Defesa: 10.10.89

FERNANDO FUJIMURA

ENGENHEIRO DE MINAS, ESCOLA POLITÉCNICA DA USP, 1989

**CONTRIBUIÇÃO À ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA
DA MINERAÇÃO DE FLUORITA**

**Tese apresentada à Escola Politécnica
da USP para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia.**

Orientador: Prof. Dr. Wildor Teodoro Hennies, Dptº. Eng. de Minas

São Paulo - 1989

FF 527

Os homens não são movidos pelas coisas
mas pela visão que fazem delas.
EPICTETUS

DEDICATÓRIA

A minha esposa APARECIDA
A minha filha REBECA
Aos meus irmãos
Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wildor Theodoro Hennies, um profundo agradecimento pela orientação preciosa e amiga, que nunca faltou durante todo o transcorrer dos trabalhos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Camilher Damasceno pelos valiosos conselhos e incentivos à minha carreira de Docente da Escola.

Aos Professores Helmut Born, Antonio Stellin Jr. e Waldemar Constantino pelas sugestões e esclarecimentos.

Aos colegas do Departamento de Minas da EPUSP, pelos incentivos recebidos num ambiente acadêmico de agradável convívio.

Finalmente, à Dupont do Brasil e à Themag Engenharia que propiciaram o desenvolvimento do projeto da Usina da Mineração Del Rey.

RESUMO

A presente tese apresenta uma contribuição técnico-econômica à atual mineração brasileira de fluorita, que foi profundamente modificada pelo desenvolvimento de novos e importantes depósitos.

Tendo-se em vista a importância econômica do mineral, no atual contexto industrial, são analisados os usos e aplicações da fluorita, as principais propriedades físico-químicas do elemento fluor e de seus minerais, bem como as características estruturais e genéticas dos depósitos minerais que condicionam o aproveitamento industrial.

Essa abordagem tem por objetivo não somente rememorar os conhecimentos técnicos, como também investigar as conexões que devem existir entre as várias fases de desenvolvimento pelas quais um empreendimento mineiro passa até a sua consolidação.

Diversos fatores técnicos pertinentes à indústria mineral são discutidos, com ênfase às características peculiares da mineração de fluorita, incluindo a recente usina de beneficiamento inaugurada no Alto Vale do Ribeira, no Estado do Paraná.

Os aspectos relativos à produção, custos e mercados são examinados no âmbito do comércio nacional e internacional.

Finalmente, a demanda futura da fluorita na indústria nacional é estimada com base no crescimento acelerado da produção brasileira de aço bruto e alumínio primário.

ABSTRACT

This thesis is a contribution to the present technical and economical aspects of the brazilian fluorite mining industry, which has been deeply affected by recent development of several importants deposits.

Due to the economic importance of fluorite for the brazilian industry, its main applications are analysed, along with consideration on the physico - chemical properties of fluorine and associated important mineral. Genetic and structural characteristics of the mineral deposits affecting the industrial recovery of fluorite are also discussed.

Throughout the whole report there is a search for the linking elements that must exist between the several phases of a complete mining project, from the initial stages up to the operation point.

A brief review of the existing operation and their technical characteristics is presented, including some details of a fluorite project recently started at the Upper Vale do Ribeira, in the Paraná State.

Production, cost and market aspects are examined from national and international viewpoints, and finally future consumption trends are evaluated, considering the rapid evolution of the raw steel and primary aluminum productions.

LISTA DE FIGURAS

PAGINA

Figura 1.1 - Fluxograma geral de integração das atividades na indústria mineral.....	4
Figura 3.1 - Energia potencial entre dois átomos.....	16
Figura 3.2 - Quantidade de caráter iônico em função da diferença de eletronegatividade, segundo Linus Pauling.....	18
Figura 3.3 - Variação do potencial de ionização no período.....	21
Figura 3.4 - Energia de ionização na família.....	22
Figura 4.1 - % de fluor em apatita de rochas plutônicas em função de SiO ₂	29
Figura 4.2 - Valores máximos e mínimos de F nas rochas mais comuns na natureza.....	30
Figura 5.1 - Ilustração de tipos de ruptura.....	41
Figura 5.2 - Correlação depósitos de fluorita e lineamentos ou falhas estruturais.....	55
Figura 5.3 - Correlação depósitos de fluorita e intrusão de corpos granitóides do Ciclo Brasileiro.....	56
Figura 5.4 - Localização e geologia regional dos depósitos de fluorita no Vale do Ribeira, norte do Paraná e sul de São Paulo.....	57
Figura 5.5 - Localização e geologia regional dos depósitos de fluorita em Sta Catarina.....	58
Figura 6.1 - Fatores preponderantes no planejamento mineiro e projeto de lavra.....	62
Figura 6.2 - Esquema operacional da dolina e dique de	

água bruta.....	65
Figura 6.3 - Correspondência entre teor de CaF_2 e teor de SiO_2 no minério.....	80
Figura 6.4 - Energia específica em função do tamanho nominal de fragmento.....	83
Figura 6.5 - Fluxograma de processo da usina da Mineração Del Rey.....	92
Figura 6.6 - Relação esteril/minério em função do teor (m) e preço comercial(N) do concentrado grau ácido.....	101
Figura 7.1 - Produção mundial, 1910-1987. Produção e consumo nos Estados Unidos, 1910-1987.....	104
Figura 7.2 - Produção de fluorita beneficiada - período 1982 - 1988.....	107
Figura 7.3 - Produção de fluorita beneficiada - período 1982 - 1988	107
Figura 7.4 - Produção brasileira de fluorita - período 1973 - 1987.....	114
Figura 7.5 - Consumo de fluorita beneficiada - período 1973 - 1987.....	120
Figura 7.6 - Produção brasileira de aço bruto - período 1975 - 1987.....	120
Figura 7.7 - Produção brasileira de alumínio - período 1975 - 1987.....	121
Figura 7.8 - Produção brasileira de ácido sulfúrico período 1975 - 1988.....	121
Figura 7.9 - Consumo aparente de criolita - período 1982 - 1987.....	122
Figura 7.10- Consumo aparente de fluoreto - período	

1982 - 1987.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Consumo aparente de fluorita.....	2
Tabela 2.1 - Tipo de fluorita - US National Stockpile..	11
Tabela 3.1 - Características dos principais sólidos cristalinos.....	16
Tabela 3.2 - Eletronegatividade dos elementos.....	18
Tabela 3.3 - Afinidade eletrônica de alguns elementos..	22
Tabela 3.4 - Coordenação Iônica.....	24
Tabela 4.1 - Propriedades do fluoreto metálico.....	27
Tabela 4.2 - Análise química de água em rios da região de Mato Preto, Vale do Ribeira/PR.....	32
Tabela 5.1 - Classificação de depósitos minerais Lindgren modificado.....	37
tabela 5.2 - Reseiva Mundial de rochas fosfáticas.....	46
Tabela 5.3 - Depósito Mato Preto - Cerro Azul/PR.....	50
Tabela 5.4 - Depósito Sete Barras - Adrianópolis/PR....	51
Tabela 5.5 - Depósito Volta Grande - Cerro Azul/PR.....	52
Tabela 5.6 - Depósito Segunda Linha Torrens - Morro da Fumaça/SC.....	53
Tabela 5.7 - Depósito Tangua - Itaborai/RJ.....	54
Tabela 5.8 - Reserva medida de fluorita no Brasil (1987).....	60
Tabela 6.1 - Quadro comparativo de enfoques para con- cepção, projeto e construção.....	63
Tabela 6.2 - Critérios de escolha do método de lavra a céu aberto.....	72
Tabela 6.3 - Critérios de escolha do método de lavra subterrânea.....	73

Tabela 6.4 - Principais minas nacionais e internacionais de fluorita.....	75
Tabela 6.5 - Quadro informativo de dados sobre mineração de fluorita no Brasil.....	77
Tabela 6.6 - Composição mineralógica básica do minério de alimentação na usina	79
Tabela 6.7 - Grau de liberação da fluorita.....	81
Tabela 6.8 - Exemplo de relação teor e reserva.....	94
Tabela 6.9 - Custo de beneficiamento de fluorita(1985).....	97
Tabela 6.10- Custo de produção de fluorita.....	99
Tabela 6.11- Relação de mineração global para a lavra de fluorita.....	100
Tabela 7.1 - Principais países produtores de fluorita..	106
Tabela 7.2 - Reserva mundial de fluorita.....	110
Tabela 7.3 - Preços de mercado - fluorita beneficiada..	113
Tabela 7.4 - Produção de fluorita no Brasil.....	114
Tabela 7.5 - Estrutura interna de produção em 1986	116
Tabela 7.6 - Capacidade de produção nacional instalada e futura.....	117
Tabela 7.7 - Capacidade de produção de ácido fluossilícico.....	118
Tabela 7.8 - Capacidade de produção instalada de ácido fluorídrico.....	123
Tabela 7.9 - Evolução da capacidade de produção de indústria brasileira de alumínio.....	125
Tabela 7.10- Consumo de fluorita em função do processo de produção do aço bruto.....	127
Tabela 7.11- Índice de consumo de fluorita e fluoretos na produção de aço e alumínio.....	128

Tabela 7.12- Estimativa de expansão do parque siderur- gico nacional - 1990/2000.....	129
Tabela 7.13- Suprimentos necessários de fluoretos e fluorita metalurgica - 1990/2000.....	129
Tabela 7.14- Demanda futura de fluorita beneficiada - 1990/2000.....	130

SUMARIO

	PAGINA
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Características Peculiares da Industria Mineral..	2
1.2 O Minério como Elemento de Ligação.....	5
1.3 Objeto da Tese.....	7
2. USOS E APLICAÇÕES DE FLUORITA.....	8
2.1 Preliminares.....	8
2.2 Especificação do Concentrado.....	10
3. MINERAIS E PROPRIEDADES DO MINERIO.....	12
3.1 Breve Sumário sobre Ligações Químicas de Substâncias Minerais.....	12
3.2 Arranjo Eletrônico e Potencial de Ionização.....	20
3.3 Principios de Coordenação e Propriedades da Substância Iônica.....	23
4. O ELEMENTO QUÍMICO FLUOR E SEUS MINERAIS.....	25
4.1 Propriedades Físicas e Químicas.....	25
4.2 Minerais de Fluor Componentes das Rochas e Presenças em Meio Aquoso.....	28
5. FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS MINERAIS.....	33
5.1 Sumário de Principais Teorias.....	33
5.2 Fluidos Portadores de Soluções Mineralizantes.....	38
5.3 Depósito Mineral e Correlação com Feições as Estruturais.....	40
5.4 Ambientes Geológicos e Classificação dos Depósitos de Fluorita.....	44
5.5 Depósitos Brasileiros de Fluorita.....	48
6. MINERAÇÃO DE FLUORITA.....	61
6.1 Fatores que Afetam a Concepção e Projeto na Mineração	61
6.1.1 Mecânica de Rochas e a Mineração.....	61

6.1.2 Criatividade e Inovação na Engenharia de Minas	65
6.1.3 Solução Criativa Adotada na Implantação de Uma Usina de Beneficiamento de Fluorita....	67
6.2 Lavra.....	70
6.2.1 Lavra em Mineração de Fluorita.....	74
6.3 Beneficiamento.....	78
6.3.1 Minério Processado nas Usinas Nacionais.....	79
6.3.2 Feições Texturais e Grau de Liberação.....	81
6.3.3 Fragmentação e Cominuição.....	82
6.3.4 Métodos de Beneficiamento Utilizados.....	85
6.4 Custo de Produção.....	92
6.4.1 Reserva e Teor.....	93
6.4.2 Valor do Conteúdo Mineral.....	94
6.4.3 Custo de Produção de Fluorita.....	96
7. MERCADO DE FLUORITA.....	103
7.1 Panorama Mundial.....	103
7.2 Reserva Mundial de Fluorita.....	109
7.3 Panorama Nacional.....	111
7.3.1 Segmento Produtor.....	111
7.3.2 Segmento Consumidor.....	118
7.3.3 Tendências e Perspectivas de Demanda Futura...	122
8. CONCLUSÕES.....	133
9. BIBLIOGRAFIA.....	135

1.-INTRODUÇÃO

A importância do minério na vida do homem contemporâneo é imediatamente ressaltada, bastando olhar ao redor para perceber o quanto é indispensável, mesmo nas atividades mais comuns do dia a dia.

