

CAPÍTULO 22

Fluorita

João Alves Sampaio¹
Carlos Adolpho Magalhães Baltar²
Mônica Calixto de Andrade³

1. INTRODUÇÃO

A fluorita é a maior fonte comercial do elemento flúor, descoberto por (Scheele), em 1771, e isolado pela primeira vez em 1886, por H. Moissan (Fulton e Montgomery, 1994). O nome fluorita deriva do latim fluere, que significa fluxo.

A fluorita foi usada pelos antigos gregos e romanos para fins ornamentais, como vasos, taças de bebidas e tampos de mesas. Vários povos antigos, incluindo os chineses e índios americanos, produziam esculturas ornamentais e figuras em grandes cristais de fluorita. A utilidade do mineral como fundente foi mencionada por Agrícola, na Europa, apenas no século XVI.

A mineração de fluorita iniciou-se em 1775, na Inglaterra. No entanto, a sua produção só teve impulso com o progresso da indústria siderúrgica, na qual o mineral é usado até hoje como fundente. O uso comercial da fluorita foi consagrado após sua utilização nas indústrias química, siderúrgica e cerâmica, durante a Segunda Guerra Mundial.

Em 1942, começou o emprego do fluoreto de hidrogênio (HF) como catalisador na produção de aquilato (alkylate), destinado à produção de gasolina com elevada octanagem e à obtenção do gás Freon, usado nos sistemas de refrigeração.

A flotação seletiva, desenvolvida na década de 30, e o uso do processo de separação por meio denso constituíram suportes tecnológicos que favoreceram o aumento da produção comercial de fluorita. Tais avanços viabilizaram o

¹Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

²Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

³Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora do IPRJ/UERJ.

beneficiamento de minérios de fluorita com dolomita e barita, enquanto as técnicas de briquetagem e pelletização permitiram o aproveitamento dos finos de fluorita na indústria metalúrgica.

A fluorita é utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos nas áreas da química, metalurgia, cerâmica, dentre outras. Destacam-se como principais produtores de fluorita: China (51,4%), México (17,8%), Mongólia (6,9%), África do Sul (4,5%) e Rússia (3,9%). As maiores reservas lavráveis de fluorita estão na África do Sul (17,1%), México (13,3%) e China (8,8%), de acordo com dados do DNPM (Peçanha, 2007).

A produção brasileira de fluorita beneficiada, em 2006, foi de 63,6 mil t, distribuídas entre o grau ácido (65%) e o grau metalúrgico (35%). A demanda interna de fluorita depende das produções de ácido fluorídrico, aço e alumínio. De qualquer modo, a produção nacional não atende ao mercado interno: Como conseqüência, no ano de 2006, o Brasil importou 15,1 mil t de fluorita grau ácido e 17,8 mil t de fluorita grau metalúrgico (Peçanha, 2007). No Brasil os estados produtores são Santa Catarina, com 73,6%, e Rio de Janeiro, com 26,4% (DNPM, 2006).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Mineralogia

Fluorita (fluoreto de cálcio, CaF_2) é um mineral de cor muito variável, clivagem perfeita, hábito predominantemente cúbico, traço incolor e brilho vítreo (Harben, 1995). Teoricamente, a fluorita pura (CaF_2) contém 51,1% de cálcio e 48,9% de flúor. Todavia, há sempre alterações na sua rede cristalina, na qual o cálcio pode ser substituído por outros elementos, com mais freqüência, por cério e ítrio. Também podem ocorrer inclusões mecânicas, fluidas e sólidas. Vários minerais, tais como calcita, barita, quartzo, celestita, sulfetos e, são impurezas comuns em ocorrências de fluorita.

A fluorita ocorre, com maior freqüência, em cristais isométricos bem desenvolvidos, formando cubos e octaedros. A forma cristalina do mineral exhibe uma variação de cores, tais como: verde, violeta, azul, amarelo, roxo, branco e incolor. Possui uma densidade entre 3,0 a 3,6 e dureza 4 na escala de Mohs. Quando a fluorita ocorre em outras formas, a dureza varia entre 3,01 e 3,6, na mesma escala.

Outros minerais, criolita, fluorapatita, salaita (MgF) e vilialmita (NaF), contêm quantidades significativas de flúor. Entretanto, apenas os dois primeiros são passíveis de serem aproveitados economicamente como fonte natural de flúor.

A criolita, um hexafluoralumínio de sódio (Na_3AlF_6), é um mineral raro encontrado em quantidades comerciais somente na Groenlândia. No Brasil, ocorre associada à cassiterita na mina de Pitinga, no estado do Amazonas; entretanto não há notícias do seu aproveitamento econômico como subproduto da cassiterita. Devido à sua escassez na forma natural, o complemento para atender à sua demanda provém da criolita sintética, usada basicamente na produção de alumínio metálico, por meio do processo Hall-Réroult.

