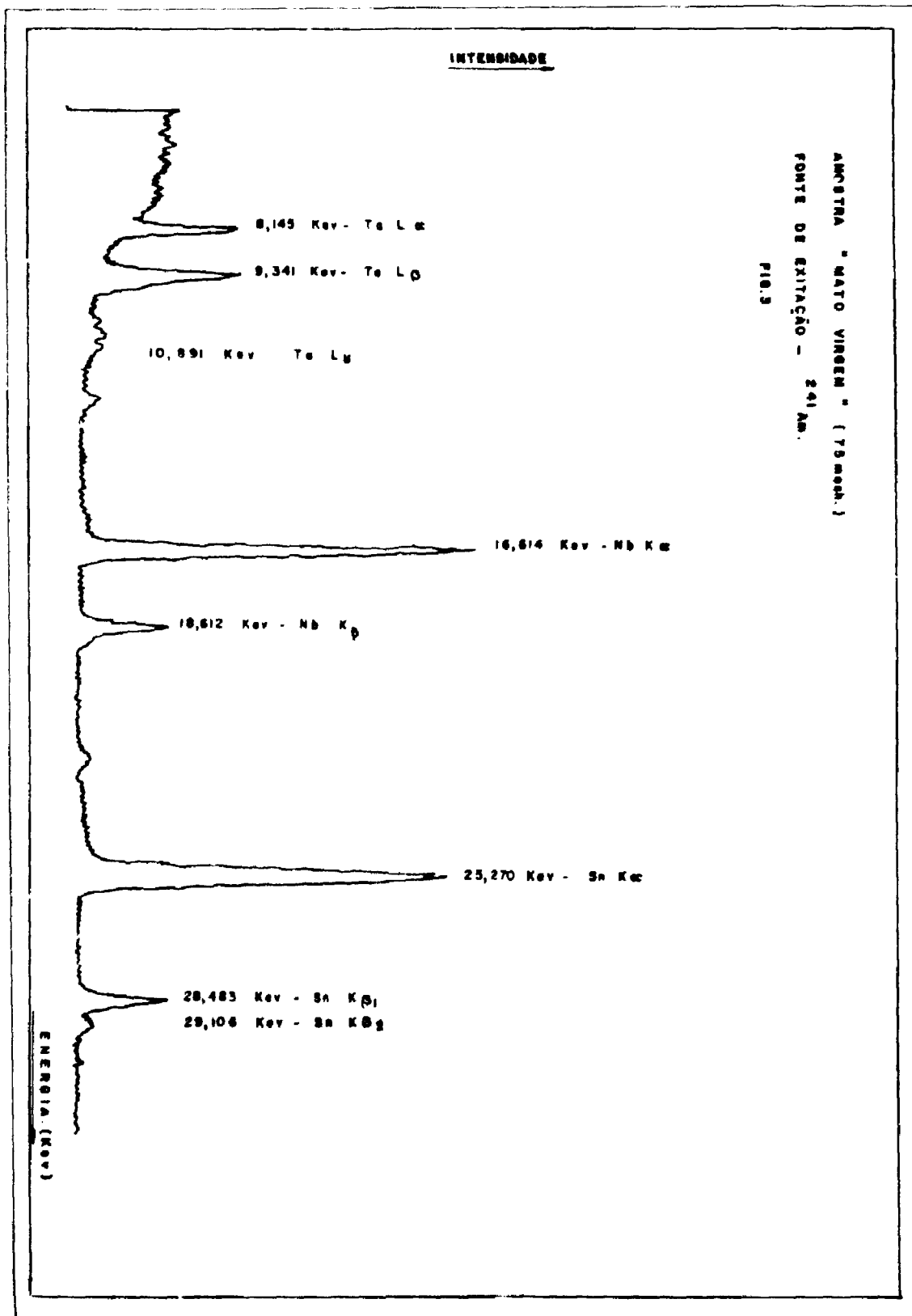
Os autores desejam expressar seus agradecimentos ao Dr. Ricardo Francesconi, do IGUSP, pelo fornecimento dos concentrados de pegmatitos analisados.