Até o surgimento da sociedade industrial a necessidade de bens minerais era bastante reduzida, enquanto que hoje o homem é totalmente dependente dos produtos do reino mineral.

A quantidade de bens produzidos pela mineração supera alguns milhares de itens que são consumidos e empregados nos mais diversos setores da atividade humana.

Um levantamento efetuado pela SUDELPA em 1986 [113], reflete a preponderância dos produtos de origem mineral sobre os demais.

REINOS DA NATUREZA	VEGETAL	ANIMAL	MINERAL
Consumo humano (kg/ano)	400/500	300/350	2000/20000

A indústria mineral no Brasil já representa um segmento econômico de grande importância, com uma produção de 41,8 bilhões de dólares nos últimos 5 anos (1983-1987). Nesse valor o petróleo, gás e carvão somam 55% do total, os minerais metálicos 26% , e os minerais industriais com 18% da Produção Mineral Brasileira [37].

Atualmente, o estágio de avanço de um país é expresso por índice de consumo de minerais estratégicos e energéticos, pois reflete o desenvolvimento industrial-tecnológico.

A fluorita, mineral de fluor, é um desses minerais importantes para a indústria do aço, do alumínio e da imensa indústria química dos compostos fluorados.

A tabela 1.1 mostra o consumo atual médio de fluorita em alguns países da Europa, Ásia e América.

TABELA 1.1 - CONSUMO APARENTE DE FLUORITA (Milhares de ton./ano)

Alemanha	Brasil	Canada	China	França	Itália	Japão	México	URSS	USA

70	75	150	235	170	120	500	60	650	560

O aproveitamento econômico do minério, uma substância natural formada em condições geológicas diversas, requer conhecimentos consolidados na própria mineração, pois reúnem experiências de uma atividade de tradição milenar à mais moderna tecnologia de extração e transformação mineral.

1.1 Características Peculiares da Indústria Mineral

O minério é um bem não renovável e exaure com o aproveitamento. O processo de formação mineral não pode ser acompanhado e depende de ambientes geológicos complexos, o que dificulta o estudo do depósito e de suas características tecnológicas.

A jazida mineral requer milhões de anos para se formar em locais onde as condições geológicas lhe foram propícias, o que frequentemente ocorre em regiões distantes, desprovidas de infraestrutura, materiais e mercado consumidor.

Do momento da sua descoberta até o aproveitamento econômico, pode transcorrer anos de trabalhos no campo, laboratório e escritório, com investimento considerável de recursos.

Esses esforços se não forem corretamente interligados e direcionados para o esclarecimento e a resolução dos principais problemas técnicos, podem ocasionar sérios gastos adicionais ou

resultados desastrosos mais tarde.

A implantação e a operação requerem licença prévia dos órgãos municipais, estaduais e federais que exigem projetos de proteção ambiental, envolvendo o meio físico, biológico e sócio-econômico. A responsabilidade não cessa com o esgotamento da mina, estendendo-se na recuperação do solo, da vegetação e da paisagem alterada.

A alta competitividade do setor e o longo período necessário até a plena operação o torna vulnerável às oscilações do mercado e aos avanços tecnológicos. Em consequência, o planejamento estratégico deve-se apoiar em acurada análise de mercado, para a definição de esquema operacional e comercial.

A mineração tem sido considerada por muitos como atividade econômica de risco, face aos desconhecimentos de uns e descasos de outros, das características acima abordadas que são de fundamental importância ao sucesso do empreendimento.

O Brasil é dotado de amplas reservas minerais, possui capacitação técnica e boa disponibilidade de energia de baixo custo para se tornar um grande produtor de bens minerais. Entretanto, para isso, faz-se necessário conhecimentos especializados, legislações adequadas e responsabilidade empresarial, caso contrário a natureza com a sua própria sabedoria encarregar-se-á de aplicar pesados tributos.

A figura 1.1, apresenta um fluxograma simplificado das relações mínimas que devem existir entre os fatores condicionantes, conhecimentos, legislação, etc, para uma indústria mineral.

FIG. 1.1- FLUXOGRAMA GERAL DE INTEGRAÇÃO DAS ATIVIDADES E CONHECIMENTOS NA INDÚSTRIA MINERAL

1.2 O minério como elemento de ligação

A experiência mostra que os empreendimentos bem sucedidos são exatamente aqueles em que as unidades produtivas funcionam de forma integrada, dentro dos padrões estabelecidos a "priori" no projeto. Mais do que a otimização das partes, a integração funcional do conjunto representa a condição essencial para o aproveitamento econômico do minério.

Entretanto, muitos são os exemplos onde os condicionantes estruturais da jazida, variabilidade do depósito e aspectos mineralógicos não respeitados, geraram mais tarde situações graves no desempenho do empreendimento.

A carência de recursos tecnológicos adequados, equívocos na amostragem, estudos incompletos de processo e o desentrosamento artificial entre a lavra e o beneficiamento, são aspectos do mesmo problema. Aos poucos essa dicotomia vem sendo superada, graças ao reconhecimento da vantagem de se ter unidades interligadas num sistema tecnicamente ajustado.

A integração se realiza quando o elemento de ligação finalidade-função for compreendido e aproveitado adequadamente.

Assim, se por um lado, os condicionantes geológicos e estruturais foram preponderantes na localização e na formação do depósito mineral, por outro desempenharão importante papel no planejamento mineral e na escolha dos métodos de lavra.

A resistência mecânica do corpo mineral, afetada por descon-tinuidades e intempéries ou por condições de formação do depósito, determinará as técnicas de desmonte, que é o início da fragmentação do minério para o processamento ulterior.

A indústria mineral como sistema tem na entrada o minério que, submetido ao beneficiamento, será transformado em concentra-

dos à saída do sistema.

A concentração visa separar o mineral útil do indesejado, através de técnicas baseadas em princípios físico-químicos. A separação requer a desagregação do minério até atingir dimensões granulométricas que liberem os espécimes úteis.

Em um sistema mineral cristalino a liberação depende das feições texturais, dos constituintes minerais e de energia para romper as ligações coesivas e moleculares dos agregados minerais.

Segundo BERALDO (1987), as técnicas de tratamento consolidadas apresentam um baixo nível tecnológico, além do alto consumo energético com desperdícios de insumos e sub-produtos.

O consumo de energia é uma preocupação básica, pois a dependência energia-minério cresce rapidamente com a diminuição do teor. Pesquisas tecnológicas para reduzir a necessidade de energia já são conduzidas nas Universidades Americanas desde 1978, no programa "Mining and Mineral Resources Researches"[13].

O minério raramente aparece isolado na natureza, podendo conter mais de um mineral útil. Assim, o processo mineral se estende aos componentes minerais, incluindo as gangas que devem ser eliminadas, necessitando para tanto de conhecimentos sobre as associações minerais.

Dentre essas associações, os argilo-minerais merecem um destaque à parte, seja por representarem um grupo abundante de produtos de rochas e minérios intemperizados, muito comum nas condições climáticas brasileiras, ou por seus efeitos peculiares perante aos métodos de lavra, cominuição, classificação, concentração e disposição de rejeitos.

1.3 Objeto da Tese

A presente tese tem por finalidade analisar os aspectos técnico-econômicos da mineração de fluorita, no contexto da atual indústria mineral desse minério no Brasil.

Os fatores considerados fundamentais, que afetam o planejamento da lavra e a seleção dos procesos de beneficiamento, são examinados, observando-se as características mineralógicas e geológico-geomecânicas das jazidas de fluorita. Correlações com as propriedades físicas, mecânicas e geotécnicas do minério são discutidas, incluindo-se as feições estruturais e sua influência no processo genético dos depósitos.

No aspecto econômico, são abordados os fatores que afetam o custo de produção e o mercado atual e futuro, com base na demanda de fluorita na indústria nacional.

2. USOS E APLICAÇÕES

2.1 Preliminares

O mineral fluorita foi utilizado em motivos decorativos e utensílios, desde os tempos antigos. Os gregos e os romanos fabricaram vasos, recipientes para bebidas e aplicaram como revestimentos. Os chineses e os índios americanos esculpiram ornamentos e figuras em cristais crescidos.

O uso do mineral para propósitos metalúrgicos foi relatado por Agricola em 1594, pela primeira vez (WEEKS, 1966). O ácido fluorídrico para gravar vidros foi manipulado por Schwanhard desde 1670 porém, Scheele só conseguiu identificar o ácido em 1771 (HAMPEL, 1968).

O primeiro registro da produção de ácido fluorídrico data de 1775 na Inglaterra e nos Estados Unidos em 1820. Entretanto, desde 1813, a existência desse novo elemento químico era reconhecida, sendo denominado FLUOR por A.W. Ampère, em analogia ao significado da palavra latina "Fluere".

O elemento fluor foi isolado com sucesso por Henry Moissan em 1893, por eletrólise da mistura de fluoreto de hidrogênio anidro com fluoreto de potássio. Desde o início, a natureza corrosiva do elemento dificultou as tentativas, principalmente em altas temperaturas que exigiam aparelhagens especiais. O procedimento de Moissan, com pequenas modificações, é o processo industrial utilizado até hoje [70].

O fluor na temperatura ambiente é um gás, de coloração amarelado-pálida, podendo ser encontrado em toda parte do mundo em várias formas de combinação (v. Cap. 4). A fluorita, de fórmula química CaF_2 , é a mais abundante e economicamente importante por suas

propriedades metalúrgicas.

Quando quimicamente pura contém 51,1% de Ca e 48,9% de F, porém, podem ocorrer pequenas inclusões de Si, Al, Mg, Sr e P. A densidade relativa varia de 3 a 3,6 e com dureza 4 na escala Mohs. Em sua forma cristalina a fluorita é incolor. Entretanto, exibe uma variedade de cores, desde amarela, azul, violeta, verde, púrpura até vermelha, dependendo de contaminantes, de pressão e temperatura na época da cristalização.

As cores podem ser alteradas pela exposição ao raio X, calor, luz ultra violeta ou pressão e algumas variedades apresentam fenômenos de fluorescência.

Em função do uso industrial, é classificada em quatro tipos, a saber: grau metalúrgico, grau ácido, grau cerâmico e grau ótico.

A maioria das aplicações metalúrgicas resulta da sua propriedade fluidificante nos processos de fusão em fornos siderúrgicos. Na produção do aço a fluorita promove a dessulfuração e desfosforização da gusa, fluidifica a escória e realça as propriedades do calcário.

O grau ácido é consumido na produção de ácido fluorídrico e seus compostos químicos fluorados, dos quais os mais comuns são: fluoreto de amônio silícico, trifluoreto de boro, bifluoreto de amônio, fluoreto de amônio, fluoreto de lítio, fluoreto de magnésio silícico, fluoreto de potássio, mono e bi fluoreto de sódio, fluoreto de zinco silícico, fluoreto de zinco.