A fluoroapatita $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_3)_2$ constitui-se em uma fonte natural de fosfato para produção de fertilizante e contém flúor na proporção de 10:1 (P_2O_5 :F). Visto que a quantidade de P_2O_5 no fosfato comercial varia de 28 a 38%, o flúor contido pode ser de 3 a 4%. Como a quantidade de rocha fosfática produzida no mundo é superior a 100 milhões de toneladas, teoricamente, cerca de 4 milhões de toneladas de flúor estão disponíveis em toda rocha minerada. Ao contrário da criolita, esta é uma fonte potencial de flúor. No entanto, a obtenção desse elemento com base em concentrados de fluorita ainda é a prática mais usada em todo o mundo (Harben, 1996).

Geologia

A fluorita ocorre segundo uma multiplicidade de ambientes geológicos, evidenciando que as deposições aconteceram sob condições físicas e químicas diversas. Em consonância com a perspectiva econômica, as mais importantes formas de ocorrência do mineral são:

- (i) filões em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares;
- (ii) depósitos estratiformes em rochas carbonatadas;
- (iii) substituindo rochas carbonatadas ao longo dos contatos com rochas ígneas intrusivas;
- (iv) depósitos marginais em rochas carbonatíticas e alcalinas;
- (v) concentrações residuais resultantes do intemperismo de depósitos primários.

No Brasil, as principais minas de fluorita em operação encontram-se no distrito fluorítico de Santa Catarina, compreendendo uma área da ordem de

2.000 km². A geologia da área é constituída de granitos recortados por diques de riolito. Sobre essa estrutura, estão depositados os sedimentos da Bacia do Paraná, caracterizados por arenitos, siltitos e folhelhos. Toda a seqüência está recoberta por basaltos e recortada por diques de diabásio. As mineralizações de fluorita ocorrem em forma de filões, formados pelo preenchimento de falhas preexistentes. Esses filões ocorrem, geralmente, inclinados, com possanças de comprimentos variados cortando todas as litologias, encaixando-se preferencialmente nos granitos e estreitando-se ao penetrarem as rochas sedimentares e os basaltos. Os filões de fluorita são caracterizados por uma variação de tonalidade, que vai desde o verde escuro, nas laterais, passando para o verde claro, roxo, amarelo e incolor até o centro. Essa variação de cores é determinada pela composição química e temperatura do fluido mineralizante de origem hidrotermal (Bourne, 1994).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Lavra

A fluorita é muito resistente ao intemperismo químico, o que contribui para sua estabilidade nas condições de superfície. Paradoxalmente, suas características de maciez e clivagem favorecem o processo de decomposição em solos úmidos ou quando exposta à ação da água de superfície, em geral corrente. Como resultado, são encontradas jazidas constituídas de fragmentos de fluorita, associados à argila, cuja lavra torna-se possível mediante uso de dragas ou scrapers. Assim, algumas jazidas de fluorita possibilitam a lavra a céu aberto.

Nas jazidas profundas e em filões, as quais são as situações mais comuns, utiliza-se a lavra subterrânea, segundo o método shrinkage. O índice de mecanização depende do método de lavra e das dimensões do empreendimento mineiro.

No Brasil, todas as minas de fluorita são subterrâneas, e a lavra é feita segundo os métodos shrinkage e rebaixo de câmaras. Nas minas com encaixante sem resistência mecânica, após o escoramento das galerias, a lavra é feita pelo método de "corte e enchimento". Em geral, a cada 50 m de profundidade são desenvolvidas galerias horizontais que acompanham a direção do filão de fluorita. Essas galerias servem para o trânsito de pessoal, escoamento de minério, instalação de redes de ar comprimido, água e energia elétrica, além de circulação da ventilação no subsolo. Após o desenvolvimento da galeria

horizontal, a cada 80 m, é preparado um bloco de lavra, classificado como unidade de desmonte de minério, individualizada por duas chaminés. O desmonte do minério é feito de maneira ascendente, entre os dois níveis que delimitam o bloco, finalizado ao aproximar-se do nível superior. Mantém-se um pilar do minério in situ, entre a face do desmonte e o nível superior, com 2,0 m de espessura. Após o desmonte do minério, procede-se ao transporte de 30% em volume do mesmo, correspondente ao empolamento. Esse procedimento cria um espaço vazio no topo do bloco, que é utilizado para circulação de pessoal. O volume residual do minério desmontado permanece estocado no interior do bloco, servindo de piso. Ao concluir o desmonte do minério no bloco de lavra, o material estocado é transportado para a superfície. Esse transporte é feito, horizontalmente, no nível da lavra, pelos comboios tradicionais de locomotiva a diesel e, verticalmente, por um guincho no poço.