TABELA 1

AMOSTRAGEM	% Ta ₂ O ₅	% Nb ₂ O ₅	% SnO ₂	% TiO ₂
1 - Socêgo (16-30 mesh)	11,8	12,3	28,6	3,0
2 - Socêgo (30-60 mesh)	15,6	11,9	18,0	1,7
3 - Volta Grande (total)	55,8	16,0	11,9	n.d.
4 - Mina da Serra (16-30 mesh)	52,6	6,4	8,7	0,8
5 - Mato Virgem (>5 mesh)	54,7	16,7	5,6	n.d.
6 - Mato Virgem (5-10 mesh)	45,0	12,3	20,9	1,2
7 - Mato Virgem (10-16 mesh)	33,9	10,7	33,7	0,4
8 - Mato Virgem (16-30 mesh)	28,3	8,4	14,0	4,1
9 - Mato Virgem (30-60 mesh)	15,9	6,4	3,5	11,7
10 - Mato Virgem (60-100 mesh)	35,3	12,1	1,9	8,7
11 - Mina Brasil	16,5	27,9	n.d.	2,0







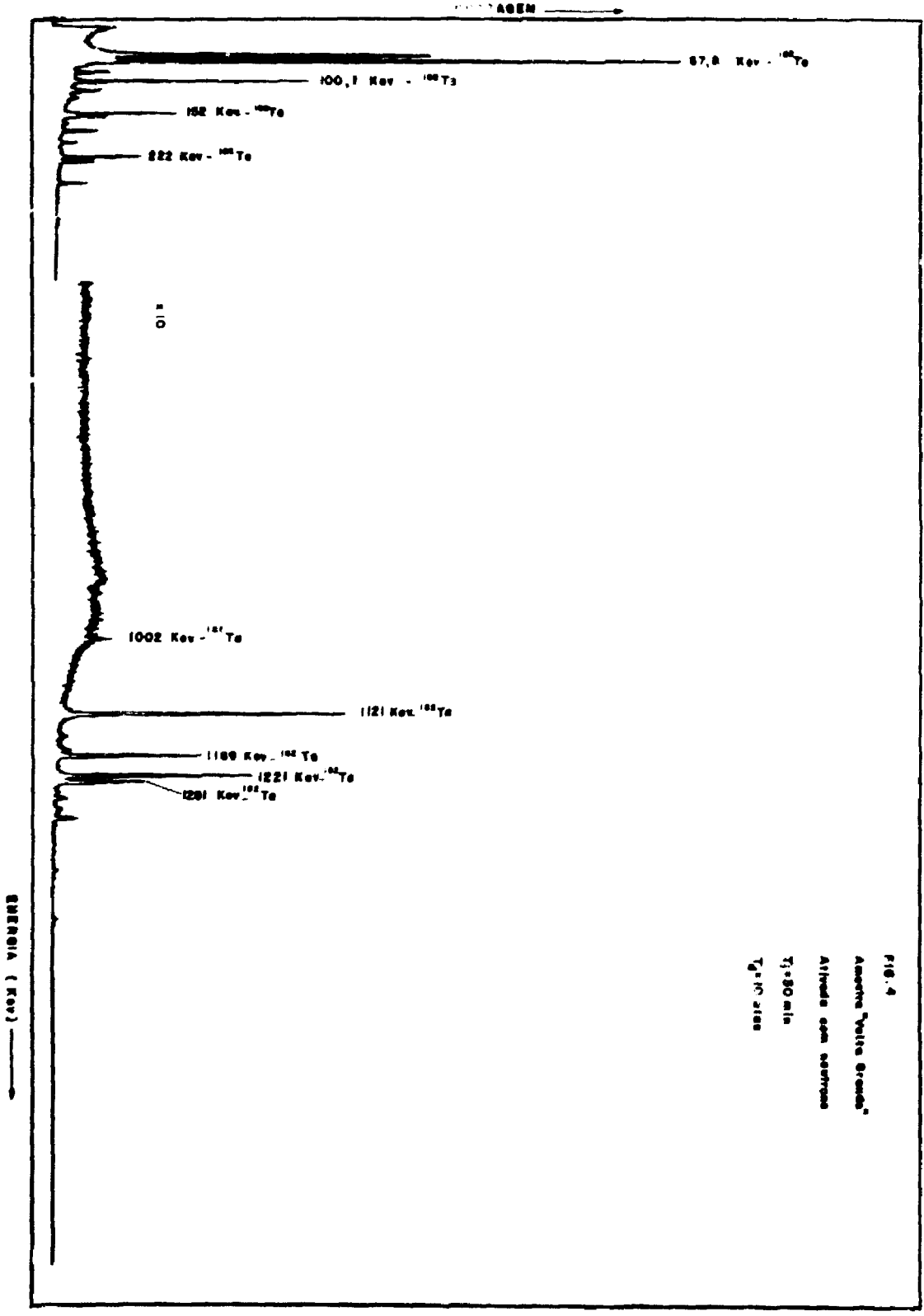


FIG. 4
Acervo "Vista Grande"
Alameda com sarrapoa
T-30 ml
T-10 dias

ABSTRACT

The pegmatites of São João del Rei area in Minas Gerais, Brazil, are specially rich in minerals containing niobium and tantalum, associated principally to cassiterite.

The objective of this work was to show the good possibilities offered by instrumental techniques, like neutron activation analysis and radioisotopic X-ray fluorescence analysis, for quantitative determination of Nb, Ta, Sn and Ti in pegmatitic concentrates.

The distribution of these elements among the different granulometric fractions was also studied.

Tantalum was analyzed through neutron activation, and the other elements with X-ray fluorescence, using a 100 mCi ^{241}Am radioisotopic excitation source for Nb and Sn, and a 50 mCi ^{57}Fe source for Ti determination.

RÉSUMÉ

Les pegmatites de la région de São João del Rei, dans le Minas Gerais, Brésil, sont spécialement riches en minéraux qui contiennent du niobium et du tantale, associés principalement à la cassitérite.

L'objectif de ce travail a été de montrer les bonnes possibilités offertes par les techniques instrumentales, comme l'analyse par activation neutronique et l'analyse radioisotopique de fluorescence de rayons X pour la détermination quantitative du Nb, Ta, Sn et Ti dans les concentrés pegmatitiques.