A indústria química elabora importantes compostos orgânicos utilizados em refrigerantes (hidrocarbonetos fluorclorados), gás Freon, resinas sintéticas como Teflon, Fluon (poliperfluor etileno), propelente de aerossóis, lubrificantes, dietéticos, etc.

Os compostos inorgânicos são empregados como inseticidas, antissépticos, antioxidantes, e nos processos de galvanização.

Atuam como catalizador na fabricação do alquilato, um aditivo especial para elevar a octanagem de combustível para aviação.

O hexafluoreto de urânio, preparado a partir de fluor elementar, é aplicado na separação dos isótopos de urânio.

A fabricação da criolita (Na_3AlF_6) e do fluoreto de alumínio (AlF_3), consome mais da metade da produção nacional de ácido fluorídrico, pois são insumos essenciais na indústria do alumínio.

O grau cerâmico é o agente fluidificante e opalescente na manufatura de cristais, vidros opacos ou transparentes, esmaltes e fibras de vidro.

O grau ótico é o menos utilizado e seus cristais excepcionalmente bem desenvolvidos, devem ser incolores, transparentes, sem falhas ou inclusões. A baixa dispersão combinada com o reduzido índice de refração, encontra aplicação em sistemas óticos de precisão como lentes e prismas especiais.

Recentemente, cristais sintéticos de elevada pureza tem sido obtidos mediante fusão do precipitado de CaF_2 .

Na área médica, os perfluorados (compostos orgânicos em que todos os átomos de hidrogênio são substituídos por fluor estão sendo pesquisados para possível substituto de sangue[103]).

A adição de íon fluoreto na água potável é para aumentar a dureza do esmalte do dente pela conversão da hidroxiapatita [$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$] em fluorapatita [$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$] mais dura e resistente. A concentração não deve ultrapassar 2ppm, pois causam escurecimento dos dentes.

2.2 Especificação do Concentrado

A tabela 2.1 apresenta a principal especificação da U.S. National Stockpile que regula a qualidade da fluorita beneficiada

no comércio internacional.

Outros elementos contaminantes que comparecem nas demais especificações dependem da legislação ambiental local(ex.mercúrio) ou do uso específico da fluorita(boro, cobre, cádmio, ferro, etc).

Nos Estados Unidos surge uma preocupação crescente com os níveis de arsênio e fósforo, em virtude da liberação de voláteis tóxicos em processos metalúrgicos. Algumas minas no México e Kenya tiveram as produções restringidas, em razão do teor desses contaminantes[26].

TABELA 2.1 - TIPO DE FLUORITA - U.S. NATIONAL STOCKPILE

Minerais	Metalurgico	Cerâmico	Acido
Fluorita	70% min.efetivo*	95% min.	97% min.
Silica	< 5%	2,5% max.	1,5% max.
Enxofre	0,3% max.		0,03% max.
CaCO ₃	ñ menciona		1,25% max.
Chumbo	0,25% max.		
Arsênio	0,01% max.		
Bário	0,01% max.	ñ especf.	
NaCl	ñ menciona		0,02% max.
Zinco	0,01% max.		
Metais Pesados	ñ menciona		0,4% max.
Berilo	ñ menciona		10 ppm max.

SEE, J.B. (1976)

* CaF₂ efet.=(total de teor de CaF₂)-(2,5 x teor de sílica)
granulometria:

- . grau ácido : 100% abaixo de 100 malhas
- . grau metalurgico: britas 1 1/2" a 1/2"

3.-MINERAIS E PROPRIEDADES DO MINÉRIO

3.1 Breve Sumário sobre Ligações Químicas das Substâncias Minerais

O admirável avanço tecnológico no uso de substâncias minerais, nas últimas décadas, é resultado do melhor conhecimento da estrutura mineral e sua propriedade.

Nesse campo, os fundamentos da moderna química oferecem uma grande ajuda, porque permitem correlacionar a propriedade da substância à átomos, moléculas, ions e cristais com os quais ela é composta. Sendo uma ciência experimental, a relação dos fatos observados com outros forma o alicerce para a construção da figura mental, teorias, princípios e modelos experimentais da matéria.

Entretanto, a compreensão mais detalhada desse tópico envolve um grande domínio da mecânica quântica e da matemática avançada.

O propósito deste capítulo não é enfocar a concepção estrutural da matéria, mas rever os aspectos conceituais e práticos da química, que auxiliam o entendimento das propriedades físico-químicas do minério e seus minerais, importantes para as técnicas de beneficiamento.

A matéria é baseada na concepção aceita universalmente de átomos e moléculas. O átomo é considerado a partícula fundamental que permanece inalterada, com a sua identidade intocada nas reações químicas. As moléculas, formadas pela combinação de dois ou mais átomos, são as que mudam nas reações químicas.

A variação de energia está sempre presente nessas alterações, sendo produzida quando dois átomos se aproximam. Nesse instante, ocorre a combinação estável ou a separação por mútua reje-

ição.

A repulsão acontece quando as núvens de elétrons se interagem assim que a distância entre ambas diminui. Isto provoca um aumento na energia potencial e torna o conjunto instável. Os átomos, em tais situações, movem em direção contrária para atingir a energia mais baixa.

Quando existe a atração, a energia potencial diminui favorecendo a aproximação. Entretanto, em distâncias muito pequenas, surgem as forças repulsivas e começam a aumentar mais rapidamente do que as atrativas, provocando novo aumento de energia. Essa interação de forças resulta no equilíbrio estável entre os átomos na distância de equilíbrio, onde o potencial é mínimo no sistema.

A destruição desse equilíbrio, esquematicamente ilustrado na figura 3.1, só pode ser conseguida por intermédio de fornecimento de energia de dissociação(d), que representa a diferença de energia entre átomos combinados e separados.

A energia(E) envolvida em cada um desses átomos pode ser formulada pela expressão deduzida a partir da Lei de Coulomb:

$$E = - Ze^2/2r$$

onde Z é o número atômico, r é a distância entre o núcleo e o elétron, e e é a carga do elétron.

Observa-se que em distâncias finitas a energia possui valor negativo. Quanto menor r mais negativo ou menor será a energia E e está relacionada à estabilidade dos elétrons no átomo.

Em termos gerais, a variação na energia é produzida pelo rearranjo mútuos das núvens de elétrons de um átomo sob a influência de outro átomo. Quando esses rearranjos resultam no compartilhamento de elétrons, formam-se ligações covalentes fortes e compactas, sendo a mais forte das ligações químicas.

FIG.3.1- ENERGIA POTENCIAL ENTRE DOIS ÁTOMOS .

Os minerais assim ligados, em geral, são insolúveis e apresentam grande estabilidade e pontos de fusão e ebulição altos. São maus condutores de calor e de eletricidade, tanto no estado sólido como em solução.

Quando os rearranjos significam desligamento completo de um ou mais elétrons de um átomo devido a atração exercida pelo outro átomo, a ligação é denominada iônica. Esta ligação é favorecida na combinação de um átomo de baixo potencial de ionização com um átomo de elevada afinidade eletrônica, assunto enfocado no item 3.2.

A ligação iônica é a mais comum nos minerais e formam agregados cristalinos. As propriedades transmitidas ao cristal por suas partículas são dos íons e não dos elementos químicos. Estes íons estão unidos na estrutura do cristal pela força de atração eletrostática.

Em solvente polar, no qual a água é o representante mais comum, essa ligação é rompida por dissociação ou quebra de moléculas. As partículas dissolvidas são eletricamente carregadas e

produzem soluções saturadas com ions livres.

É o caso dos minerais "tipo sal" de baixa solubilidade estudados por HANNA e SOMASUNDARAN(1976). Os exemplos clássicos são: fluorita(CaF_2), scheelita(CaWO_4), barita(BaSO_4), apatita($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$).

Os minerais com ligação iônica geralmente apresentam dureza e densidade moderadas, com ponto de fusão e ebulição relativamente altos, e são maus condutores de calor e de eletricidade em estado sólido.

O terceiro tipo de ligação é o de van der Waals que une moléculas neutras e unidades desprovidas de cargas e forma retículos a custa de pequenas cargas residuais remanescentes em suas superfícies. É tipo de ligação mais comum em compostos inorgânicos e nos gases solidificados. Nos minerais é raro, porém quando ocorre ela propicia zonas de fácil clivagem e de baixa dureza.

O quarto tipo de ligação é encontrado nos metais, que são excelentes condutores de calor e de corrente elétrica. Os elétrons podem-se mover livremente com grande rapidez, através da matéria ou na sua superfície, sem romper os elos de ligação porque os elétrons estão unidos muito fracamente na estrutura do metal.

A ligação é oportunamente denominada metálica, pois confere plasticidade, brilho característico, tenacidade, ductibilidade e condutibilidades térmica e elétrica. O ponto de fusão e de ebulição são geralmente baixos. Entre os minerais, só os metais nativos apresentam ligação metálica pura.

A tabela 3.1 apresenta um resumo das principais ligações nos sólidos cristalinos e suas propriedades dominantes.

TABELA 3.1 - CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS SÓLIDOS CRISTALINOS

PARTÍCULAS NO CRISTAL	IÔNICA		MOLECULAR POLAR		MOLECULAR NÃO POLAR		RETICULO SÓLIDO		METÁLICA	
	Ions Negativo e Positivo		Moléculas Polares		Moléculas não Polares		Ligações Covalentes		Ions Positivos e elétrons	
Ligação ou Forças de Atração entre Partículas	Atrações eletrostáticas fortes entre ions, mais forças de Van der Waals fracas.		Atrações eletrostáticas entre moléculas dipolares mais forças de Van der Waals.		Forças fracas de Van der Waals.		Ligação covalente, (polar ou não polar) forte.		Ligações metálicas que podem ser considerados tipo especial de ligação covalente.	
Ponto de Fusão	Alto		Intermediário		Baixo		Muito alto		Alto	
Condutância Elétrica do Sólido	Muito baixa		Muito baixa		Muito baixa		Muito baixa		Muito alta	
Condutância Elétrica do Líquido	Alta		Muito baixa		Extremamente baixa				Muito alta	
Outras Características Físicas do Sólido	Duro, frágil, mais solúvel em líquido polar do que em não polar.		Mais fraco do que cristal iônico. Mais solúvel em líquido polar do que em não polar.		Mole, cristais fracos, mais solúvel em líquido não polar do que em polar.		Excepcionalmente duro. Insolúvel em maioria dos líquidos comuns.		Maleável e dútil alta condutividade térmica, insolúvel em solventes.	
Condição de Formação	Entre átomos que possuem atrações marcadamente diferentes, na última camada externa de elétrons. Metal ativo com não metal ativo.		Molecular contendo ligações polares não simetricamente distribuído na molécula.		Moléculas simétricas ou moléculas contendo ligações não polares.		Resulta quando a valência do elemento é tal que forma retículos indefinidamente extensos, apesar das moléculas finitas.		Entre átomos de atrações similares na camada externa de elétrons, mas com atração baixa.	
Exemplos	NaCl, BaO, CaF ₂ , CuSO ₄ , KBr		H ₂ O, NF ₃ , C ₆ H ₅ COOH, CH ₃ NH ₂		H ₂ , Cl ₂ , CO ₂ , SiH ₄ , CCl ₄ , I ₂		Diamante, SiC, SiO ₂		Metais e Ligas.	
									SISLER, H. H. (1965)	

Os minerais naturais raramente se formam num único tipo de ligação, mas na combinação de dois ou mais tipos. Em consequência, é comum o cristal apresentar propriedades claramente direcionais, como no mineral grafita; a forte coesão no plano das camadas delgadas é resultado da ligação covalente, ao passo que a fácil clivagem entre as camadas reflete a ligação fraca de van der Waals.