Processamento

O processo geralmente utilizado em usinas de beneficiamento de fluorita consiste de duas etapas. A primeira tem por fim a produção de concentrado de grau metalúrgico e consta, basicamente, das operações de britagem, separação granulométrica (com o propósito de obter um produto com granulometria que atenda às especificações para o uso metalúrgico) e separação gravítica em meio denso. Essa operação é realizada com auxílio de equipamentos do tipo tambores de meio denso, hidrociclones de meio denso (equipamentos versáteis, usados no processamento das frações mais finas) ou o *dyna-whirlpool*. O meio denso utilizado é uma suspensão de ferro silício, preparada afim de possuir uma densidade intermediária entre a fluorita (3,0 a 3,6) e os minerais de ganga (em torno de 2,7). A densidade da polpa deve ser controlada a fim de proporcionar um concentrado com o teor adequado ao uso na metalurgia.

Em países com abundância e, conseqüentemente, baixo custo de mão-de-obra, a fluorita grau metalúrgico pode ser obtida por catação manual. No passado, em Santa Catarina, esse método era utilizado para uma pré-concentração do minério, antecedendo a separação em meio denso (Klippel, 1999).

A etapa seguinte, para obtenção do concentrado grau ácido, consta de moagem, separação granulométrica e flotação. A alimentação da flotação tem, em geral, granulometria inferior a 150 μm . Quando há lama no minério, em geral, realiza-se uma deslamagem prévia. No caso dos minérios com ganga silicatada, o processo é bastante simples. Usa-se um coletor derivado de ácidos

carboxílicos e, geralmente, o silicato de sódio como dispersante e depressor para a ganga. Situação mais delicada acontece quando surgem minerais como calcita e barita. Estes minerais também flutam com coletores carboxílicos, dificultando a seletividade. Para a depressão da calcita, costuma-se usar amido ou quebracho. Para deprimir a barita, é comum o aquecimento da polpa a temperaturas de até 90°C. Assim, é possível solubilizar os sais carboxílicos de bário formados na superfície do mineral (Fulton e Montgomery, 1994).

Quando há sulfetos no minério, a sua remoção é levada a efeito também por flotação, utilizando xantato como coletor, em uma etapa que antecede a concentração da fluorita. A princípio, procede-se à remoção dos sulfetos de chumbo e, em seguida, a do zinco, que pode ser deprimido com cianeto ou dicromato de potássio. Entre os reagentes complementares do processo, destacam-se:

- (i) quebracho, utilizado como depressor dos minerais calcita e dolomita;
- (ii) silicato de sódio, para promover a dispersão da polpa e deprimir os óxidos de ferro e sílica;
- (iii) cromatos, amido e dextrina, em geral, para deprimir a barita;
- (iv) cianeto, empregado para deprimir os sulfetos residuais;
- (v) óxido de cálcio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, reagentes mais utilizados no controle do pH.

A barita pode ser obtida como subproduto comercial, no processamento de fluorita por flotação. Isso acontece em poucas unidades industriais, em virtude do baixo teor de barita nos minérios de fluorita.

Com a escassez no suprimento do concentrado natural de fluorita, tipo compacto, os processos de aglomeração, pelotização e briquetagem dos concentrados de flotação tornaram-se mais empregados. Hoje são aglomerados tanto os concentrados finos da flotação e as frações mais finas, oriundas do peneiramento nas diversas etapas do processo de beneficiamento dos minérios de fluorita. Esse procedimento viabiliza o aproveitamento de finos desse mineral, para fins metalúrgicos.

Nas unidades industriais de processamento por flotação de minérios de fluorita, utilizam-se tanto células mecânicas convencionais como colunas de flotação, gerando concentrados de fluorita com teores elevados de CaF_2 .

Processamento de Minérios de Fluorita no Brasil

No Brasil, o processamento de minério de fluorita segue a rota tradicional. O minério lump é concentrado por meio denso com auxílio de um tri-flow, ou seja, um dyna-wirpool com seção dupla, a partir do qual são obtidos produtos com granulometria entre 8 e 20 mm. O produto com teor de 82,6% de CaF_2 , é o concentrado grau metalúrgico. O misto, com teor de 34,8% de CaF_2 constitui a alimentação da flotação. O fluxograma da operação encontra-se ilustrado na Figura 1 (Sampaio et al., 2001).

O concentrado de grau ácido é obtido por flotação. O processo consiste em uma etapa rougher e duas etapas de limpeza. Os reagentes utilizados são: tall oil (coletor), silicato de sódio e um amido de milho (depressores). O pH é regulado por meio de carbonato de sódio. O processo proporciona a obtenção de um concentrado com teor de 96% de CaF_2 e 2% SiO_2 . No fluxograma da Figura 2, estão ilustradas as diversas operações do processo de flotação (Sampaio et al., 2001).

