



FACULDADE DE EDUCAÇÃO E MEIO AMBIENTE

MARIANA BRUSTOLON MARIANO

**ANÁLISE COMPARATIVA DE TÉCNICAS
ANALÍTICAS NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE
ESTANHO NA CASSITERITA**

ARIQUEMES - RO

2017

Mariana Brustolon Mariano

**ANÁLISE COMPARATIVA DE TÉCNICAS
ANALÍTICAS NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE
ESTANHO DA CASSITERITA**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA, como requisito parcial à obtenção do Grau de Licenciada em Química.

Profº. Orientador: Msº. Jhonattas Muniz de Souza.

Ariquemes - RO

2017

Mariana Brustolon Mariano

**ANÁLISE COMPARATIVA DE TÉCNICAS
ANALÍTICAS NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE
ESTANHO NA CASSITERITA**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Faculdade de Educação e Meio Ambiente como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciada em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Profº. Orientador: Msº. Jhonattas Muniz de Souza
Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA

Prof. Msº Rafael Vieira
Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA

Profª. Espº Isaías Fernandes Gomes
Faculdade de Educação e Meio Ambiente - FAEMA

Ariquemes, 26 de junho de 2017.

A Deus por ser minha fonte de vida.
Meu esposo por me amar e por ser meu companheiro.
Aos meus pais por me amarem e me ensinarem a vida.
Aos meus amigos e professores pela contribuição.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida, e por ter me proporcionado a oportunidade de me graduar em um curso pelo qual sou apaixonada.

Agradeço, imensamente, aos meus pais José Mariano Neto e Maria Ap. Brustolon Mariano por minha formação como cidadã e por todo amor e carinho dedicados a mim.

Ao meu esposo Jefferson Mattos por estar ao meu lado durante esses anos de faculdade e por sempre me apoiar e entender minhas ausências.

Agradeço aos meus amigos, em especial, Jessé Castro por ter me incentivado a cursar licenciatura em química, aos meus queridos amigos de classe Ezequiel, Mayara, Estela, Karina e Luana por terem estado ao meu lado me ajudando, suportando em momentos que ficaram sempre em minha carreira acadêmica.

Aos professores, tenho real apreço por terem me proporcionado a aprendizagem, em particular quero agradecer ao meu orientador, prof^o. Ms^o. Jhonattas Muniz de Souza pela paciência e por sua parceria na realização desta pesquisa, não seria o mesmo sem sua contribuição. Ao coordenador prof^o. Ms^o. Rafael Vieira tenho imenso carinho em dizer que sua contribuição será sempre destacada por me fazer entender o real sentido de dizer que “amo a educação”. A prof^a. Ms^a; Filomena M.M. Brondani sou grata por ser mãe acadêmica por abraçar e perguntar se estávamos bem seu carinho e amor me marcou.

E não poderia deixar de agradecer de uma forma toda especial a Camilo Gomes um companheiro de trabalho que disponibilizou tempo, paciência e conhecimento para contribuir de forma imensurável em minha pesquisa.

Que Deus esteja com todos, abrindo novas portas e que todos possam marcar outras vidas como marcaram a minha.

“A humildade vai afrente da honra”.

Prov. 18

RESUMO

A cassiterita é um minério, é a matéria prima do estanho, o qual é um metal com valor aquisitivo considerável e com uma importância fundamental na fabricação de ligas, soldas e revestimentos de produtos metálicos. Este minério é encontrado nas diversas partes do planeta, nos estudos científicos destaca-se a jazida Bom Futuro, localizada no município de Ariquemes – RO, considerada a maior a céu aberto do mundo e de fundamental importância para o desenvolvimento da região e do Brasil. O valor do estanho é agregado por meio de análises quantitativas de seu teor nas amostras de cassiterita, na presente pesquisa a amostra para análise foi extraída do Garimpo Bom Futuro e objetivou-se comparar as técnicas analíticas Iodometria e as de Via raio x como métodos de determinação do teor de estanho, demonstrando nos parâmetros científicos que a técnica iodometria possui maior eficiência para este tipo de análise, visto que o desvio padrão das técnicas via raio x WDXRF, EDXRF foram superior a 2% e a técnica AAS apresentou coerência no resultado porem podendo variar de uma amostra para outra, sendo que o desvio padrão da iodometria foi de 0,001703917% considerado baixo e aceitável, para tais objetivos das análises.

Palavras-Chave: técnicas analíticas, via raio x, iodometria, cassiterita, estanho.

ABSTRACT

Cassiterite is an ore, it is the raw material of tin, which is a metal with considerable purchasing value and of fundamental importance in the manufacture of alloys, welds and coatings of metallic products. This mineral is found in various parts of the planet. In the scientific studies the Bom Futuro deposit is located, located in the municipality of Ariquemes - RO, considered the largest open pit in the world and of fundamental importance for the development of the region and Brazil. The value of tin is aggregated by means of quantitative analyzes of its content in the cassiterite samples, in the present research the sample for analysis was extracted from the Bom Futuro Garimpo and it was aimed to compare the analytical techniques Iodometria and those of x-ray as methods Of determination of the tin content, demonstrating in the scientific parameters that the iodometry technique has greater efficiency for this type of analysis, since the standard deviation of the techniques via x-ray WDXRF, EDXRF were superior to 2% and the AAS technique presented consistency in the result But may vary from one sample to another, with the standard deviation of iodometry being 0.001703917% considered low and acceptable for such analysis purposes.

Key Words: analytical techniques, cassiterite, Iodometry, tin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 01: cassiterita cristalizada..... | 13 |
| Quadro 01. Características da cassiterita..... | 14 |
| Figura 02 – (processo de redução da cassiterita..... | 15 |
| Figura 3 – Consumo nacional de estanho..... | 17 |
| Figura 04 esquema de titulação..... | 18 |
| Figura 05 - espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda..... | 19 |
| Figura 06. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva..... | 20 |
| Figura 07: Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica com chama..... | 21 |
| Figura 08. Pulverizador de amostra..... | 24 |
| Figura 09 - pastilha prensada em seu molde..... | 25 |
| Figura 10 supermini200..... | 26 |
| Figura 11 aparelho de espectrometria de absorção atômica (SpectrAA 55B) | 27 |
| Figura 12:Rigaku NEX CG Energy Dispersive Spectrômetro de fluorescência de raios X..... | 28 |
| Figura 13 pastilha prensada para análise no EDXRF..... | 29 |
| Figura 14--- Espectograma obtido pela técnica WDXRF para uma amostra de cassiterita..... | 31 |
| Figura 15 – Espectograma obtido pela técnica EDXRF..... | 32 |
| Tabela 02 – Resultados das análises via úmida..... | 33 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| RESUMO | 7 |
| INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA | 12 |
| 2.1 CONTEXTO HISTÓRICO E OS FATORES RELEVANTES DA EXTRAÇÃO DO ESTANHO..... | 12 |
| 2.2 OCORRÊNCIA E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO ESTANHO..... | 13 |
| 2.3 USO INDUSTRIAL DO ESTANHO..... | 14 |
| 2.4 METODOS ANALITICOS PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ESTANHO..... | 17 |
| 3 OBJETIVOS | 23 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL..... | 23 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 23 |
| 4 METODOLOGIA | 24 |
| 4.1 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF)..... | 24 |
| 4.2 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA (ASS)..... | 26 |
| 4.3 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)..... | 28 |
| 4.4 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA IODOMETRIA..... | 29 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 31 |
| 5.1 TEOR DE SN OBTIDO VIA TÉCNICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF)..... | 31 |
| 5.2 TEOR DE SN OBTIDO VIA TÉCNICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DE DISPERSIVA (EDXRF)..... | 32 |
| 5.3 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA (ASS)..... | 33 |
| 5.4 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA IODOMETRIA..... | 33 |
| CONCLUSÃO | 35 |
| REFERÊNCIAS | 36 |

INTRODUÇÃO

De acordo com Rondônia (2015), a produção de estanho na região de Ariquemes/RO vem se destacando no setor por estar investindo para ampliação de suas fundições e exportações. Uma das formas de investimentos está na tecnologia adquirida pelas empresas siderúrgicas no controle de qualidade do teor do Estanho, garantindo a qualidade e a credibilidade das empresas.