Mesmo nas ligações iônicas existem alguns elétrons compartilhados, típicos de ligação covalente. Esta, por sua vez, frequentemente, apresenta cargas eletrostáticas. Em consequência, o caráter iônico ou covalente das substâncias minerais é definido em função da capacidade de polarização dos elementos envolvidos.

Na aceção mais ampla, as ligações entre os elementos do primeiro e do sétimo grupos, do segundo e do sexto grupos da Tabela Periódica de Meyer-Mendeleev são predominantemente iônicas. Os haletos alcalinos e os óxidos alcalinos-terrosos são exemplos típicos. Por outro lado, as ligações entre átomos iguais, ou átomos de grupos próximos na Tabela Periódica são covalentes.

Até agora a discussão sobre ligações foi inteiramente qualitativa. Seria desejável tornar essa conceituação quantitativa e relacioná-la com as demais propriedades do elemento, assim o caráter das ligações poderia ser previsto.

Dentre as várias proposições, a mais bem aceita é o conceito da eletronegatividade definido com base no potencial de ionização (para cátions) e afinidade eletrônica (para ânions).

Um conjunto de valores apresentados por PAULING(1960) representa a eletronegatividade dos elementos, de valores arbitrários desde 0,7 para Cs até 4,0 para F, mostrados na tabela 3.2.

TABELA 3.2 - ELETRONEGATIVIDADE DOS ELEMENTOS

Li	Be	B	C		N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5		3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si		P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8		2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,3	1,6	1,7	1,8	2,1	2,5
Cs	Ba						
0,7	0,9						

A figura 3.2 ilustra esse conceito no qual uma ligação entre dois átomos é quase puramente covalente se as eletronegatividades

FIG. 3.2 - QUANTIDADE DE CARÁTER IÔNICO EM FUNÇÃO DA DIFERENÇA DE ELETRONEGATIVIDADE, SEGUNDO LINUS PAULING.

A maioria das substâncias apresenta um caráter intermediário, onde o par de elétrons de átomos adjacentes está ligeiramente

deslocado em direção a um dos átomos, porém, ainda, compartilhado por ambos. Esta ligação é chamada de polar-covalente, ou simplesmente polar e significa que uma das extremidades é relativamente mais positiva que outra.

O grau de polaridade apresentado por substâncias minerais é essencial para o processo mineral, especialmente para as técnicas de flotação, onde se explora a natureza das cargas(ions) da superfície e da interface sólido/liquido.

A composição química é a base para a classificação moderna dos minerais, e são agrupados em classes dependentes de anion ou grupo aniônico dominante.

São onze classes minerais ao todo, desde minerais sulfetados aos silicatados, com exceção apenas do elemento nativo que aparece na natureza sob forma não combinada.

Segundo DANA(1969), existem pelo menos três fortes razões para esta classificação fosse adotada pelos mineralogistas:

- 1) Os minerais com o mesmo anion ou grupo aniônico dominante tem inegavelmente semelhanças familiares, em geral mais fortes e acentuadas do que os minerais com o mesmo cation dominante.

- 2) Os minerais com o mesma dominância aniônica tendem a ocorrer juntos em ambientes geológicos idênticos ou semelhantes (ex.carbonatos em ambiente de sedimentação, sulfetos em depósitos de filão ou de substituição ,silicatos em grandes massas da crosta terrestre).

- 3) Essa classificação concorda bem com a prática química decorrente na denominação e classificação dos compostos inorgânicos.

A fluorita, por exemplo, pertence à classe dos haloides, caracterizada pela predominância de ions haletos eletronegativos

Cl-, Br-, F-, I- grandes, carregados fracamente e fácil polarização.

3.2 Arranjo Eletrônico e Potencial de Ionização

As experiências sugerem que a matéria é de natureza elétrica e as cargas se transferem entre os átomos em unidades discretas.

A interação da matéria com a eletricidade levou a descobrir essas partículas discretas, cognominadas de elétrons, veículo base da carga elétrica.

A força que mantém esses elétrons no núcleo é indubitavelmente força de atração entre as cargas negativas e positivas, familiares a nós da observação de objetos milhões de vezes maiores e mais pesados do que os elétrons.

A formação do ion positivo a partir do seu estado elementar requer dispêndio de energia, denominada de potencial ou energia de ionização, medida em elétrons volts(e.v.).

Nas reações químicas envolvendo componentes iônicos a energia requerida para produzir ion positivo é suprida pela liberação de energia de uma outra parte da mesma reação; por exemplo, o composto iônico retira energia das forças eletrostáticas de Coulomb.

Esta energia, no entanto, não pode ser fornecida em valor maior que 25 a 30 e.v.(600-700 kcal/moles). A carga máxima positiva possível de ser produzida por meios químicos, é equivalente à carga da configuração eletrônica do gás inerte. Esta é a limitação da reação químicas em termos de energia disponível.

O potencial de ionização em geral varia com o aumento do número atômico do elemento. Este efeito pode ser atribuído à carga nuclear que aumenta atração e a estabilidade do elétron, tor-

nando mais difícil remove-lo do átomo.

Abaixo é apresentada a figura 3.3 que ilustra a variação potencial de ionização dos 10 primeiros elementos da Tabela Periódica.

FIG. 3.3-VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE IONIZAÇÃO NO PERÍODO.

Na mesma família de elementos o potencial de ionização decresce de elemento a elemento, em pequenas variações, por isso resulta numa similaridade de comportamento químico. A figura 3.4 ilustra este comportamento para quatro famílias da Tabela Periódica.

A tendência de um átomo de receber elétrons adicionais também é importante nas reações químicas. Esta propriedade pode ser medida pela afinidade eletrônica e indica quão fortemente um elétron adicional pode ficar ligado a um átomo, originando íon negativo.

FIG. 3.4 -ENERGIA DE IONIZAÇÃO NA FAMÍLIA

A tabela 3.3 dá os valores da energia desenvolvida quando um elétron é adicionado a um átomo isolado produzindo ion.

TABELA 3.3 - AFINIDADE ELETRONICA DE ALGUNS ELEMENTOS

Elementos	Afinidade Eletrônica(e.v.)
H	0,75
F	3,90
Cl	4,00
Br	3,80
I	3,40

RYCHKEWITSCH(1963)

A tabela acima indica que os fluoretos e cloretos são os que mais facilmente se ionizam entre os elementos do grupo dos halogênios.

3.3 Princípios de Coordenação e Propriedades da Substância

Iônica

Quando ions de cargas opostas se unem para formar uma estrutura cristalina, cada ion procura coordenar tantos ions de sinal oposto quantos lhe permite seu tamanho.

Os ions coordenados agrupam-se sempre em torno de um ion coordenador central, de tal modo que seus centros fiquem nos vértices de um poliedro regular. Num reticulo cristalino estável, cada cation está no centro do poliedro de coordenação de anions, cujo número de anions é o número de coordenação do cation relativamente ao dado anion.

Assim, na fluorita, cada ion calcio está no centro do poliedro formado por oito ions de fluor, portanto em coordenação oito relativamente ao fluor. Por sua vez, o ion fluor ocupa o centro do tetraedro regular, com ions calcio nos seus vértices, estando em coordenação quatro relativamente ao calcio. Em consequência, existem duas vezes mais ions de fluor do que de calcio na estrutura cristalina. Isto concorda com a fórmula CaF_2 , e com as valências do calcio e do fluor.

O número de coordenação depende dos tamanhos dos ions coordenados, sendo expresso como uma relação dos raios $R_a:R_x$, onde R_a é o raio do cátion e R_x o raio do anion, medidos em unidade angstrom.

Abaixo é apresentado uma tabela de coordenações mais usuais, em função da relação dos raios iônicos.

O tamanho do ion é um conceito difuso por causa da atual concepção da distribuição de elétrons no espaço. Contudo, pode-se estabelecer uma distância finita entre os centros dos átomos num composto químico.

TABELA 3.4 COORDENAÇÃO IÔNICA

Coordenação	Lim.da Relac.Ra:Rx
cúbica	1,000-0,732
octaédrica	0,732-0,414
tetraédrica	0,414-0,225
triangular	0,225-0,155
linear	< 0,155

A distância iônica, do Ca^{++} e F^- no fluorita cristalina sólida, pode ser concebida como a soma de duas contribuições, uma do ion negativo e outro do ion positivo, originada do balanço entre as forças de atração e repulsão.

O raio iônico de calcio é 0,99 Å e o fluor 1,36 Å, o que da uma relação $\text{Ra:Rx} = 0,728$, enquadrada na coordenação octaédrica.

Para os ions isoeletrônicos o raio decresce com o aumento da carga positiva. Em relação à Tabela Periódica isto significa que o tamanho do ion decresce da esquerda para direita no período.

Numa mesma família de elementos, o tamanho do ion cresce com o aumento do número atômico do elemento.

Os aspectos estruturais acima enfocados revelam a importância e a complexidade das ligações químicas nos minerais iônicos, que determinam as propriedades fisico-químicas de interesse ao beneficiamento, transmitidas por seus ions ao reticulo cristalino.

A cristalinidade exerce forte influência na carga iônica da superfície mineral, das faces de clivagem e fraturas de cominuição. A variação na energia resulta das perturbações na repetição periódica do reticulo, devida a inclusão de elementos estranhos ou por defeitos na estrutura do cristal.

4.-O ELEMENTO QUÍMICO FLUOR E SEUS MINERAIS

4.1 Propriedades Físicas e Químicas

Quimicamente é o elemento mais eletronegativo e reativo de todos os elementos, combinando praticamente com todas as substâncias orgânicas e inorgânicas. Poucos elementos possuem poder oxidante do fluor elementar. Consequentemente, um grande número de compostos valiosos são sintetizados, formando a base da imensa indústria química.

O anion fluoreto pode possuir diversos números de coordenação, dependendo da estrutura do composto. Seis isótopos de fluor são identificados, porém somente um, o F_{19} , é encontrado na natureza.

Embora seja membro da família dos halogêneos, o fluor apresenta algumas qualidades distintas das propriedades típicas desse grupo e, por isso, o estudo desse elemento é normalmente feito em separado.

A estrutura eletrônica de um halogênio livre é igual à de um gás nobre, exceto pela falta de um elétron na camada externa. Devido à estabilidade da camada p completa, todos os halogêneos tendem adquirir elétrons para formar ions haleto mais estáveis:

O calor liberado nesse tipo de reação é conhecido por afinidade eletrônica de X, que para o fluor vale 79,5 kcal/mol. O fluor na condição ambiente é um gás de cor amarelo pálido e funde a -218°C e ferve a $-187,9^\circ\text{C}$. O calor de fusão é 372 cal/mol e o calor de vaporização é 1,5 kcal/mol.

A energia de ligação F-F (36,7 kcal/mol) é muito baixa, se comparada com os demais elementos da família. Em consequência,

o fluor combina facilmente com todos os elementos, exceto com o oxigênio e gases nobres leves, formando fluoretos termodinamicamente estáveis.

Reage explosivamente com substância orgânica dando mistura de HF e CF₄. O teflon(polímero da fórmula -CF₂-CF₂-) é inerte ao fluor, na temperatura ambiente, desde que remova qualquer traço de HF.

Metais de cátions grandes e de pequenas cargas formam fluoretos iônicos com reticulôes tridimensionais. Esses compostos tem pontos de fusão e ebulição altos e conduzem eletricidade no estado fundido. As propriedades de alguns desses fluoretos encontram-se na tabela 4.1.

Como pode ser visto o calor de formação dos fluoretos de metais alcalinos tornam-se cada vez mais negativo do Cs ao Li.