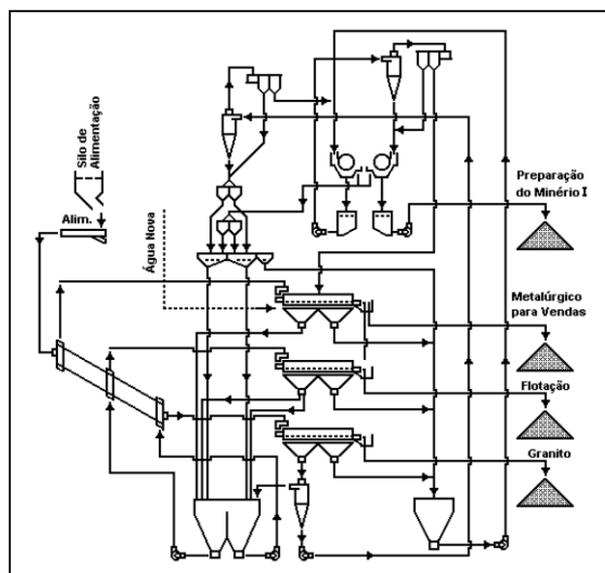


Figura 1 – Fluxograma de concentração, em meio denso, de minério de fluorita (Sampaio et al., 2001).

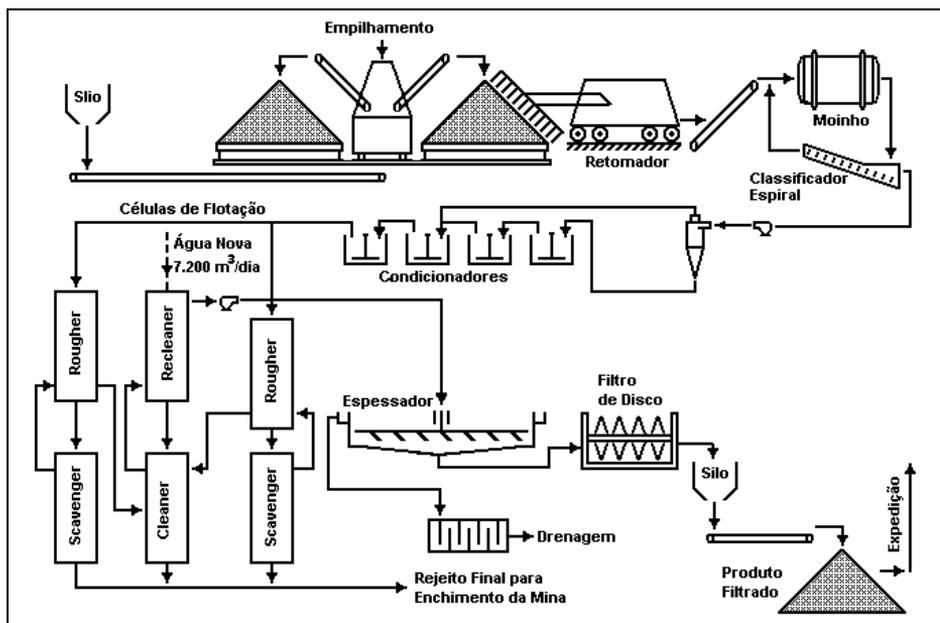


Figura 2 – Fluxograma de concentração de fluorita de Santa Catarina por flotação (Sampaio et al., 2001).

4. USOS E FUNÇÕES

A fluorita possui uma ampla variedade de utilização industrial, considerada vital para a segurança e economia de um país (Miller, 2001).

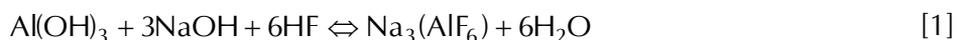
Fluorita Grau Ácido

O concentrado de grau ácido é utilizado como fonte do elemento flúor, para obtenção de ácido fluorídrico (HF), matéria-prima para a obtenção de diversos produtos químicos genericamente designados de “fluoroquímicos”. Na produção do HF são utilizados concentrados de fluorita com as especificações ilustradas na Tabela 1. O concentrado de fluorita é solubilizado com ácido sulfúrico, resultando nos produtos finais CaSO_4 e HF, produzido em banho anidrido. O flúor elementar é obtido com base em ácido fluorídrico anidro, por meio de eletrólise.