Dessa forma, este trabalho apresenta análises laboratoriais realizadas em uma amostra de cassiterita extraída do referido Garimpo, realizando comparativamente, análises via úmidas e vias raio x.

A necessidade de comparação entre tais procedimentos analíticos possibilita a identificação da técnica que melhor se ajusta ao processo custo-benefício das empresas mineradoras da região. O estudo da temática busca estabelecer uma análise entre os métodos Via Úmida e Vias Raio x dentro eficácia na análise da do teor de Estanho da cassiterita, essas técnicas analíticas vêm se destacando de forma significativa nas últimas décadas, isso se deve aos avanços tecnológicos que possibilitam o desenvolvimento de novos softwares de operação e a montagem dos equipamentos que passam a ser mais eficientes e compactados, otimizando o tempo de análise e interpretação dos resultados.

Tal fato, também possibilitou a redução nos preços destes equipamentos, facilitando a aquisição para os laboratórios que os necessitam, mas não se pode deixar de falar da técnica analítica via úmida muito utilizada em indústrias, principalmente, em metalúrgicas e mineradoras, garantindo os resultados dos teores exatos dos matérias recebidos e vendidos pelas empresas.

A este contexto, se deve a importância desta pesquisa que analisará algumas técnicas já usadas para a determinação do teor de estanho na cassiterita, analisando assim quais delas apresenta uma eficiência melhor, buscada pelas empresas do ramo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONTEXTO HISTÓRICO E OS FATORES RELEVANTES DA EXTRAÇÃO DO ESTANHO

O estanho possui uma relação milenar com a humanidade, pois estudos arqueológicos realizados no rio Tigre e Eufrates, localizados na antiga Mesopotâmia, atualmente Iraque, revelam que o bronze (liga metálica de cobre e estanho) já era usado por volta de 3.500 a 3.200 a.C. Neste contexto, houve o reconhecimento de que um dos primeiros metais a serem trabalhados pelo homem foi o estanho, que era usado em ligas, juntamente com o cobre, contribuindo na evolução tecnológica das civilizações, conhecida como Idade do Bronze. (RODRIGUES, 2001).

O mesmo autor destaca que, os povos do Oriente Médio utilizavam o estanho desde os tempos remotos devido, provavelmente, às suas características físicas e químicas, tais como: baixo ponto de fusão, resistência a corrosão e oxidação, formação de ligas com outros metais, não apresentar toxidade, além de obter uma aparência lustrosa e prateada sendo usada assim, como revestimento em outras peças metálicas.

Segundo Silva (2001), a história relata que por volta de 2.500 a.C. ocorreu uma escassez de estanho em determinadas áreas da região oriental, este fato estimulou a ampliação das rotas comerciais que tinham destino às reservas estaníferas da Espanha e “Cassiterides” ou “Ilhas de Estanho” descritas pelo historiador Heródoto. É previsto que Ilhas de estanho se referia às formações geológicas de Cornwall (Inglaterra), sendo relevante destacar que até o século XIX esta região era responsável por um terço de toda produção de estanho do mundo e hoje se encontra esgotada.

No Brasil, nas décadas de 40 e 50, a história registra que houve os primeiros indícios de cassiterita na região de São João Del Rey – MG. E ainda, na região norte, onde se destacou a exploração de cassiterita, com a descoberta da jazida Bom Futuro em Rondônia por madeireiros e seringueiros próximos ao Rio Santa Cruz. Atualmente esta região se denomina Garimpo Bom Futuro, considerada a maior mina de cassiterita a céu aberto do mundo.

No início das explorações, segundo Souza Filho, Prado e Silva (2013), aumento da garimpagem foi realizado de forma rudimentar, pois a matéria-prima era de fácil

extração, sem haver a necessidade de equipamentos mecanizados. Com o progresso da extração, novos métodos foram inseridos para otimizar a busca pela cassiterita

As jazidas que classificaram o Brasil como maior produtor do mundo, no triênio 1988-1990 foram a do Pitinga, no Amazonas e Bom Futuro em Rondônia, descobertas na década de 80. Essa condição de maior produtor mundial de estanho possibilitou ao país ser um dos maiores exportadores de estanho metálico no mercado internacional. (RODRIGUES, 2001).

2.2 OCORRÊNCIA E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO ESTANHO

O estanho é um elemento químico, seu nome vem do latim *stannum*, representado pelo símbolo Sn na tabela periódica e metal não-ferroso. Atualmente considerado escasso na forma pura, denominado de estanho nativo. Sua gênese está interligada a processos de diferenciação magmática, associada às rochas graníticas.

A cassiterita representada na Figura 1, apresenta-se em diferentes ambientes geológicos, presente nas 5 placas continentais do planeta, sendo que em alguns lugares essas reservas estaníferas são de maior abundância.



Fonte: <https://www.cristaisaquarius.com.br/comprar-pedra-a-d/ca-cn/cassiterita>

Figura 01: cassiterita cristalizada.

A cassiterita é um dióxido de estanho (SnO_2), com características químicas variáveis. As principais propriedades da cassiterita estão descritas no quadro 01.

| <i>Propriedades</i> | <i>Características</i> |
|---------------------|---|
| <i>Dureza</i> | 6-7 |
| Densidade relativa | 6,8 -7,1 |
| Brilho | Adamantino e sub-metálico |
| Teores | 60,0 % a 78,8 % |
| Coloração | Castanha ou preta, raramente vermelha e amarela |
| Toxidade | Não apresenta |

Quadro 01. Características da cassiterita

Tais características servem de orientação para sua aplicação na área, agregando em si um valor comercial significativo. (CAVIANATO, 1998).