O aumento da energia reticular com a diminuição do tamanho do ion é o fator principal nessa variação. Entretanto, tendência oposta se verifica nos fluoretos de metais alcalinos-terrosos (salvo BaF₂). Neste caso, todos os ions metálicos são pequenos, se comparados aos ions fluoreto, de sorte que a energia reticular não cresce rapidamente quando se vai do Sr ao Be.

O fluoreto de hidrogênio(HF) é um líquido que em soluções aquosas é um ácido fraco, com constante de dissociação $K=6,7 \times 10^{-4}$

Usualmente, elas são mantidas em frascos de plástico ou de aço, porque reagem com o vidro e forma tetrafluoreto de silício gasoso:

TABELA 4.1.- PROPRIEDADES DO FLUORETO METALICO

Fluoreto	Rx	Cal.de Form.a 25°C (kcal/g)	Pto de fusão (° C)	Sol.em agua (g/100g de sol)
LiF	2,01	- 145,7	847	0,133
NaF	2,31	- 136,3	995	3,980
KF	2,67	- 134,5	857	50,400
RbF	2,82	- 131,8	775	75,100
CsF	3,05	- 130,3	682	85,400
BeF2	1,67	- 121,0	797	-----
MgF2	2,01	- 134,0	1263	0,013
CaF2	2,35	- 145,1	1418	0,002
SrF2	2,49	- 145,2	1400	0,040
BaF2	2,71	- 143,5	1353	0,012
AlF3	1,86	- 118,8	> 1270	0,56
CrF2	2,20	- 90,5	1100	<<<
AgF	--	- 48,5	435	64,2

Rx = raio iônico

JOLLY, W.L. (1966)

4.2. Minerais de Fluor Componentes das Rochas e Presenças em em Meio Aquoso

O fluor é o décimo oitavo elemento mais abundante na natureza segundo CLARK e WASHINGTON [75], que calcularam a composição média na rocha ígnea da crosta terrestre, em mais de 5000 amostras colhidas em toda parte do mundo.

Determinações posteriores mostraram que só o topázio e a fluorita possuem fluor como elemento essencial na fórmula química. Os minerais como villiaumita, selaite e criolita em que o fluor também comparece, são minerais acessórios[05].

Em outros, o fluor é uma substituição isomórfica, da posição do íon OH^- e mais raramente do íon O^{2-} , formando cristais mistos de composição variável, desde OH^- puro a F^- puro, como acontece com os minerais apatita, mica, anfíbolito, etc.

Dois fatores são importantes: quantidade de fluor disponível na rocha matriz; propriedade física da posição reticular do íon OH^- ou O^{2-} . Os raios iônicos do F^- (1,36 Å), OH^- (1,4 Å) e O^{2-} (1,32 Å) são semelhantes, o que facilita a substituição nos haletois, óxidos, carbonatos, boratos, fosfatos e silicatos, dando minerais acessórios raros, especialmente em rochas pegmatítica-pneumatólitas.

No mineral biotita da rocha ígnea, GILLBERG (1964) calculou em 0,4% a média de F em 35 amostras. A figura 4.1 mostra a porcentagem de fluor na apatita de rochas plutônicas em função do conteúdo de SiO_2 .

CLARKE (1924), pensou que a apatita fosse o mineral principal portadora de F em todas as rochas, porém mais tarde[05] ficou demonstrado que, na maior parte das vezes, a apatita contribui apenas com 10 a 20% do total de fluor, enquanto que mineral com OH^-

contribue com mais de 80%.

FIG. 4.1 - % DE FLUOR EM APATITA DE ROCHAS PLUTÔNICAS EM FUNÇÃO DE SiO₂ (TABORSZKY, 1962)

As rochas ígneas comuns apresentam uma grande variação na quantidade de fluor mesmo entre os tipos similares. Numa primeira aproximação, pode-se dizer que existe uma correlação direta entre F e SiO₂, com exceção na rocha alcalina que pode conter valores altos a despeito de SiO₂ baixo.

A fig. 4.2 mostra os valores máximos e mínimos de F encontrados por vários autores em rochas mais comuns da natureza.

Entretanto, as grandes acumulações singenéticas, capazes de originar depósitos econômicos de fluor, só ocorrem devido a incapacidade dos minerais formadores das rochas em aceitar quantidade apreciável de fluor em seus retículos cristalinos.

O fluor não incorporado é acumulado nas soluções e transportado em forma de CaF₂ para formar depósitos hidrotermais.

FIG. 4.2 - VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DE F NAS ROCHAS MAIS COMUNS NA NATUREZA.

REFERÊNCIAS:

- 1 Kostetskaya et al (1969)
- 2 Fleicher e Robinson (1963)
- 3 Fleicher e Robinson (1963)
- 4 Stueber et al (1968)
- 5 Bowden (1966)
- 6 Fleicher e Robinson (1963)
- 7 Fleicher e Robinson (1963)
- 8 Fleicher e Robinson (1963)
- 9 Kokubu (1956)
- 10 Seraphin (1951)
- 11 Seraphin (1951)
- 12 Kokubu (1956)
- 13 Geijer (1960)
- 14 Koritnig (1951)
- 15 Koritnig (1951)
- 16 Koritnig (1951)
- 17 Koritnig (1951)
- 18 Koritnig (1951)

Outros minerais com possíveis significados econômicos são:

Criolita	Na_3AlF_6
Selaite	MgF_2
Topázio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$
Villiaumita	NaF
Bastnaesita	$(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3\text{F}$

Rochas máficas e ultramáficas alcalinas são pobres em fluor, porém o processo de serpentização pode produzir enriquecimento.

Carbonatitos em geral apresentam uma vasta gama de concentração porque os principais minerais hospedeiros (fluorita, apatita e pirocloro) aceitam quantidades diferentes, nas várias fases de evolução do carbonatito.

O fluor é também enriquecido em algumas rochas clásticas sedimentares, permanecendo retido em minerais resistentes às intempéries, como apatita e mica, ou absorvido em minerais argilosos de folhelhos, siltitos e argilitos, sendo proporcional ao conteúdo argiloso do minério e ao mineral apatita das rochas fosfáticas.

As exalações vulcânicas de água e gases contendo HF , F_2 , SiF_4 e H_2SiF_6 são responsáveis pela abundância do fluor no meio terrestre superficial[76].

Em águas subterrâneas já foi registrado valor de até 67,2 ppm de fluor; em várias localidades o valor supera 10 ppm, embora em termos mundiais a média seja 1,5 ppm. Em parte, esses níveis retratam o embasamento rochoso de rochas alcalinas, dolomitos e rochas fosfáticas que elevam o conteúdo de fluoreto na água[45]. Em águas superficiais a concentração de fluor varia bastante com o local da nascente, região atravessada e chuvas. FLEICHER e ROBINSON (1963) estimaram em 0,2 ppm a média para rios.

Na região de Mato Preto no Vale do Ribeira - PR, as análises de água do Corrego Pinheirinho, Rios Mato Preto e Ribeira do Igua-
pe, antes da implantação da Mineração Del Rey, revelaram valores
de fluoretos, chumbo e alcalinidade elevados, conforme apresenta-
dos na tabela 4.2

TABELA 4.2- ANALISE QUIMICA DE AGUA EM RIOS DA
REGIAO DE MATO PRETO-PR, VALE DO RIBEIRA

Manancial	Fluoretos (ppm)	Chumbo (ppm)	Alcalinidade (ppm)	Vazão (m ³ /s)
Pinheirinho	0,31	0,05-0,010	41	0,03
Mato Preto	0,28	0,05	55	0,70
Rib.do Igua- pe	0,13	0,06	53	60,00

5.-FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS MINERAIS

5.1 Sumário das Principais Teorias

A maioria dos depósitos metálicos e muitos não metálicos são considerados resultados da atividade magmática. O magma é a fonte natural das ocorrências minerais, algumas originadas imediatamente após resfriamento do magma, outras por mecanismos diversos de longa duração até completa maturação.

Alguns depósitos ricos podem estar a grande profundidade e permanecer eternamente incógnitos, ou serem inacessíveis à uma exploração econômica. Outros menos ricos próximos à superfície, podem ser expostos por erosão e submetidos à ação lixiviadora benéfica, enriquecendo-os supergênicamente.

A repetida associação de minérios com algumas classes de rocha ígnea, ou a especial predileção por determinadas estruturas geológicas, não são obras do acaso mas reconhecidas e aceitas como genéticas.

Em consequência, o conhecimento das teorias de formação dos depósitos minerais, é o primeiro passo para a análise dos fatores estruturais e genéticos no aproveitamento mineral.

Um rápido exame bibliográfico sobre o assunto revela uma grande quantidade de textos produzidos. Entretanto, a maioria deles é teórica e descritiva, sem se preocupar as implicações práticas desses dados, fundamentais para decidir se uma determinada ocorrência permanecerá como uma curiosidade científica ou será desenvolvida como uma mina.

Evidentemente, a geologia econômica supre em parte as informações requeridas. Entretanto, algumas lacunas necessitam ser preenchidas de forma que os aspectos acima citados possam forne-

cer maiores subsídios à otimização do aproveitamento mineral.

A origem dos depósitos é ainda um dos grandes problemas geológicos não completamente resolvidos e persiste desde os primórdios da civilização. Mesmo nos áureos tempos da Civilização Grego-Romana, a gênese dos minérios era postulada por filósofos, com teorias imaginativas que procuravam explicar a presença de minerais e metais na crosta terrestre.

O ramo da alquimia que se desenvolveu durante os séculos III e IV, na cultura Grego-Egípcia, lidava principalmente com metais e minerais[50]. As tradições, crenças e experimentos foram mais tarde transferidas para o mundo árabe, onde foi entusiasticamente praticado e desenvolvido até século XI, quando os europeus começaram a se interessar pelos conhecimentos acumulados pelos árabes.

Nos idos dos séculos XVI e XVII, os alquimistas ainda acreditavam que os depósitos minerais eram gerados por forças celestiais, como o raio do sol ou a influência dos planetas. Esta idéia fantasiosa não era restrita aos alquimistas, mas compartilhada por pensadores renomados da época: Aristóteles, Pliny, Avicenna, Albertus Magnus, Tomas Aquinas, Robert Boyle, Roger Bacon e Georges de Buffon[100].

Contudo, esta idéia foi um pensamento precursor, pois enfatizou a necessidade de voltar-se às observações de campo, quando se trata dos processos de formação do depósito mineral.

O fundamento básico das atuais teorias foi formulado por Georg Agricola em 1556, em seu trabalho *De Re Metallica* publicado em Latim e traduzido por Hoover em 1912. A principal contribuição consistiu na classificação do minério que já incluía alguns aspectos genéticos. Este fato marcou a transição entre a especulação e a observação.

Dessa época até meados do século XVIII, pouco avanço foi realizado. A literatura registra alguns estudos na Alemanha no distrito mineiro de Erzgebirge por Henkel(1725,1727) e Zimmermann (1746). Eles anunciaram a importância das soluções hidrotermais e emanções gasosas originadas na profundidade da crosta, na formação do minério por metassomatismo[100].

Nos derradeiros anos do século XVIII, dois pesquisadores de renome, porém com pontos de vista completamente opostos dominaram o pensamento da época: o escocês James Hutton e o alemão Abraham Gottlob Verner.

Hutton defendia a idéia "plutonista" em que tanto as rochas ígneas como os minerais em fusão ascendiam no estado fluido até a presente posição[65]. Esta idéia teve muitos defensores e permaneceu praticamente inalterada até meado do século XIX, quando Joseph Fournet formulou a teoria do magma mineral, como coroamento da idéia de Hutton.