A produção dos compostos fluorcarbonetos inclui os clorofluorcarbonos (CFCs), os hidrofluorcarbonos (HFCs) e os hidroclorofluorcarbonos (HCFCs). Os EUA utilizam entre 55 e 70% do ácido fluorídrico na fabricação dos

fluorcarbonetos, enquanto proporções pouco menores são praticadas na Europa e Ásia. Os CFCs são caracterizados pela extrema inércia e estabilidade química, sendo bastante usados em refrigerantes, plásticos, solventes, lubrificantes e extintores de incêndio, entre outros. Com base nos fluoretos, são fabricados gases tipo Freon com aplicação nos sistemas de refrigeração e muito utilizados pelas indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos. Também são usados como propelentes de aerossóis empregados na fabricação de inseticidas, dentre outros. Quando lançado na atmosfera, atinge sua camada superior e reage com o ozônio, formando o chamado “buraco de ozônio”.

A criolita e o fluoreto de alumínio são matérias-primas essenciais para obtenção do alumínio metálico pelo processo Hall-Héroult. A criolita é um mineral explorado na Groenlândia, cuja produção não atende à necessidade do mercado. Neste caso, a criolita sintética complementa a demanda comercial e é obtida segundo a Equação 1.



A redução, que transforma a alumina em alumínio metálico, é realizada segundo um processo eletroquímico em sais fundidos, no qual a alumina é dissolvida em um banho de criolita, na sua temperatura de fusão (1.010°C). Com a passagem da corrente elétrica através da solução (banho), o oxigênio migra para o anodo de carbono com o qual reage, gerando dióxido na superfície anódica. Ao mesmo tempo, ocorre a redução do alumínio na superfície do catodo.

A alumina fundida é má condutora de eletricidade, daí a necessidade da sua mistura com a criolita, que, entre outras funções, melhora a condutividade elétrica do banho e reduz o ponto de fusão da mistura, possibilitando a redução do consumo de energia no processo, que se situa em torno de 13.000 kWh/t de alumínio metálico produzido. Para cada tonelada de alumínio metálico produzido, são consumidos 12 kg de criolita. O fluoreto de alumínio também é utilizado no processo de redução da alumina, uma vez que, assim como a criolita, aumenta a eficiência farádica do processo eletroquímico. O fluoreto de alumínio é ainda empregado na indústria cerâmica, para produção de material refratário e na obtenção de silicatos de alumínio.

Produção de outros Fluoretos Inorgânicos

Os hidrofluoretos de amônio (HF) são utilizados no polimento de alumínio, como agente para opacificar vidros e também como agente auxiliar de limpeza na produção de óleo. Além destas aplicações, destaca-se, ainda, o uso desses produtos como: inseticidas, anti-sépticos, aditivos cerâmicos, fundentes, na galvanoplastia, entre outros.

Os fluoretos de potássio são usados, principalmente, como um composto de fluoridização, na produção de fluoraromáticos e como fundente, nos processos de soldagem. Recentemente, muitos produtores aperfeiçoaram seus produtos com o fim de buscar novas aplicações (Liancheng, 2001).

O hexafluoreto de enxofre, um dielétrico de alta estabilidade, é usado em transformadores de alta tensão e guias de válvulas de radares.

Os compostos triclorofluoreto (chlorine trifluoride), fluoreto de lítio, fluoreto de sódio e hexafluoreto de tungstênio são utilizados na metalurgia, na conservação de madeira, herbicidas, produtos de higiene bucal e na fluoretação de água, como agente preventivo das cáries dentárias.

O HF é usado diretamente na fabricação de cimento portland e em processos de alquilação do petróleo (petroleum alkilation), para produção de combustíveis de alta octanagem, utilizados principalmente na aviação e no automobilismo.

Além de produzir o HF, parte do concentrado de grau ácido é também consumido nas indústrias de refratários e soldas, como material de revestimento de hastes para fabricação de soldas e na fabricação de eletrodos, na decapagem de metais, esmaltes, esculturas e polimento em vidros, além de várias aplicações na área da galvanoplastia (Klippel, 1999).

Fluorita grau metalúrgico

O concentrado de grau metalúrgico é utilizado, principalmente, na indústria siderúrgica, com a função de promover a fluidização de escórias na produção de aço. O concentrado de fluorita é adicionado na proporção de 1 a 10 kg/t de aço produzido. Como a fluorita tem baixo ponto de fusão (1.270°C), a sua presença contribui para uma redução no ponto de fusão da escória, o que aumenta sua reatividade química.

A formação de uma mistura eutética, com baixa temperatura de fusão, promove a fluidez da escória. Para essa mistura, dirigem-se as impurezas do minério de ferro. Além disso, facilita a transferência do enxofre e fósforo, presentes no aço para a escória. O consumo de fluorita por tonelada de aço produzido depende do tipo de forno utilizado. Desse modo, para fornos de soleira aberta, o consumo é de 1,6 kg/t de aço produzido; 4,0 kg/t, em fornos elétricos e 6,0 kg/t, em conversor de oxigênio. Embora os processos atuais reduzam o consumo de fluorita grau metalúrgico, a siderurgia continua ocupando posição de destaque no consumo deste produto. Com a mesma finalidade, a fluorita é utilizada na fundição de ferroligas especiais, na fundição de zinco, magnésio e outros, na qual atua como fundente na proporção de 7 a 9 kg/t do metal fundido (Bevilacqua, 1973).