2.3 USO INDUSTRIAL DO ESTANHO

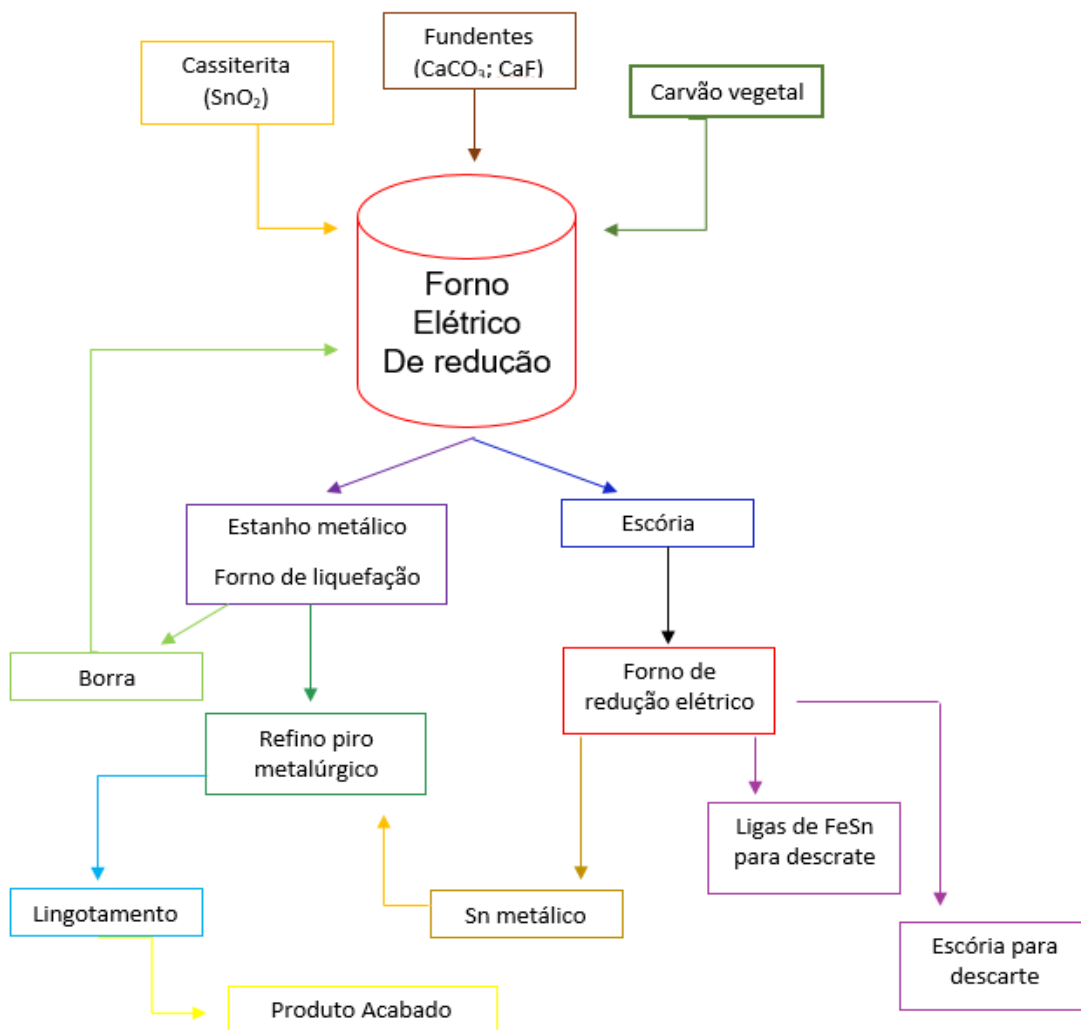
Após a extração da cassiterita há um processo minucioso de redução, que segue as normas de qualidade, meio ambiente e segurança da (ISO 9001), neste processo o minério é depositado em fornos elétricos de redução, onde ocorre um processo piro metalúrgico (decomposição do oxigênio da partícula de estanho), transformando assim o minério em metal, ainda em forma de estanho bruto.

Todo processo de redução da cassiterita realizado é baseado em cálculos estequiométricos para a preparação dos traços, estes são combinações de insumos e matéria-prima que irão para a redução, tais traços devem estar devidamente balanceados para que haja uma redução satisfatória. A química analítica tem forte presença nesta etapa pois é a partir dos resultados das análises da cassiterita que se baseia a preparação dos traços para uma melhor redução do estanho.

Após essa etapa, o material bruto passa por outros aparelhos de tratamento, sendo um dos principais o cristalizador, que tem a função de separar o chumbo presente no estanho. Este equipamento faz essa separação por meio das diferenças de peso molecular. Devido a densidade do chumbo ser maior, este deposita-se na parte inferior do equipamento, e é retirado através de um dreno. O chumbo drenado é

comercializado para a produção de ligas, apesar de ainda possuir um alto teor de estanho. O objetivo da purificação do material é para que atenda a especificação de comercialização.

Esse processo de refinamento pode ser visualizado na Figura 02.



Fonte: Adaptado, BRASIL (2009).

Figura 02 – (processo de redução da cassiterita)

Na figura 02, pode-se identificar os diversos processos empregados para que possa ter o estanho como produto acabado, pronto para comercialização. Esse refinamento do estanho possibilita uma gama de aplicação industrial, com destaque aos produtos: folhas de flandres, soldas, ligas metálicas e químicos. Esses produtos possuem composição definida, e são submetidos a processos específicos devido às funções de aplicabilidade. Diante do acima exposto, Brasil (2009), destaca os

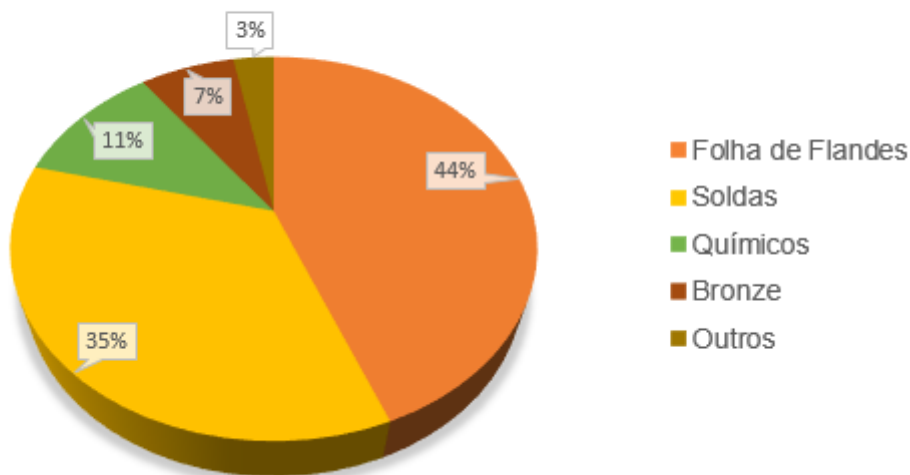
principais produtos derivados do estanho, que por sua vez são os mais consumidos no país, apresentados nos tópicos a seguir:

- a) Estanhagem: o processo de estanhagem normalmente é usado em circuitos impressos para a indústria eletrônica, na fabricação de folhas-de-flandres, além de ser usado no revestimentos de utensílios domésticos com o objetivo de evitar a corrosão.
- b) Folhas-de-flandres: principal campo de aplicação do estanho, com 90% de sua produção destinada para a área de embalagens alimentícias, vale salientar, que o alto custo do estanho levou o mercado a buscar novas alternativas para as embalagens como o vidro, alumínio e o plástico, que por sua vez são mais baratos, e isso gerou uma redução no consumo de estanho, porém, foi minimizada com a ampliação do uso de folhas-de-flandres.
- c) Soldas: as soldas são ligas compostas por estanho, com predominância do chumbo, além de outros elementos, sendo ela a segunda maior aplicação do estanho, correspondendo a cerca de 28% do consumo brasileiro. Mas como a tecnologia vem crescendo rapidamente novas técnicas já estão sendo utilizadas para que este consumo diminua.
- d) Liga branca: uma inovação importante na indústria de estanho foi a de Isac Babbit, que é uma “liga branca” muito utilizada na fabricação de soldas, ligas, fusíveis, mancais, peças ornamentais entre outras, logo após surgiu o estanho eletrolítico e os compostos organoestanosos, que hoje são insumos indispensáveis para a metalurgia.
- e) Bronze: estes são ligas de (Cobre e estanho) - Cu-Sn que apresentam resistência química e mecânica. Esta liga é empregada na construção de navios e indústrias químicas, no Brasil este produto corresponde a cerca de 6% da demanda de estanho.
- f) Ligas de Pewter: essas ligas são compostas essencialmente de estanho, antimônio e cobre, muito utilizada na confecção de utensílios de uso doméstico chapas e laminas.
- g) Produtos químicos: o estanho é usado na produção de tintas, plástico e fungicidas. Os compostos orgânicos de estanho não se encontram de forma pura na natureza, e sim produzidos em indústrias com características químicas físicas e biológicas específicas, proporcionando uma ampla aplicação industrial.