Por outro lado, Werner defensor da teoria "neptunista", considerava basalto, arenito, calcáreo e depósitos minerais como sedimentos formados em primitivos oceanos. Ele ilustrou veios mineralizados como fendas no fundo do mar e preenchidas com precipitações químicas.

Por alguns anos, os discípulos de Hutton e Werner travaram discussões acaloradas em torno dessas duas teorias, até caírem no descrédito. Entretanto, mesmo nos dias atuais, os argumentos entre plutonistas e neptunistas, ou como são conhecidos hoje "magnéticos e singenéticos", não estão completamente resolvidos.

A partir da observação geológica direta nas minas foi estabelecida a relação espacial entre certos tipos de depósitos minerais e rochas intrusivas. O reconhecimento dessas associações constitui a base da moderna teoria hidrotermal dos minérios. Foi

tambem nesse período que os geólogos começaram a distinguir depósitos de filiação ígnea e de origem sedimentar.

Em meado do século XIX, Elie de Beaumont realizou inúmeros estudos, reconhecendo e descrevendo segregações magmáticas e depósitos de substituição formados em zonas de contatos metamórficos em rochas ígneas intrusivas. Foi também a época em que os químicos começaram a se interessar na gênese mineral, iniciada com os trabalhos de K.G. Bischof e Bernard Von Cotta[100].

Apenas no início do presente século, foi reconhecido o papel da estrutura rochosa como guia e como elemento confinador das soluções portadoras de minério[21].

Mais tarde, foram propostos alguns modelos genéticos de depósitos de metamorfismo regional, onde os minerais móveis são remobilizados da rocha hospedeira e transportados por migração, através de poros, fissuras e canaliculos e depositados em áreas de menor pressão e temperatura[54].

Mais recentemente, os métodos geoquímicos tem sido utilizados com sucesso no reconhecimento e elucidação de ambientes geológicos propícios à formação mineral. As técnicas termodinâmicas tem sido úteis para desvendar os intrincados mecanismos de transporte e deposição mineral[76].

O depósito mineral pode ser classificado de diversas formas, quer envolvendo a gênese, tipos de substância mineral, condições ambientais, tectônicas ou outros.

Um dos modelos mais completo e útil de classificação genética foi apresentado por Ridge(1968), que modificou a classificação de Lindgren de 1938. A tabela 5.1, reproduz a parte hidrotermal dessa classificação, visto que os depósitos de fluorita, na sua maioria, são considerados de origem hidrotermal.

TABELA 5.1 - CLASSIFICAÇÃO DE DEPOSITOS MINERAIS - LINDGREN MODIFICADA

TIPO	CONDIÇÃO DE FORMAÇÃO		
	temperatura(C)	pressão(atm)	profundidade(m)
Solução Hidrotermal Em Rocha			
1-c/lenta queda de pressão e calor			
a. Teletermal	50-150	baixa-moderada (40 - 240)	pequena (150 - 1000)
b. Leptotermal	125-250	moderada (240 - 800)	media (1000 - 3000)
c. Mesotermal	200-350	moderada-alta (400 - 1600)	media-elevada (1000 - 3000)
d. Hipotermal			
d.1 rochas não calcáreas	300-600	alta-muito alta (800 - 4000)	elevada (3000 - 15000)
d.2 rochas calcáreas	300-600	alta-muito alta (800 - 4000)	elevada (3000 - 15000)
2-c/rápida perda de pressão e calor			
a. Epitermal	50-200	baixa-moderada (40 - 240)	pequena (150 - 1000)
b. Kriptotermal	150-350	baixa-moderada (40 - 280)	pequena-media (150 - 1200)
c. Xenotermal	300-500	baixa-moderada (80 - 700)	pequena-media (300 - 1300)

WIDGE(1968)

5.2 Fluidos Portadores de Soluções Mineralizantes

O magma é definido como massas de matéria em fusão, localizadas na profundidade da crosta, a partir da qual ascendem e originam as rochas ígneas diversas, podendo ser ricas em componentes ferromagnesianos, félsicos ou alcalinos.

Entretanto, a composição do magma não é a mesma da rocha que deu origem, pois ele contém água e outros elementos voláteis que escapam durante o esfriamento.

Com a cristalização, o magma se separa em frações por diferenciação magmática, processo descrito por BOVEN(1928). Nessa diferenciação, parte dos elementos metálicos pode se concentrar em feições estruturais apropriadas, o bastante para se tornar uma jazida mineral magmática.

Consequentemente, ocorre um aumento gradual dos componentes voláteis e minerais que se cristalizam em temperatura inferior ao da câmara magmática, e se acumulam em soluções progenitoras de pegmatitos ou fluidos hidrotermais e pneumatolíticos.

Esses fluidos contêm, segundo PARK JR.(1970), importantes elementos conhecidos como agente mineralizante, em pequenas quantidades porém sempre presentes no magma. Em geral, são substâncias e elementos de baixo peso atômico e de pequeno raio iônico. Possuem a propriedade de reduzir a viscosidade do magma, de abaixar o ponto de cristalização e desempenhar um importante papel no transporte dos metais.

A água, em termos quantitativos, é o principal agente mineralizante, seguido de voláteis como: enxofre, cloro, fluor, boro, fósforo, dióxido de carbono e arsênico.

Em uma série de experimentos realizados, GORANSON (1931) demonstrou que as concentrações de voláteis ricas em água, aumentam

com a diferenciação magmática da fração granítica, e se separam do magma sob condições específicas de temperatura e pressão, podendo formar soluções mineralizantes de apatita, fluorita, evaporitos e etc.

O cloro é o elemento mais abundante, embora não exclusivo, em frações máficas, enquanto o boro e o fluor se concentram em frações fêlsicas.

Outro aspecto de grande importância, relativo aos depósitos hidrotermais são as mudanças de fase nos minerais, de gás para líquido e do líquido para sólido, que ocorrem em temperaturas bem definidas. O ponto de fusão de um mineral determina, naturalmente, a temperatura de cristalização. Entretanto, os voláteis presentes alteram substancialmente a temperatura de cristalização.

A fluorita apresenta ponto de fusão a 1418°C , conforme tabela 4.1, sendo o mais alto da série de fluoretos metálicos. Contudo, as evidências geológicas e estudos realizados em inclusões fluidas mostraram que a fluorita se depositou na natureza em temperatura bem mais baixa, por volta de 110°C a 140°C nos depósitos brasileiros [109] e 110°C a 170°C nos depósitos internacionais [36,46,134].

Embora exista uma grande dificuldade em determinar temperaturas geológicas com maior precisão, vários métodos concordam com valores entre 50° a 550°C para a maioria de veios e depósitos de substituição.

Um procedimento usual é admitir que a maioria dos depósitos se forma a uma profundidade inferior a 20 km, pois nesta profundidade a temperatura geotérmica seria ao redor de 600°C .

A pressão de 2000 atm é aceita como máxima para depósitos em veios. Entretanto, na realidade, é bastante provável que as pressões sejam muito mais baixas, por volta de algumas centenas

de atmosferas[76].

5.3. Depósito Mineral e Correlação com as Feições Estruturais

A maior parte dos depósitos epigenéticos de origem ígnea, sedimentar ou metamorfica, se localiza em regiões onde ocorreram movimentos orogênicos. São ambientes de sedimentação, antigas áreas de deformação na crosta (deslocamentos, dobras, falhas), soerguimentos de montanhas, intrusões ígneas, etc.

Os estudos realizados [21,41,56,82], mostram a influência das estruturas geológicas na formação dos depósitos minerais, porque o movimento do fluido subterrâneo é controlado primariamente pela característica original da rocha, ou seja a sua permeabilidade e, secundariamente, por feições estruturais superimpostas.

Obviamente, os fatores como a temperatura, pressão, pH, natureza das rochas encaixantes, também influem, porém de forma subordinada às estruturas geológicas presentes.

As observações realizadas diretamente nas minas permitiram confirmar a supremacia das feições texturais das rochas hospedeiras em alguns depósitos, em outros o papel decisivo das discontinuidades geológicas[60].

A diferenciação genética e o controle físico-geométrico da mineralização são dois problemas fundamentais que devem ser consideradas em qualquer planejamento mineiro.

Em outras palavras, as estruturas geológicas com as suas características geomecânicas e modo de ocorrência mineral são os principais fatores da economicidade do depósito, da escolha do método de lavra e do processo de beneficiamento.

BUTLER (1942), admitiu a existência de dois tipos extremos de discontinuidades estruturais; zonas de cisalhamento e falhas/

zonas brechadas, e uma série de estruturas gradando entre eles.

A zona de cisalhamento representa as feições típicas resultantes das elevadas tensões de cisalhamento atuando em maciços rochosos profundos. Nestas condições, são produzidas extensas deformações do tipo plástico e rupturas múltiplas fechadas.

Falhas ou zonas brechadas indicam estruturas rochosas situadas em pequenas profundidades e fraturadas sob carregamentos moderados. Incluem desde fraturas de tração, zonas brechadas, condutos e até "stock" de brechas, com dilatação rochosa presente nas rupturas.

Guardadas as devidas proporções, o mecanismo básico gerador dessas feições estruturais, que a natureza as revela de forma bastante complexa, pode ser reproduzido em testes usuais de laboratório, mostrados na figura 5.1.

FIG.5.1- ILUSTRAÇÃO DE TIPOS DE RUPTURA

- (a) RUPTURAS LONGITUDINAIS
- (b) RUPTURAS FRÁGEIS POR CISALHAMENTO
- (c) RUPTURAS SEMI FRÁGEIS POR CISALHAMENTO
- (d) RUPTURAS POR DEFORMAÇÕES PLÁSTICAS

A compressão uniaxial nas faces extremas do cilindro rochoso normalmente resulta em rupturas longitudinais na direção de σ_1 . As fraturas simples, limpas e abertas e sem material esmagado entre elas, representariam as falhas primárias e, quando preenchidas com fragmentos menores, as zonas brechadas de Butler.

Em compressões triaxiais, o caráter e os planos de ruptura são dependentes de σ_3 , isto é da tensão de confinamento, e $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$.

Para σ_3 pequena, os planos de ruptura já começam a ocorrer em pares conjugados, com as intersecções entre eles paralelas ao σ_2 . Em geral, as rupturas são do tipo frágil.

Para σ_3 moderada, os planos de ruptura são similares ao caso anterior, porém ocorrem em maior quantidade. As rupturas já acontecem de forma semi-frágil com deformação residual relativamente alta.

Para σ_3 elevada, as rupturas são múltiplas e conjugadas com grande deformação residual do tipo plástico em todo corpo de prova, não podendo distinguir planos individuais de ruptura. Presença de materiais esmagados e cisalhados é elevada nas fraturas.

Os dois casos finais reproduziriam as rupturas rochosas em grande profundidade e representariam a zona de cisalhamento de Butler.

A consequência prática dessa analogia reside na possível identificação da direção das tensões naturais que geraram as descontinuidades geológicas, e efeitos subsequentes no estado atual de tensões, estruturas rochosas e depósito mineral.

Em relação à essas estruturas, os estudos realizados [21,33] mostraram que a mineralização por substituição é francamente favorecida em zonas de cisalhamento, ao passo que nas falhas ou zonas brechadas ocorrem substituições e preenchimento de espaços.

A textura mineral, um dos importantes fatores no processo mineral, também depende das feições estruturais, além do fluido mineralizante e da natureza da rocha hospedeira. Nos depósitos hidrotermais tende a ser bastante diversificada e reflete o modo de deposição pela textura produzida.