A fluorita de grau metalúrgico é também usada na indústria cimenteira, na qual é misturada às demais matérias-primas, com a função de diminuir a temperatura de trabalho do forno rotativo; isso reduz o consumo de energia térmica, com conseqüente economia de combustível. A presença da fluorita também proporciona um aumento da produção de silicato tri-cálcico. Este composto químico é responsável pelo amolecimento do clinker, o que implica em menor tempo de moagem e economia de energia elétrica (Miller, 2001).

Fluorita usada na Indústria de Vidros

A fluorita é empregada na fabricação de vidros em razão de algumas das suas propriedades, dentre as quais (Skillen, 1993; Bourne, 1994):

- (i) atua como opacificador quando aplicada em igual quantidade com os feldspatos, na manufatura do vidro cristal;
- (ii) possui baixo índice de refração e pequena dispersão, o que favorece a manufatura de vidro cristal;
- (iii) atua com auxiliar de fluxante na produção de certos de vidros transparentes;
- (iv) forma complexos, como o ferro-flúor (FeF_6), que atua no sentido de conferir lustro e descolorir o vidro;
- (v) em pequenas quantidades, nos vidros soca-cal, atua como agente fluxante; além disso, o F_2 reduz a tensão superficial do vidro fundido e diminui a espuma do processo.

Muitos tipos de fibras de vidros contêm fluoretos que são, às vezes, adicionados como fluorita e servem para auxiliar o fluxante contido na composição da matéria-prima. Contudo, o aumento significativo da pressão ambiente e outros fatores operacionais causados pelo emprego da fluorita limitam significativamente o uso deste insumo mineral na fabricação de vidros.

Fluorita usada na indústria cerâmica

A fluorita é um constituinte nas formulações de vidrados, cerâmica branca e vernizes, embora o seu potencial de uso ainda não tenha sido suficientemente explorado.

Nos esmaltes, o mineral encontra limitação como agente de embranquecimento do produto final. A presença de fluorita contribui para a formação de produtos finais voláteis na forma do composto gasoso SiF_4 . Acredita-se que este fluoreto pode, eventualmente, destruir os refratários do forno, exigindo atenção especial para operações com temperaturas elevadas. Além disso, há formação de pontos negros no esmalte, se a temperatura de queima não for devidamente controlada.

Mesmo assim, é possível que a fluorita e outros compostos de flúor atinjam as características necessárias para uso nos esmaltes cerâmicos, embora o sucesso das aplicações esteja relacionado ao conhecimento técnico especializado sobre o comportamento desses insumos nos ambientes de sinterização. Desse modo, torna-se possível a utilização de até 15% de fluorita na monoqueima para esmaltes de pisos cerâmicos.

Na cerâmica branca, a fluorita possui seu maior potencial como auxiliar de fluxante, proporcionando redução na temperatura de queima e na porosidade do corpo cerâmico. Em geral, um auxiliar de fluxante é um terceiro componente que pode ser adicionado à mistura para tornar o fluxante primário mais efetivo. Por exemplo, a adição de cerca de 3% de dolomita, talco ou fluorita à mistura de cerâmica branca, contendo 25% de feldspato resulta em uma substancial redução da temperatura de vitrificação. De fato, quantidades tão baixas quanto 2,5% são altamente efetivas na vitrificação de louças sanitárias e porcelanas para isolantes elétricos. Nessas aplicações, a granulometria da massa cerâmica é um fator importante, já que misturas grossas tendem a promover a formação de pontos pretos (pinholing). Por essa razão, utiliza-se material moído a uma granulometria abaixo de 150 μm , ou mais fina (Skillen, 1993; Bourne, 1994).

A fluorita, quando adicionada à cerâmica de barro, em concentrações menores que 3%, provoca um substancial aumento na contração e um decréscimo na porosidade, além de intensificar parcialmente a translucidez.

Nos vernizes cerâmicos, a fluorita atua na opacidade do verniz, além de ser também um fluxante na composição total da mistura. A opacidade é atribuída à formação de cristais de fluoretos, contraposta à geração de bolhas gasosas, as quais já foram consideradas agentes responsáveis pela opacidade. Não obstante, a fluorita não promove, por si só, a opacidade necessária ao verniz final e há, ainda, a necessidade da adição de outro agente para se obter a opacidade desejada.