O Brasil é um dos poucos países produtores que possui um alto consumo interno de estanho. O consumo nacional em porcentagem e sua respectiva aplicação está apresentado na Figura 3. A região Sudeste, onde se concentra a industrialização

do país, é considerada a região mais consumidora, com uso nos produtos folha-de-flandres e as soldas, que prevalecem nas vendas, somando juntas 79% de todo consumo setorial, de acordo com última estimativa. (BRASIL, 2009).

Consumo de Estanho no Brasil



Fonte: adaptado, Ministério de Minas e Energia, 2009.

Figura 3 – Consumo nacional de estanho

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ESTANHO

Para Vaz Junior (2010), o conhecimento científico tem alcançado grandes dimensões, mérito baseado no trabalho conjunto de pesquisadores, com elevado grau de especializações. A Química Analítica é a área responsável por desenvolver novas metodologias de análises sendo variado seu campo de atuação, aplicáveis em laboratórios de mineradoras que demandam precisão nos resultados e possuem uma alta frequência de análise.

Para a determinação de um analito existem diferentes métodos, cada um se caracteriza por suas particularidades de detecção e/ou quantificação. (VAZ JUNIOR, 2010).

Para as análises de cassiterita nos laboratórios de mineradoras e metalúrgicas, são aplicadas várias técnicas analíticas, sendo que a mais utilizada é a titulometria, um método no qual o teor de uma substância desconhecida (problema) é determinada através da comparação do volume gasto da solução padrão com a massa ou volume

da solução problema. A solução-padrão é adicionada gradativamente até que ocorra a reação completa com o analito. Para isso é usado um indicador, que para as soluções de iodo é o amido, que apresenta uma coloração azul intenso determinando o ponto de viragem para as amostras de cassiterita. Este procedimento é denominado Iodometria, por empregar uma solução padrão de Iodeto de potássio e Iodato de potássio. Esta solução deve ser preparada e padronizada utilizando uma amostra de cassiterita com teor conhecido.

Antes da titulação (figura 4), é realizada a preparação da amostra, onde a mesma é cominuída, medindo sua massa em balança analítica e segue para o processo de fusão. Nessa etapa, partículas de estanho ficam totalmente solúveis o que possibilita a reação com a solução-padrão. Vale destacar que, na iodometria somente o teor de estanho é analisado, este fato gera uma segurança nos resultados pois elimina a interferência de outro elemento, o que pode acontecer com análises em métodos analíticos via raio x, devido a cassiterita variar sua composição dependendo da região de extração.

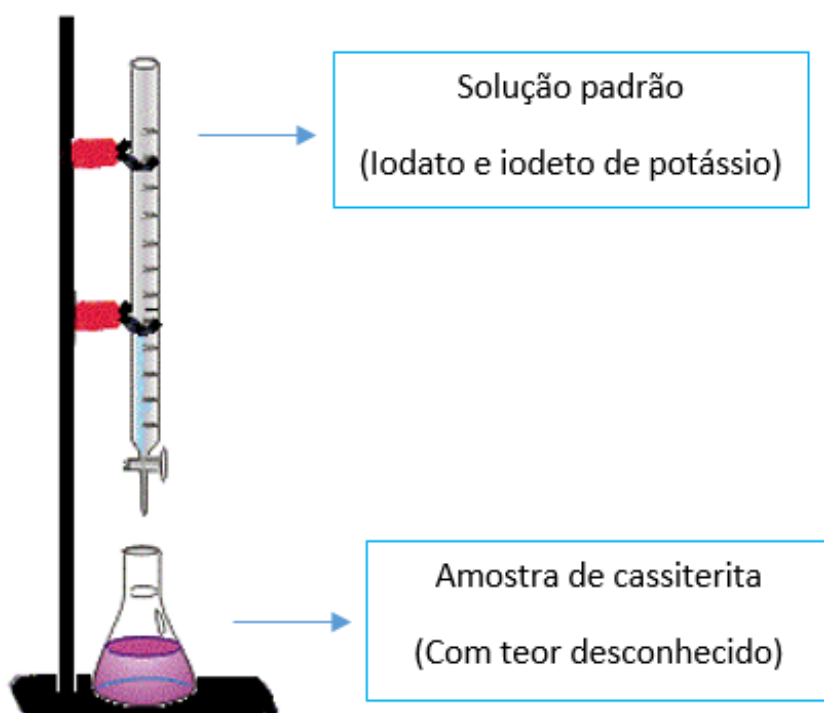


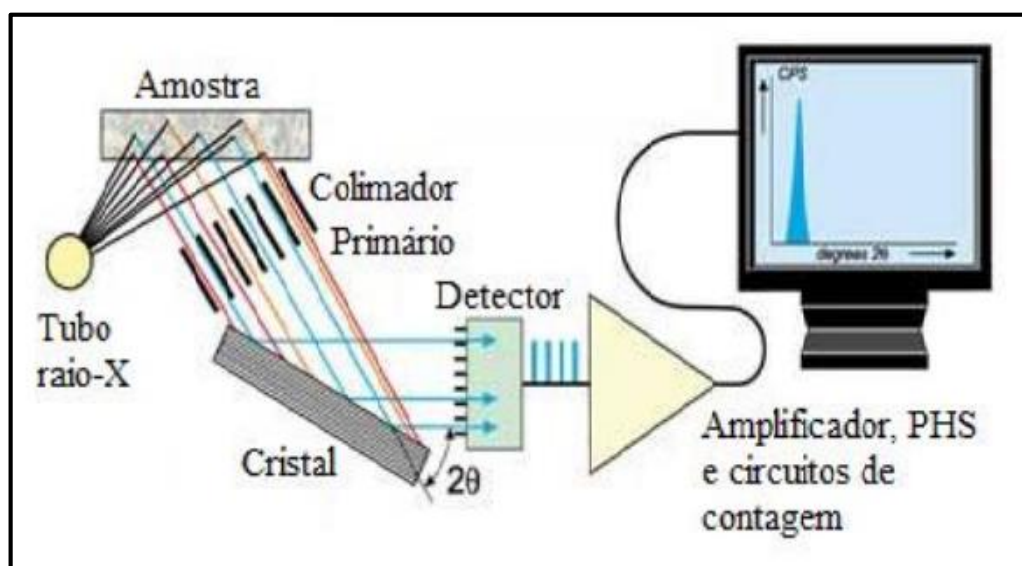
Figura 04 esquema de titulação

Outro método utilizado é o raio x, usado para a determinação do teor da cassiterita e análise por FRX, que visa estabelecer os aspectos quantitativos e qualitativos da amostra. Este método baseia-se na medição das intensidades dos

raios x, característicos de cada elemento que compõem a amostra analisada. Por meio da excitação dos elétrons, prótons e íons são acelerados e produzem fótons de luz ao mudarem seu estado energético. (MELO JÚNIOR, 2007). Barckla descobriu em 1904 que os metais com massa molecular maior produzem radiação secundária de comprimento de onda maior que o do feixe de raios x primários, os estudos também apresentaram que os raios x podem ser polarizados, permitindo a constituição da radiação eletromagnética transversa.