A despeito de grande quantidade de trabalhos publicados, o assunto é controvertido, pois frequentemente a mesma textura é sujeita às várias interpretações.

A substituição da rocha calcárea por fluorita na natureza já é de conhecida desde há muito tempo, em processo metassomático de formação mineral[33,101,104].

A substituição da calcita sob baixa temperatura e pressão foi estudado por GARREL e DREYER (1952) que conseguiram reproduzir no laboratório uma textura semelhante ao natural.

AMES Jr.(1958), estudou experimentalmente a cinética da substituição de calcita por fluorita, em uma solução alcalina contendo fluoreto(NaF). As substituições ocorreram ao longo das fissuras de clivagem, que originaram cristais minúsculos alongados de textura bandeada. As bandas de fluorita eram de 0,5 mm na sua maior espessura, formadas por uma difusão de F- na calcita original e por remoção de CO_3^{--} .

Na natureza, a infiltração é observada com maior frequência em pequenas profundidades. A solução, neste caso, pode circular livremente nas descontinuidades e sua comunicação com a superfície facilita a deposição, pela rápida mudança na temperatura e pressão. Ao contrário, na profundidade, um contato prolongado com as rochas encaixantes favorece as reações químicas de substituição.

A textural típica na fluorita é a presença de pequenas cavidades ou de vesículas, originadas de um preenchimento incompleto

de vazios, ou por efeitos da lixiviação de componentes solúveis.

Aumento gradativo de cristais, da parede encaixante para o centro, é também muito comum e resulta do esfriamento mais acentuado do fluido junto a parede rochosa.

5.4. Ambientes Geológicos e Classificação dos Depósitos de Fluorita

A fluorita ocorre em ambientes geológicos diversos, envolvendo diferentes modos de deposição.

WORLD, VAN AUSTINE e SHAW (1973), analisaram vários depósitos conhecidos e algumas ocorrências com possíveis significados econômicos, e propuseram uma classificação agrupando os depósitos em quatros tipos:

1.-Depósitos de fluorita associados à rocha ígnea: depósitos disseminados; depósitos em pegmatitos e carbonatitos; e depósitos em auréolas de contato.

2.-Depósitos de fluorita associados à rocha sedimentar: depósitos em rochas sedimentares vulcanoclásticas e lacustrinas; ocorrências em evaporitos, carbonatos marinhos e rochas fosfáticas.

3.-Depósitos de fluorita associados à rocha metamórfica.

4.-Depósitos de fluorita associados à fluidos hidrotermais; depósitos em veios, filões, mantos, "stockworks", chaminés e zonas de alteração.

5.4.1. Depósitos Associados à Rocha Ígnea

São depósitos considerados geneticamente relacionados à rocha ígnea e incluem minerais acessórios de fluor disseminados em

pegmatitos, carbonatitos e nas auréolas de contato de rochas intrusivas.

Os corpos hipoabissais e rochas extrusivas de composição alcalica ou silicico-alcalica e rochas plutonicas silicicas, são os melhores representantes. Embora essas rochas possam ocorrer em grande quantidade, o teor de fluor é baixo, em geral menor do que 0,3%(v.figura 4.1).

Os complexos carbonatíticos são relativamente mais ricos em fluor que se associa aos silicatos e apatitas.

A apatita é a principal fonte de fosfatos em muitas regiões do mundo, com importantes depósitos na Africa do Sul, Estados Unidos e Russia. Os depósitos sulafricanos contem de 1 a 3% de fluorita e o de Jacupiranga em SP apresenta de 4 a 5% de fluorita[03].

STOWASSER(1985), estimou em 13,7 bilhões a reserva mundial de rochas fosfáticas econômicas, distribuida segundo países e continentes indicados na tabela 5.2

Supondo um teor médio de 2% de fluor e admitindo uma recuperação de 30% no processo industrial, a partir dos efluentes fluorados, isto representaria cerca de 180 milhões de t de CaF_2 equivalentes e praticamente duplicaria a reserva mundial em termos de fluor contido.

Caso considere as reservas sub-econômicas outros 20 bilhões de t de rochas fosfáticas poderão ser acrescidas, aumentando ainda mais a fonte potencial de fluor.

TABELA 5.2 - RESERVA MUNDIAL DE ROCHAS FOSFATICAS
EM 1985 (milhões de ton.)

Locais	Reserva	(%)
Africa	10.590	77,2
Asia	380	2,7
Brasil	40	0,3
Estados Unidos	1.400	10,2
Russia	1.300	9,5
Oceania	10	0,1
Total.....	13.720	100,0

5.4.2. Depósitos Associados à Rochas Sedimentares

Alguns depósitos de fluor em rochas sedimentares se relacionam geneticamente aos sedimentos, e outros exibem processos hidrotermais ou metassomáticos na origem.

Depósitos de fluorita, em Castel Giuliano, perto de Roma são lacustrinos intercalados com camadas de sedimentos compostos de microcristais de fluorita, barita, calcita, dolomita, apatita, opala e calcedônia.

Algumas camadas apresentam teores de até 60% de CaF_2 e são aceitas como de origem química, formadas em lagoas submetidas às emanções de fluidos hidrotermais ricos em fluor[23,117].

Sul de Illinois e leste de Kentucky constituem as áreas mais importantes nos EUA. A sequência quase horizontal de rochas sedimentares foi fortemente afetada por falhamentos por onde ascenderam os fluidos mineralizantes[46].

Algumas salmouras lacustrinas e evaporitos contem concentrações de fluor; o melhor exemplo é a rocha evaporítica do Rift Valleys da Africa com cerca de 1600 ppm de fluor[132].

5.4.3. Depósitos Associados à Rochas Metamórficas

O topázio e a turmarina são minerais comuns em rochas metamórficas e podem representar futura fonte de fluor. O silimanita-gnaissico Precambriano da parte central do Front Range Colorado, contem uma grande quantidade de topázio[05,115].

5.4.4. Depósitos Hidrotermais

A maioria das reservas comerciais conhecidas de fluorita é de origem hidrotermal, formada sob os mais variados ambientes geológicos. Em geral, a fluorita é o único mineral de fluor nesses depósitos, podendo ser encontrada em quantidades que variam de 100% a traços.

Os elementos como ferro, manganês, titânio, ouro, prata, berilo, molibdênio, chumbo, terras raras, urânio, vanádio, tungstênio, são presenças comuns, porém em quantidades insignificantes [65,133].

A forma do corpo mineral é a base para a sua classificação, sendo em veios e mantos a mais comum e encontrada em regiões bem definidas no mundo.

A fluorita em manto de caráter estratiforme ou em lentes podem ocorrer como substituição de horizontes carbonáticos ou preencher espaços entre camadas.

O depósito em manto mais importante é o Northern Coahuila no México formado por substituição da rocha encaixante, e por pree-

chimento, em uma área de centenas de quilômetros quadrados[71].

Os depósitos em veios podem variar de milímetros a vários metros de espessura e ter quilômetros de comprimento. Ocorrem ao longo de falhas, zonas de cisalhamento/brechas, em forma lenticular ou " ore shoots" separados por rochas estéreis.

A maioria dos depósitos de veios e mantos contem pelo menos 35% de CaF_2 , alguns podem apresentar até 70% de CaF_2 .

Embora a natureza da rocha hospedeira seja importante nesse tipo de depósito, é predominante a influência das estruturas geológicas no controle da localização e confinamento da mineralização.

5.5. Depósitos Brasileiros de Fluorita

A quase totalidade dos depósitos de fluorita no Brasil, está associada às rochas ígneas silícicas ou alcalico-silícicas. Apenas a jazida de Sete Barras em Adianópolis/PR encontra-se encaixada numa sequência sedimentar argilo-carbonática, dando depósito de caráter estratiforme.

As mineralizações ocorrem em forma de filões, corpos tabulares, lentes e camadas, orientadas segundo direção geral NE dos lineamentos e descontinuidades dominantes na região.

Os principais distritos produtores de fluorita estão localizados nos Estados de Sta Catarina, Paraná e Rio de Janeiro. Entretanto, as investigações efetuadas pela Cia Morro Vermelho da Cia Camargo Correia revelaram, recentemente, uma reserva da ordem de 1.500.000 t, com teor médio de 44% de CaF_2 , no município de Apiai, no Vale do Ribeira/SP, colocando o Estado de São Paulo no cenário nacional de fluorita, como detentor de um dos maiores depósitos.

Os depósitos brasileiros são considerados hidrotermais na origem, embora em alguns deles a fonte das soluções mineralizantes não possa ser precisada, como a de Sete Barras em Adrianópolis e Tanguá em Itaboraí/RJ.

As tabelas 5.3 a 5.7 resumem as principais características geológicas e genéticas dos depósitos de Sta Catarina, Paraná e Rio de Janeiro, obtidas em publicações técnicas.

O exame das tabelas acima revela que os fluidos hidrotermais magmáticos alcalinos do Mesozoico exerceram uma forte influência, pelo menos nas de jazidas de Mato preto/PR, Volta Grande/PR e Segunda Linha Torrens /SC.

Os lineamentos estruturais e a intrusão granítica do final do Ciclo Brasileiro teriam controlado e afetado os jazimentos, recristalizando fluorita em alguns depósitos e originando fraturas e zonas de cisalhamento para acomodar as mineralizações posteriores.

As figuras 5.2 e 5.3 mostram as localizações dos principais distritos de fluorita em relação aos lineamentos estruturais e intrusões graníticas.

A geologia regional, a localização dos depósitos e ocorrências menores no Vale do Ribeira e na região do Morro da Fumaça, são mostradas, respectivamente, nas figuras 5.4 e 5.5.

A gênese de fluorita tem sido objeto de discussão em âmbito mundial por mais de três décadas. O estudo sobre fracionamento de Elementos de Terras Raras (ETR) em fluorita vem provando ser muito útil para elucidar processos geológicos, com aplicação da relação Tb/Ca - Tb/La na classificação genética [91,115].

RONCHI (1986), analisou essa relação para os principais depósitos nacionais e algumas ocorrências esparsas, e concluiu que as fluoritas tipo estratiforme do Paraná e tipo filão de Sta Cata-

TABELA 5.3 MATO PRETO - CERRO AZUL/PR

Referências: [68,112]

Localização

Dista 25 km da cidade de Cerro Azul, no Vale do Ribeira, e 120 km à NNE de Curitiba.

Latitude Sul = 24° 45'

Longitude Oeste = 49° 10'

Geologia Regional e Local

Rochas do Grupo Açungui, granito Tres Córregos e intrusivas alcalinas. Rochas alcalinas e carbonatitos de Mato Preto são identificadas por quatro estruturas circulares de 1 km de diâmetro. A falha de Morro Agudo de direção N60°E separa duas estruturas circulares localizadas a noroeste da área, com zonas de falhas que variam de 50 a 500 m de largura.

Depósito

O depósito é conhecido como Clugger e ocupa as zonas brechada, falhadas e contatos litológicos da estrutura circular situados mais ao Norte. São quatro lentes que somam pelo menos 250 m de comprimento e cerca de 80 m de espessura. O depósito se encontra na elevação topográfica 400-535 m, sendo pesquisada até a profundidade de 120 m.

Gênese

Substituição hidrotermal e preenchimento de fraturas em zonas de contatos brechados e falhados. A fluorita encontra-se relacionada a carbonatitos e a fenitos potássicos, constituindo-se no novo tipo de depósito no Vale do Ribeira. A mineralização é suposta final do Cretáceo para início do Paleoceno.