Testes realizados com esmaltes de camadas simples demonstraram que o mineral somente atua como fluxante em concentrações de até 4% e na faixa de 25 a 50% (Skillen, 1993). Entre 4 e 25% não há efeito fluxante. O cálcio da fluorita combina-se mais facilmente com outros componentes da composição do esmalte, comparado ao cálcio do Cão, usado para outros fins. Isso explica porque a composição de vernizes com fluorita funde em temperatura mais baixa e atinge a homogeneidade em tempo menor, quando comparada às composições de vernizes baseadas em CaCO_3 . O uso de fluorita na manufatura de vernizes traz, no entanto, dois inconvenientes (Skillen, 1993; Bourne, 1994): a participação de flúor na manufatura do verniz; e a atuação como forte agente redutor nas temperaturas de trabalho.

Essas características são evidentes durante a fusão, quando a evolução do gás flúor provoca corrosão nos revestimentos dos fornos, diminuindo a sua vida útil. Além disso, o flúor causa efeito adverso na vitrificação. A ação redutora impõe controles operacionais especiais para assegurar uma atmosfera oxidante no interior do forno. Assim, quando se utilizam quantidades elevadas de fluorita, maior quantidade de nitrato (até 11%) deve ser incorporada à composição.

5. ESPECIFICAÇÕES

A fluorita comercial é produzida em três graus – ácido, metalúrgico e cerâmico. A maior demanda do mercado de fluorita se verifica na indústria de ácido. As especificações dos produtos de fluorita são escassamente definidas, ou seja, praticamente inexistentes. Desse modo, os consumidores dos produtos de fluorita estabelecem subjetivamente as especificações.

Fluorita Grau Ácido

O concentrado de fluorita para esse fim deve conter um teor de CaF_2 , em geral, na faixa de 92-97%. As impurezas e os limites para sílica, carbonato de cálcio, arsênio, chumbo, enxofre, fósforo e outros constituintes deletérios são estabelecidos pelos consumidores. A umidade do concentrado utilizado nas indústrias de ácido não deve ultrapassar 0,10%. A especificação granulométrica da fluorita grau ácido exige um produto abaixo de $208\mu\text{m}$. Na Tabela 1, estão resumidas as especificações dos concentrados de fluorita grau ácido, praticadas em vários países.

Tabela 1 – Especificações de fluorita grau ácido em vários países (Harben, 1996).

CE	México	África do Sul	Marrocos	Espanha	China
CaF_2 (%)	97,52	97,42	98,23	97,56	98,5
SiO_2 (%)	0,89	0,34	0,57	0,98	0,80
CaCO_3 (%)	0,79	0,96	0,66	0,75	2,0
S (total) (%)	0,036	0,011	0,022	-	-
S (elementar) (%)	0,013	0,008	0,014	0,013	0,1
As (ppm)	300	3	1	10	3
P_2O_5 (ppm)	540	260	50	180	200
NaCl (ppm)	40	320	200	180	-
CE - compostos e/ou elementos					

Fluorita Grau Metalúrgico

As especificações dos concentrados de fluorita grau metalúrgico exigem teores na faixa entre 60 e 85% de CaF_2 (Miller, 2001), muito embora sejam encontradas unidades industriais operando com teores de concentrados da ordem de 90% de CaF_2 . Os teores de sílica devem ser, no máximo, de 15%. A fluorita, em contato com o SiO_2 , forma o SiF_4 que, além de desperdiçar o flúor, é um composto tóxico. A granulometria deve estar abaixo de 35 mm, porém, com menos de 15% abaixo de 1,6 mm.

A indústria de fundição exige teores acima de 82,0% de CaF_2 e máximo de 14,0% de SiO_2 . Quanto à granulometria, o mercado utiliza produtos com, no mínimo, 90% de CaF_2 , entre 5 e 20 mm e 20 e 40 mm (Klippel, 1999). Com o

advento da briquetagem de finos de fluorita nas suas unidades industriais de processamento, tornou-se mais fácil o suprimento de fluorita grau metalúrgico, com padrões granulométricos entre 30 e 40 mm, exigidos pelos consumidores.

Nos Estados Unidos, esse produto de fluorita contém o chamado mínimo efetivo de 60% de fluorita, geralmente não mais que 0,30% de enxofre e 0,25 a 0,50% de chumbo. A percentagem efetiva (PE) é calculada segundo a seguinte equação.

$$PE = (\text{CaF}_2) - 2,5(\% \text{SiO}_2) \quad [2]$$

onde:

2,5 fator multiplicativo;

$\% \text{SiO}_2$ = percentagem de sílica no concentrado, obtida por análise química;

CaF_2) = percentagem de fluoreto de cálcio no concentrado, obtida por análise química.

Logo, um concentrado com 85% de CaF_2 e 6% de sílica resulta numa PE ou grau efetivo de 70%.