Frequentemente, utilizado nas indústrias, o FRX é empregado por promover análises rápidas para controle de qualidade de produtos, em mineradoras as análises se baseiam em estudos geológicos e em análises de minérios para redução.

Gameiro (2013) explica que a técnica de difração por sistema de dispersão - WDXRF separa os comprimentos de onda emitidos pela amostra de cassiterita. A fonte de raio x irradia uma porção fluorescente de radiação na amostra que passa por meio de um colimador para a superfície do dispositivo de difração, neste momento da análise, os comprimentos de ondas são difratados individualmente para o detector. Um goniômetro é usado para manter o ângulo entre o dispositivo de difração e o detector, este processo é apresentado na Figura 5:



Fonte GAMEIRO (2013).

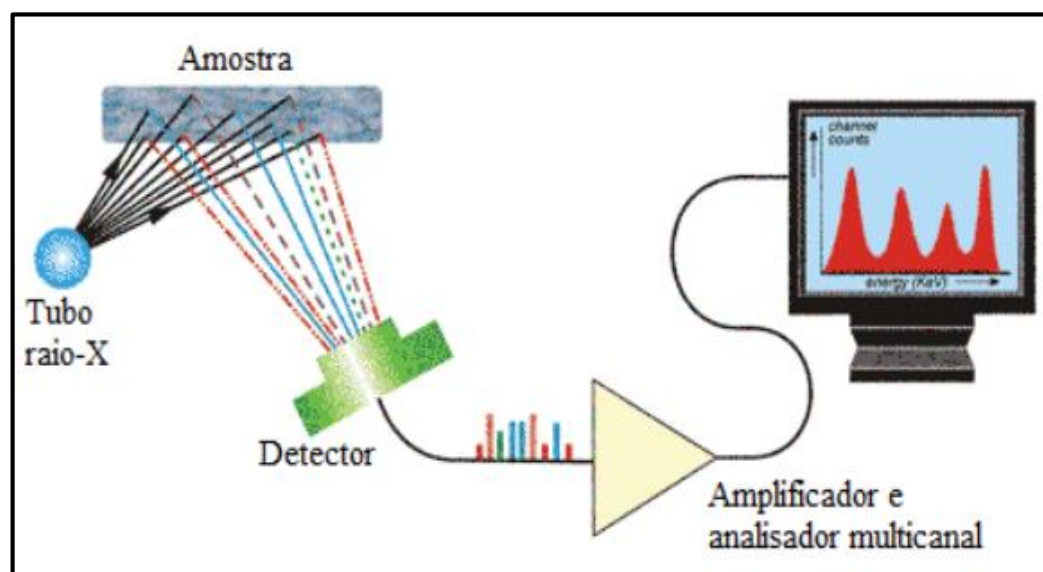
Figura 05 - espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

O aparelho de Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), outra técnica analítica empregada nas mineradoras, consiste em

duas unidades básicas: o sistema de detecção e a fonte de excitação, conforme apresentado na Figura 06. Usualmente este equipamento funciona com um semicondutor de alta resolução, pois a resolução do sistema de dispersão de energia é igual e diretamente com a resolução do detector. Este detector permite a determinação de todos os raios X emitidos pela amostra em uma mesma análise, isso acontece quando o detector está combinado a um analisador multicanal, proporcionando a visualização dos dados de forma rápida. (SANTOS, 2013).

A escolha da aquisição de um método analítico FRX pode se basear em diversos requisitos segundo as necessidades específicas de cada laboratório, como afirma Gameiro (2013):

A seleção do equipamento mais adequado é baseado nos requisitos para um dado propósito. Os espectrômetros de EDXRF são preferíveis se a informação multielementar for fundamental. Os espectrômetros WDXRF são escolhidos se o propósito for a determinação rápida e precisa de alguns elementos, mas onde a flexibilidade é de pouca importância. (GAMEIRO, p. 41, 2013)



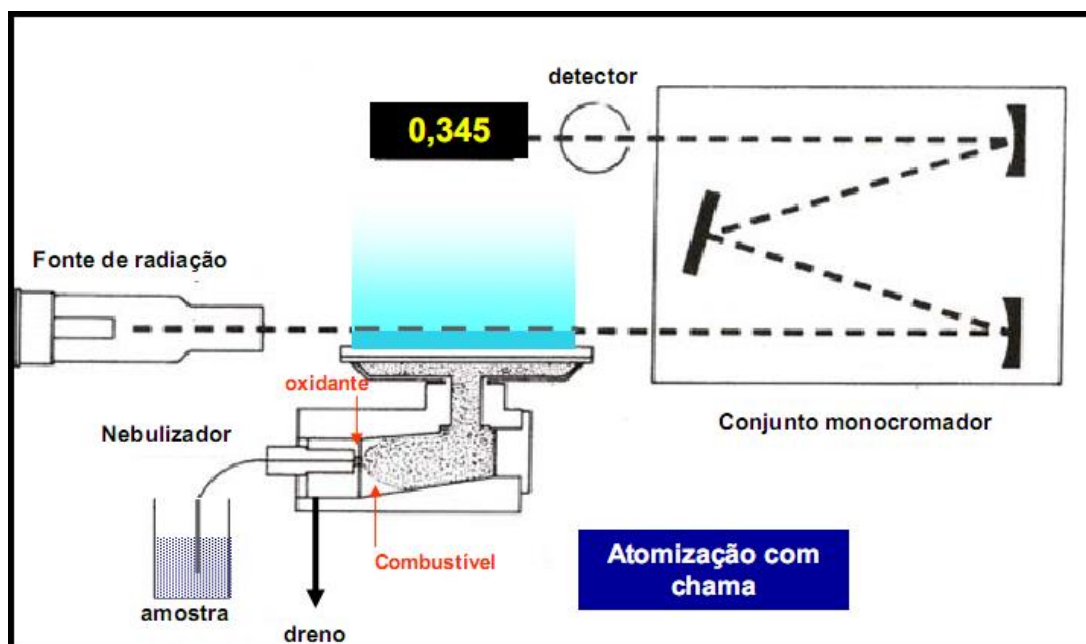
Fonte: GAMEIRO (2013).

Figura 06. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva

A um método que exige um pouco mais de tempo para a obtenção dos resultados é a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), este método tem como princípio fundamental analisar o elemento metálico de interesse no estado atômico vapor, onde seus elétrons transitam da camada de valência para um nível mais energético, isso gera um comprimento de onda. A radiação gerada por este processo é

absorvida pelo aparelho, e está diretamente ligada com a concentração dos átomos no estado fundamental do elemento analisado.