La distribution de ces éléments dans les différentes fractions granulométriques a été aussi étudiée.

Le tantale a été analysé à travers de l'activation neutronique, et les autres éléments avec la fluorescence de rayons X en utilisant une source d'excitation radioisotopique de ^{241}Am d'une activité de 100 mCi pour le Nb et le Sn, et une source de ^{57}Fe de 50 mCi pour la détermination du Ti.

BIBLIOGRAFIA

1. Alimarin, I. P., Bilimovich, G. N. - 1962 - "Detection and Analysis of Rare Elements" - A. P. Vinogradov e D. I. Ryabchikow, I. P. S. T., pag. 542.
2. Francesconi, R. - 1973 - "Pegmatitos da Região de São João del Rei - MG" - tese de Doutorado apresentada ao IGUSP (inérita).
3. International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series n^o 15 - 1970 - "Radioisotopes X-Ray Fluorescence Spectrometry".
4. Rhodes, J. R. - 1971 - "Design and Application of X-Ray Emission Analyzers Using Radioisotope X-Ray or Gamma Ray Sources" - American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication 485, pag. 243.
5. Kasemsanta, S. P. - 1969 - "Use of Monoenergetic X-Ray Sources in X-Ray Fluorescence Analysis" - Simpósio da I. A. E. A. "Nuclear Techniques for Mineral Exploration and Exploitation", Cracow, pag. 81.
6. Meixner, C. - 1971 - "Gammaenergien" - rel. Jülich 811 RX.
7. Tertian, R. - 1970 - "Sur la Détermination Quantitative par fluorescence X des Éléments en Failles Concentration dans les Roches, Méthodes de Correction pour l'effect de matrice - Dosage des éléments à l'état de traces dans les roches et les autres substances minérales. Colloques Nationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, n^o 923, pag. 63-74.