A especificação da fluorita grau metalúrgico fora dos Estados Unidos exige um mínimo de 80% de CaF_2 e um máximo de sílica de 15%.

Em decorrência da escassez no fornecimento da fluorita tipo lump, grau metalúrgico, o processo de briquetagem tornou-se cada vez mais usado, viabilizando o aproveitamento dos finos de fluorita como grau metalúrgico. Os briquetes são produzidos com diferentes dimensões e chegam a até 5 cm nas suas maiores dimensões. Os ligantes usados no processo de briquetagem são melão e cal. Esse procedimento permite eliminar a utilização de fornos para secagem dos briquetes.

Nos processos de aglomeração, principalmente de briquetagem dos finos de fluorita, há uma tendência ao uso de pequenas quantidades de pó do próprio aço a ser fundido. Por conseguinte, são produzidos os chamados briquetes diluídos. Estes contêm apenas 25% de CaF_2 , comparados aos 90% dos briquetes obtidos com base no concentrado grau metalúrgico. Usuários de briquetes diluídos mencionam a economia de fluorita, além do uso de aço considerado

sucata. Tal fato justifica a preferência de alguns usuários em reduzir ou desistir da utilização desse mineral como fundente, nos processos metalúrgicos. Sabe-se que o flúor oriundo da fluorita pode promover a geração de gases que causam efeitos sérios e adversos à saúde.

Fluorita Grau Cerâmico

Há três produtos de fluorita considerados padrão para a indústria cerâmica. O primeiro, com teor de CaF_2 na faixa de 95 a 96%. O segundo, que contém teores de CaF_2 desde 85% até mais que 90%. Finalmente, um produto classificado como grau médio, com teor de CaF_2 variando de 93 a 94%. Essas especificações foram também estabelecidas pelos consumidores. Quanto às impurezas, devem ser consideradas: SiO_2 na faixa de 2,5 a 3,0%, no máximo; óxidos de ferro, 0,12% no máximo, calcita com teor abaixo de 1% e apenas traços dos sulfetos de Pb e Zn (Harben, 1996).

Em algumas instâncias, consumidores de fluorita grau cerâmico exigem concentrados com, no máximo, 2,5 ou 3,0% de SiO_2 e menos de 0,12% em óxidos de ferro, além de controlarem o conteúdo de calcita e de limitarem, a traços, a presença de chumbo e zinco, chamados de sulfetos. Praticamente, cada usuário de fluorita grau cerâmico tem suas próprias especificações, para as quais foram ponderadas as necessidades de obtenção de determinados produtos. A granulometria do produto depende do seu destino final de aplicação. Em geral, deve ter uma granulometria abaixo de 150 μm . A umidade limita-se a valores em torno de 1%. No entanto, algumas indústrias admitem produtos com até 2% de umidade.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Em seu principal mercado consumidor, a indústria química, a fluorita não tem concorrente no processo de obtenção do ácido fluorídrico e compostos derivados, já que para as outras fontes naturais do elemento flúor, não há viabilidade econômica. No entanto, é possível uma eventual substituição de produtos que utilizam o HF.

Com relação aos demais usos, nas indústrias metalúrgicas e cerâmicas também não existem notícias de possíveis materiais com potencial para substituir a fluorita (Klippel, 1999).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEVILACQUA, C. (1973). Perfil Analítico da Fluorita, DNPM.
- BOURNE, H. L. (1994). Glass raw materials. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 543-550.
- FULTON, R. B. e MONTGOMERY, G. (1994). Fluorspar. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 135-147.
- DNPM (2006). Anuário Mineral Brasileiro.
- HARBEN, P. W. (1995). The Industrial Minerals HandyBook II. 253p., p.183-186. Metal Bolletin PLC. London.
- HARBEN, P. W. (1996). Industrial Minerals – A Global Geology. 462p., p.175-185.
- KLIPPEL, A. F. (1999). O Sistema Toyota de Produção e a Indústria de Mineração: Uma experiência de gestão da produtividade e da qualidade nas minas da fluorita do estado de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 193p.
- LIANCHENG, L. (2001). Chinese fluorspar market – Tracking the transition. Industrial Minerals. October.
- MILLER, M. (2001). Fluorspar. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 28.2-28.11.
- PEÇANHA, R. M. (2007). Sumário Mineral, DNPM. p. 56-57.
- SAMPAIO, J. A. . BALTAR, C.A.M.; SAVI, C. N. e CANCIAN, S. G. (2001). Fluorita – Nitro Química. In.: Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J.A.; Luz, A.B. da e Lins, F.A.F, editores. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT, p. 49-60.
- SKILLEN, A. (1993). Fluorspar, stable but minor market. In: Raw Materials for glass & ceramics Industries. IM Glass & Ceramic Survey.