Houve uma grande evolução na produção de aparelhos de AAS, especificamente na década de 60, isso se deve a Amos e Willis que proporam a utilização da chama de óxido nitroso–acetileno, esta chama quando associada às características redutoras proporcionaram a atomização de elementos refratários que até então, não apresentavam resultados satisfatórios com este método. Existem diferentes aparelhos de AAS, na figura 07 podemos observar o esquema de funcionamento do aparelho espectrômetro de absorção atômica com chama.



Fonte: FIGUEIREDO (2008).

Figura 07: Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica com chama

Dentro do campo de ciências exatas há uma necessidade de aplicação de ferramentas analíticas capazes de determinar características quantitativas e qualitativas presentes em amostras de cassiterita como é o caso dos raios X. (NAGATA et al., 2001).

Tais métodos de análise precisam garantir resultados precisos e confiáveis, e mesmo que o desenvolvimento destes instrumentos permitam avanços nas análises de cassiterita, em muitos casos os instrumentos disponíveis não apresentam a confiabilidade necessária, além de ser comum a análise de amostras impuras dificultando ainda, mais a satisfação dos resultados devido a interferência de

contaminantes na leitura dos resultados. (CARASEK et al., 2002).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Comparar as técnicas analíticas Iodometria e as de Via raio x como métodos de determinação do teor de estanho.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar os aspectos históricos sobre o minério da cassiterita.
- Quantificar o teor de estanho nas amostras de cassiterita pelas técnicas Iodometria e via raio x.
- Relacionar a eficácia dos resultados das técnicas realizadas.

4 METODOLOGIA

A amostra de cassiterita utilizada para a realização da pesquisa foi extraída no Garimpo Bom Futuro, considerada a maior mina ao céu aberto do mundo. Os métodos usados para determinar o teor de estanho contido nessa amostra foram quatro métodos o WDXRF, EDXRF, AAS e Iodometria.

4.1 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF)

O método de WDXRF foi realizado no laboratório da Cooperativa Coopermetal localizada no distrito de Ariquemes, Garimpo Bom Futuro. O primeiro passo foi a preparação da amostra, este processo se baseia na diminuição das partículas da amostra, até obter uma amostra pulverizada, processo que faz o uso do equipamento descrito na Figura 08.



Fonte: DIALMÁTICA (2017).

Figura 08. Pulverizador de amostra.

Após a pulverização a amostra foi prensada em uma prensa hidráulica com o auxílio de uma fôrma de metal, formando uma pastilha ilustrada na figura 09. Essa pastilha é composta por 1g de cera de análise e 10 g de amostra de cassiterita puerizada.



Figura 09 - pastilha prensada em seu molde.

O aparelho usado para análise de WDXRF, foi o Supermini200 da marca Rigaku (Espectrômetro sequencial WDXRF de alta potência para bancada) apresentado na figura 10. A pastilha foi analisada pelo programa de varredura, no qual é realizado uma análise geral de todos os elementos presentes na amostra. O resultado é expresso em forma de picos e é a partir de suas interpretações que o equipamento gera um resultado final dado em porcentagem de SnO₂.

Para obtermos o resultado em Sn metálico é preciso utilizar cálculos descritos na equação 01.

| | |
|---|--------------|
| Teor de Sn = resultado em óxido de Sn x fator de correção (0,7876). | Equação 1 |
|---|--------------|



Fonte: RIGAKU (2017)

Figura 10 supermini200.

4.2 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

O método de AAS foi realizado na empresa White Solder Metalurgica® de Ribeirão Preto, São Paulo. Foi realizada uma Curva de Calibração do equipamento com as leituras dos padrões (amostras de cassiterita com teor de estanho conhecido), e assim avaliou-se o R^2 , que apresentou o valor de 0,9985.

Na realização do procedimento de análise via AAS fez uso do aparelho apresentado na figura 11.



Fonte: MINIBIZ (2017).

Figura 11 aparelho de espectrometria de absorção atômica (SpectrAA 55B).

A preparação da amostra para análise de AAS seguiu os seguintes passos: pesagem de 0,1386g de cassiterita, fusão em cadinho de níquel com carbonato de sódio (Na_2CO_3), e iodeto de potássio (KI) a 1.050°C por 15 min. Após resfriamento, a amostra foi solubilizada em HCl a 50%. Adicionou-se 20 mL de peróxido de hidrogênio para clarear a amostra turva. Levou-se à fervura por 40 min até reduzir o volume. A amostra foi filtrada e diluída em 200 mL, e retirado uma alíquota de 5 mL, transferido para um balão volumétrico de 100 mL e completou com água destilada (diluição de 20 vezes). A amostra passou por quatro leituras e o resultado final foi apresentado pelo equipamento sendo esse sendo uma média das 4 leituras.

Para interpretação dos dados obtidos nas análises faz uso das equações 2, 3 e 4.

$$\text{Teor de Sn} = \frac{\text{volume de ácido}}{\text{massa de cassiterita}} \times n^\circ \text{ de diluições} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Concentração de Sn em ppm} = \text{Teor em ppm diluído} \times \text{leitura em ppm} \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{Concentração (\%)} = \frac{\text{concentração de Sn em ppm}}{10.000} \quad \text{Equação 4}$$

4.3 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)

O método de raio x usado para análise é o EDXRF, o aparelho usado está apresentado na (figura 12). Neste método realizou-se a leitura da amostra em forma de pastilha prensada representada pela (figura 13). Neste ensaio foi pesado uma massa de 10 g de cassiterita e ácido bórico para a confecção da pastilha e a amostra também foi analisada em forma líquida diluída inicialmente, onde pesou-se 0,0832g de cassiterita e fundiu em 3 gramas de piro sulfato de potássio ($K_2S_2O_7$) e diluiu em 50 ml de água.



Fonte: RIGAKU (2017).

Figura 12: Rigaku NEX CG Energy Dispersive Spectrômetro de fluorescência de raios x.



Figura 13 pastilha prensada para análise no EDXRF.

Como a análise de EDXRF na amostra líquida, foi somente com diluição inicial, a expressão dos resultados é dado pela equação 5.

| | |
|---|-----------|
| $\text{Teor de Sn} = \frac{\text{volume de ácido}}{\text{massa de SnO}_2} \times \text{resultado do aparelho em ppm}$ | Equação 5 |
|---|-----------|

Para que se tenha o resultado em Sn metálico da amostra prensada, é preciso realizar uma convenção do resultado obtido pelo aparelho que está em óxido (SnO_2), este resultado se dá por meio da equação 1. Já o resultado de Sn metálico em % obtido a partir da amostra diluída é resultante da equação 4.

4.4 ANÁLISE QUANTITATIVA VIA TÉCNICA ANALÍTICA IODOMETRIA

As análises via úmida foram realizadas baseadas nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Norma Brasileira (NBR) – 6315 e American Society for Testing and Materials (ASTM) – B 339, feitas em triplicatas, sendo repetido o procedimento para obtermos uma ampla base de dados que se baseiam na pesagem de aproximadamente 0,2000 g de amostra de cassiterita. A dissolução da amostra é feita por meio da fusão em cadinho de ferro tendo como fundente o hidróxido de sódio (NaOH) em pérolas. A amostra funde por 5 min a 500°C.

Após o resfriamento é diluída em ácido clorídrico (HCl), adiciona-se aproximadamente 4 g de alumínio metálico na solução (este tem a função de atacar a amostra quebrando a ligação do oxigênio na molécula de estanho. É adicionado

Bicarbonato de sódio NaHCO_3 para evitar a presença de oxigênio (O_2). Em seguida foi realizada a titulação após a amostra atingir a temperatura ambiente, utilizando como solução padrão iodeto de potássio (KI) e iodato de potássio (KIO). O indicador usado é solução de amido de milho que apresenta um cor azul intensa para indicar o termino da reação, neste processo da reação o iodo se liga ao Sn^+ livre na solução substituindo assim o Oxigênio,

Para que possa se chegar ao resultado em porcentagem de Sn metálico, é preciso realizar um cálculo descrito na equação 6, que relaciona o volume gasto de solução padrão com a massa usada.

$$\text{Equação 6} \quad \text{Teor \%} = \frac{\text{volumen de solução padrão gasto} \times \text{fator da solução padrão}}{\text{massa de cassiterita}}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das técnicas utilizadas são apresentadas nos parágrafos seguintes. Foi dividido em quatro subcapítulos para destacar os resultados obtidos em cada análise.

5.1 TEOR DE SN OBTIDO VIA TÉCNICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF).

Para a análise via WDXRF, a amostra foi analisada no programa varredura sem curva específica para o elemento Sn, com possível desvio de 4%, no resultado obtido de SnO₂ que foi de 83,4566% com este resultado calculou-se, de acordo com a equação 01, obtendo como resultado final 65,7304% de Sn metálico, o resultado apresentado pode variar de 61,7304% a 69,7304% de Sn.

A leitura realizada gerou alguns gráficos, um deles apresenta a leitura através do cristal de lítio, flúor e escândio. O pico que representa melhor o resultado é o k-alfa sendo esse o mais sensível ao elemento Sn apresentado na figura 14.

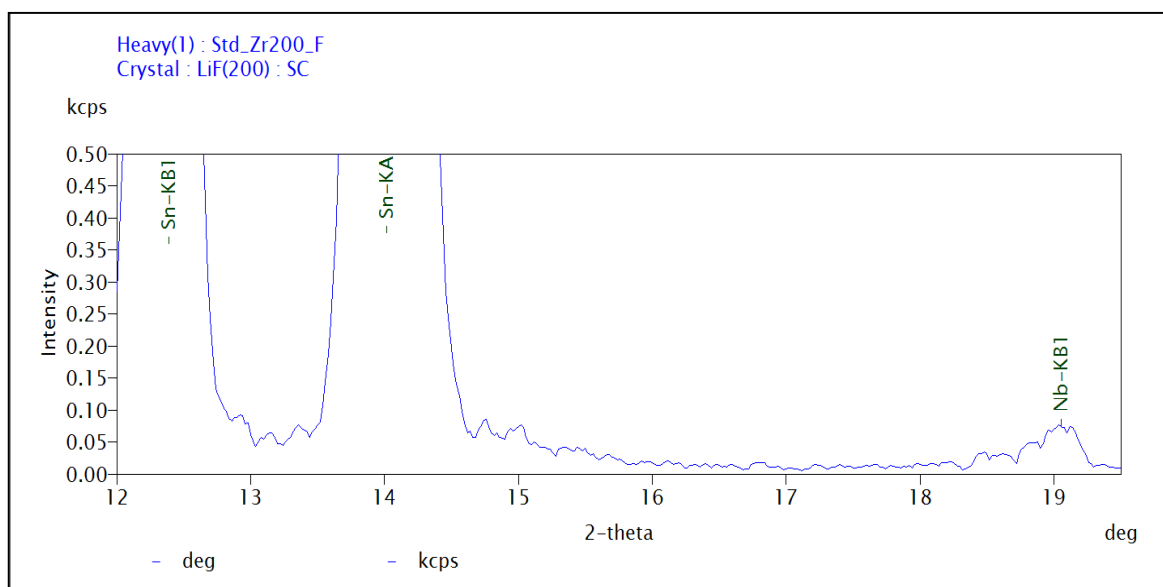


Figura 14--- Espectrograma obtido pela técnica WDXRF para uma amostra de cassiterita

5.2 TEOR DE SN OBTIDO VIA TÉCNICA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DE DISPERSIVA (EDXRF)

O resultado obtido por meio desta técnica foi de 61,05% de Sn metálico na amostra de cassiterita, este resultado tem 5% de erro podendo variar entre 57,99% a 64,1%), esta variação pode estar relacionada as seguintes variáveis, como calibração do aparelho ou interferências de contaminantes presentes na amostra, na leitura do equipamento.

A leitura do material prensado foi de 79,0047% de SnO₂, ou seja óxido de estanho e para atender nosso objetivo de termos o resultado em Sn metálico desenvolveu os cálculos seguindo a equação 1, que apresentara um teor de Sn metálico de 62,22 %.

Como a leitura não foi especifica para o elemento Sn o resultado pode apresentar variação de 2% sendo que o resultado pode variar de 60,22% a 64,22% de estanho metálico contido na amostra de cassiterita.

O aparelho disponibiliza a visualização dos espectrogramas (figura 15) gerados na análise da amostra de cassiterita, o cristal que é escolhido para obtenção dos dados de Sn é o de alumínio (Al) que por ser especifico para elementos com massa molecular maior, apresenta um resultado com menos variação. O espectrograma usado é o Sn ka localizado em 25 keV.

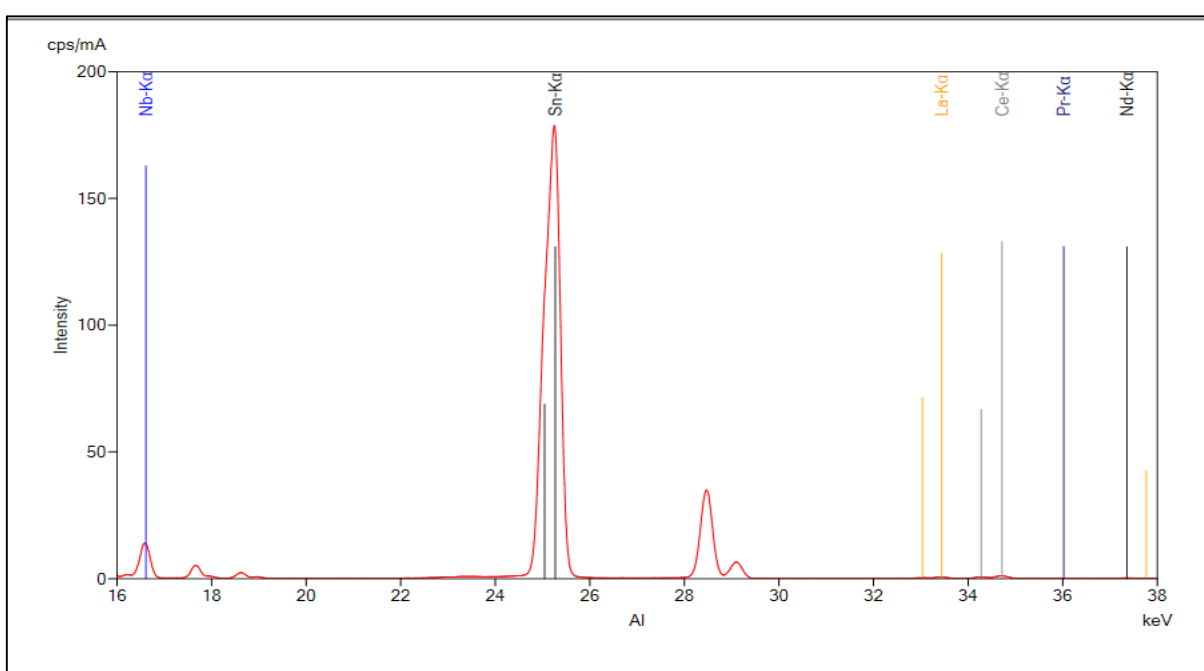


Figura 15 – Espectrograma obtido pela técnica EDXRF

5.3 TEOR DE SN OBTIDO VIA TÉCNICA ANALÍTICA ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

Depois do equipamento calibrado e com a curva pronta, realizou se quatro leituras no equipamento de absorção atômica, essas leituras apresentaram uma média de resultado de 10,76 ppm, o que equivale a 61,6% de Sn metálico.

A variação deste equipamento pode ser de 2% sendo possível o resultado de Sn se apresentar de 59,6% a 63,6%, esta variação é relativamente baixa.

5.4 TEOR DE Sn OBTIDO VIA TÉCNICA ANALÍTICA IODOMETRIA

Os resultados obtidos na realização das análises por via úmida são apresentados na tabela 02. Foi utilizada a equação 6 para determinar tais valores.

| Amostra | Massa (g) | Volume (mL) | Teor Sn (%) |
|----------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 01 | 0,2023 | 24,11 | 61,53 % |
| 02 | 0,2547 | 30,5 | 61,38 % |
| 03 | 0,2002 | 23,9 | 61,19 % |
| 04 | 0,2047 | 24,6 | 61,60 % |
| 05 | 0,2132 | 25,7 | 61,79 % |
| 06 | 0,2204 | 26,4 | 61,40 % |

Tabela 02--- Resultados das análises via úmida

A média dos resultados obtidos nas titulações foi de 61,37% de Sn, apresentando um desvio padrão de 0,001703917%, com base neste resultado pode se afirmar que os resultados das titulações apresentados na quarta coluna foram exatos, gerando uma confiabilidade maior para esta técnica.

Os procedimentos que estão descritos nesta pesquisa são muito importantes para as metalúrgicas e mineradoras, pois é a partir destes resultados que se agrega um valor financeiro no material analisado, sendo assim a amostra de cassiterita deve passar por um processo de preparação minucioso e detalhado, para que todas as análises sejam procedidas de forma correta, para isso é preciso que uma pessoa capacitada as realize.

Nos equipamentos há uma grande dificuldade na interpretação dos dados obtidos por se tratar de um minério que possui diversos contaminantes que podem variar de acordo com o local onde foi extraído esta cassiterita, este fato dificulta a precisão dos equipamentos via raio x por causarem interferências no resultado principal que é o Sn metálico, porém esses equipamentos podem sim apresentar um resultado correto como foi observado na técnica AAS, mas como já se destacou a cassiterita é variável dificultando uma técnica padrão, via raio x. Já na análise via úmida as soluções usadas são preparadas para determinarem somente o Sn, mesmo que os contaminantes estejam presentes na amostra estes não interferem pois não reagem com as soluções usadas nas análises, dando uma confiança maior para os resultados desta técnica.

CONCLUSÃO

Foi possível realizar ensaios nas amostras de cassiterita aplicando as técnicas via iodometria e via raio x para determinar o teor de Sn. Todas as técnicas apresentaram resultados coesos, sendo que pode se destacar a iodometria. Isso se deve ao fato de apresentar baixo custo de análise, exatidão nos resultados, por determinar somente Sn metálico, além da facilidade do procedimento de análise, em comparação com as técnicas via raio x utilizadas. Também se destaca por apresentar resultados de fácil interpretação sem interferência de contaminantes, como normalmente ocorre nas técnicas via raio x, ambas técnicas são utilizadas em empresas metalúrgicas e mineradoras, porém a que é validada para a determinação do teor de Sn nos procedimentos internos é a iodometria.

Dessa forma esse trabalho serve como documento técnico norteador para auxiliar as empresas mineradoras na aquisição de equipamento e também no investimento de capacitação de seus colaboradores, além de possibilitar maximizar seus lucros.

REFERÊNCIAS

VAZ JUNIOR, Sílvio. Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis. **Circular Técnica**, Brasília, v. 1, n. 1, p.1-7, dez. 2010. Mensal. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/872917/1/CIT03.pdf>>. Acesso em: 18 maio 2017.

ANDRADE, Ronaldo Quintela de. Iniciação á pratica de laboratório. 2. ed. São Paulo: Delicatta, 2012.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Relatório Técnico 67 Perfil do Estanho, Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2009. Disponível em:<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P41_RT67_Perfil_do_Estanho.pdf/d681a8e2-aa84-49bc-aed9-ea498c7570b6>. Acesso em:29 out. 2016.

BRISOLA, Daisiana; FERNANDES, Thais de Lima Alves Pinheiro. Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotometro de fluorescencia de raios x. 2008. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2012/11/Quarteamento.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2016.

MARCONI, Marina de Andrade; LAKATOS, Eva Maria. Metodologia científica. 6. ed. São Paulo: Atlas S.a, 2011.

MARIA LUCIA CAVIANATO (Sao Paulo). Quantum Books Ltd. Rochas e minerais: guia pratico. Sao Paulo: Nobel, 1998.

RONDÔNIA. Montezuma Cruz. Governo Estadual (Org.). MINÉRIO DE ESTANHO: É de Rondônia quase a metade da cassiterita do País. 2015. Disponível em: <<http://www.rondonia.ro.gov.br/2015/01/36718/>>. Acesso em: 26 out. 2016.

SOUZA FILHO, Marinho Celestino de; PRADO, Marcelo Lazaretti Rodrigues do; SILVA, Djalma Moreira da. BREVE HISTÓRICO DE RONDÔNIA, ARIQUEMES E DO

GARIMPO BOM FUTURO. Gestão Universitária, Ariquemes, p.01-20, 12 jun. 2013. Semanal. Disponível em: <http://www.redemebbox.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=28119:2013-06-12-19-29-12&catid=294:300&Itemid=21>. Acesso em: 26 out. 2016.

ZAN, Renato André et al. O Garimpo Bom Futuro como Ferramenta para o Ensino de Química e da Educação Ambiental. Monografias Ambientais, Ariquemes, v. 7, n. 7, p.1657-1669, mar. 2012. Semanal. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/remoa/article/viewFile/5323/3309>>. Acesso em: 24 out. 2016.

MARIA LUCIA CAVIANATO (São Paulo). Quantum Books Ltd. Rochas e minerais: guia pratico. São Paulo: Nobel, 1998.
RONDÔNIA. Montezuma Cruz. Governo Estadual (Org.). MINÉRIO DE ESTANHO: É

de Rondônia quase a metade da cassiterita do País. 2015. Disponível em: <<http://www.rondonia.ro.gov.br/2015/01/36718/>>. Acesso em: 26 out. 2016.