Feições Estruturais/Texturais

A falha do Morro Agudo desempenhou papel muito importante na mineralização das quatro lentes principais encaixadas no carbonatito e intercaladas por diques de fonolitos e tinguaítos, alguns deles com até 20 m de espessura. Os diques estão argilizados em função da alteração hidrotermal. A maioria do depósito é brechada em maior ou menor grau, com fragmentos de cerca de 5 cm. São identificados 4 tipos principais de fluorita: disseminado, bandeado, maciço e recristalizado. O tipo bandeado e maciço representam 80% do total.

Mineralogia

É complexa com associações mais comum com barita, apatita, óxido de ferro, pouca pirita, quartzo e bastnaesita, etc. A alteração hidrotermal foi obscurecida por uma intensa meteorização que atingiu até os níveis mais profundos. As observações mais precisas devem ser feitas em amostras coletadas abaixo de 70 m. A fluorita incolor micro-cristalina é encontrada na maior parte do depósito em forma maciça ou cavernosa e são comuns as microinclusões de opacos, carbonatos e feldspatos.

TABELA 5.4 SETE BARRAS - ADRIANOPOLIS/PR

Referências: [42,79,129]

Localização

Situa-se no município de Adrianópolis no Norte do Estado do Paraná, no Vale do Ribeira, a 25 km da cidade e 3km de Sete Barras.

Logitude Sul = 24° 40'

Latitude Oeste = 48° 50'

Geologia Regional/Local

Formação Votuverava, em contato por falhas das rochas da Formação São Sebastião. A sequência é truncada ao Norte pela intrusão do granito Itaoca e localmente mascarado pelo Lineamento Ribeira.

Depósito

Depósito de caráter estratiforme, encaixado numa sequência sedimentar argilo-carbonática e ocupa uma faixa contínua segundo ENE-WS, com extensão aproximada de 2000 m e largura, compreendendo as intercalações calcárias estereis, varia de 15 a 20 m e mergulho subvertical que prolonga até 150 m.

Gênese

A mineralização primária epigenética foi formada por substituição de horizontes carbonáticos por fluidos aquosos ricos em fluor e sílica, de origem não precisada. Pode estar associada a fluidos hidrotermais gerados do Lineamento Ribeira ou águas conatas diagenéticas da compactação da sequência argilosa. O metamorfismo regional recrystalizou o minério primário e posterior intrusão do granito Itaoca induziu a aparição de uma nova recrystalização e remobilização da fluorita na forma de veio. Ocorre carstificação da fase mais recente pela percolação de águas meteóricas e desenvolvimento de cavidades de dissolução, preenchidas por brechas cimentadas por fluorita e sílica.

Feições Estruturais/Texturais

A mineralização primária de fluorita é encaixada numa camada sedimentar argilo-carbonática, dobrada e metamorfoisada. Percolação de águas meteóricas provocou cavidades por dissolução preenchidas por brechas cimentadas por fluorita e sílica. A matriz calcária das brechas parcialmente substituída por fluorita é de granulação extremamente fina. São reconhecidos tres tipos de minério: microcristalino, macrocristalino e criptocristalino.

Mineralogia

O minério microcristalino considerado primário apresenta estratificação preservada, mas sofreu os efeitos dos dobramentos e metamorfismo e ocorre na forma maciça constituído essencialmente por fluorita e sílica. O minério macrocristalino resulta da recrystalização do minério primário e está associado à quartzo, pirita e calcita igualmente recrystalizados. O criptocristalino é formado por dissolução do minério primário que gerou cavidades e brechas de colápsio cimentadas por novas gerações de fluorita e sílica.

TABELA 5.5 VOLTA GRANDE - CERRO AZUL/PR

Referência: [15,109]

Localização

Dista 12 km de Cerro Azul-Vale do Ribeira, à esquerda do Rio Ribeira e localizada ao Norte do Estado de Paraná.

Latitude Sul = 24° 45'

Longitude Oeste = 49° 20'

Geologia Local

Rochas graníticas Tres Côrregos, diques de granito granular e rochas do Grupo Açungui, representadas por anfibolitos e metassedimentos carbonáticos impuros que ocorrem como resto de teto apoiado ou englobado pelo granito ou encaixados em falhamento.

Depósito

Dois corpos tabulares praticamente verticais encaixados na falha que corta o granito Tres Côrregos. O corpo 1 tem cerca de 210 m de comprimento e espessura média em superfície de 10 m e direção EW com mergulho variável, identificado até 120 m a partir da superfície. O corpo 2 tem cerca de 120 m de comprimento por 16 m de espessura e até 80 m de profundidade. Os corpos 1 e 2 não são paralelos, nem alinhados e o granito Tres Côrregos entre eles de 70 m não apresenta qualquer indicio de mineralização.

Gênese

É sugerida origem hidrotermal de fluidos ricos em fluor e sílica provenientes de lineamentos estruturais ou águas conatas diagenéticas que substituíram os metassedimentos carbonáticos e rochas cataclásticas. Posteriormente recristaliza devido ao metamorfismo regional por intrusão do granito Tres Côrregos no final do Ciclo Brasileiro e a seguir fraturada. Numa fase posterior de intrusão alcalina ocorre percolação de novos fluidos hidrotermais, agora de fonte magmática alcalina do Mesozoico.

Feições Estruturais/Texturais

O granito Tres Côrregos encaixa os metassedimentos e ambos são cataclados pelo falhamento. Milonitos e brechas são comuns, sobretudo no corpo 1, formando espessuras métricas. As rochas encaixantes foram alteradas hidrotermicamente até várias dezenas de metros além do contato com o minério. São identificados os seguintes tipos de minério: estratiforme cinza e amarelo; microcristalino granular amarelo; brechoide; silicoso; lixiviado poroso amarelo e carbonático disseminado. Cerca de 80% do minério é maciço de granulometria fina, equigranular de teores de 5% a 60% de CaF_2 com cristais menores que 0,5 mm.

Mineralogia

A mineralogia é simples com acessórios mais comuns representados por SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , FeO e S. A distribuição da fluorita é nitidamente zonada, com banda central de alto teor, envolvida por bandas laterais de teores gradativamente menores. A sílica mostra uma distribuição inversa à de fluorita, acontecendo o mesmo com CaCO_3 .

TABELA 5.6 SEGUNDA LINHA TORRENS-MORRO DA FUMAÇA/SC

Referências: [64,92,114]

Localização

Dista 15 km a noroeste da cidade de Crisciuna, no município de Morro de Fumaça em Sta Catarina.

Latitude Sul = 28° 38'

Longitude Oeste = 49° 16'

Geologia Regional/Local

Complexo cristalino representado por rochas do Ciclo Brasileiro. O filão se encaixa no quartzo monzonito recortado por diques de riolito e quartzo pórfiro orientado de N50°W e mergulho de 50 a 60 NE. Essas unidades estão recobertas discordantemente por sedimentos paleozoicos da Bacia do Paraná. A área da Linha Torrens e Pedras Grandes foi submetida à tectonismo intenso, ocasionando rupturas segundo ENE mais antigo e NNE mais recente.

Depósito

São conhecidos 14 filões orientados segundo N20°-30°E. O filão principal conhecido é o da Segunda Linha Torrens de 660 m de extensão, profundidade máxima de 230 m e espessura média de 5 m (varia de 1,5 a 11 m) de teor médio de 50% de CaF₂.

Gênese

Hidrotermal caracterizada por estruturas internas do filão e pela alteração provocada nas rochas encaixantes. Condições epitermais de formação com circulação simultânea de fluidos "per ascensum" e "per descensum". O fluido seria de origem magmática alcalina, gerado no Cretáceo.

Feições Estruturais/Texturais

Encaixados em rochas graníticas cortam os diques de quartzo-pórfiro e diabásio. O espaço entre os filões é formado por rocha granitoide hidrotermalizada. Supõe-se que os filões do sistema N20-30E se instalaram em espaços vazios gerados por rifteamento mezozoico, tendo sido mineralizado por fluorita bandada, por precipitação química, com faixas de fluorita de várias cores, intercaladas com fitas de calcedônia e sílica criptocristalina.

Mineralogia

A composição mineral é simples, constituída principalmente por fluorita e calcedônia. Os acessórios são: barita, quartzo, pirita, caolinita e hidalgoita. O teor de fluor diminui com a profundidade e aumenta o de calcedônia na composição do veio. As estruturas internas são marcadas por notável crustificação e bandamento.

TABELA 5.7 TANGUA - ITABORAI/RJ

Referência:[27]

Localização

Situada a borda Sul da Serra dos Garcias-RJ, a 3 km da Br 101, a partir de Tangua no município de Itaboraí.

Latitude Sul = 22° 15'

Longitude Oeste = 42° 15'

Geologia Local

Região de gnaiss intensamente cisalhado, pertencente à porção oriental da Província Mantiqueira. A maioria dos corpos alcalinos de Idade Cretácea a Terciária, encontra-se intrudida na unidade composta de gnaisses quartzo-feldspáticos que gradam para granitos porfiríticos, migmatitos e biotita gnaiss.

Depósito

Mineralização filoneana associada ao complexo alcalino Tangua, de direção geral concordante aos diques alcalinos (N50°-75°E) e mergulhos subverticais.

Gênese

Fluidos hidrotermais, conquanto a correlação genética entre a mineralização e o magmatismo alcalino esteja aberta, estudos por inclusões fluidas e geoquímica dos elementos terras raras estão sendo realizados

Feições Estruturais/Texturais

É muito provável que a atividade ígnea tenha sido responsável por tensões necessárias à abertura das fraturas, para acomodar a mineralização. As falhas mais importantes para a mineralização possuem direção N50°E e estão alojadas no interior de zonas cisalhadas extintas. Os filões estão encaixados ora ao longo do contato dos gnaisses com os diques, ora só nos gnaisses ou mais frequentemente só nos diques alcalinos. São constituídos por fluorita e calcedônia e, de forma subordinada, por pirita e caolinita, minerais típicos da alteração hidrotermal das rochas encaixantes.

Mineralogia

Apresenta dois fácies bem distintos. O primeiro é o bandamento da fluorita intercalado por calcedônia, resultante da sua deposição em temperatura decrescentes de borda para centro. O segundo é brechado e consiste em fragmentos de fluorita e calcedônia cimentados por ambas.

FIGURA 5.2 - CORRELAÇÃO DEPÓSITOS DE FLUORITA E LINEAMENTOS OU FALHAS ESTRUTURAIS

FIGURA 5.3 - CORRELAÇÃO DEPÓSITOS DE FLUORITA E INTRUSÃO DE CORPOS GRANITÓIDES DO CICLO BRASILEIRO.

FIGURA 5.5 - LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA REGIONAL DOS DEPOSITOS DE FLUORITA EM STA. CATARINA. (Savi et al, 1980)

rina estão relacionadas com a origem hidrotermal, enquanto que as fluoritas do carbonatito Mato Preto e da fratura da Serra do Caramei com a origem pegmatítica.

A fluorita sempre esteve ligada à história da mineração de Sta Catarina, que a partir de 1966 deu um grande impulso na produção nacional.

A jazida de Sete Barras no município de Adrianópolis foi a primeira descoberta no Paraná em 1979. Em setembro do ano seguinte, a Mineropar iniciou uma investigação sistemática, após indícios de fluorita encontrados pelos geólogos envolvidos no Projeto Açungui da Nuclebras, na região de Volta Grande no município de Cerro Azul.

Entretanto, as primeiras pesquisas nessa região datam entre 1973 - 1975 e foram realizadas em Mato Preto, pela Mineração Del Rey através da Cia Ataka Ltda do Japão.

As investigações só foram retomadas em 1983 e prosseguiram até meados de 1984, agora pela Du Pont do Brasil que incorporou a Mineração Del Rey.

Essas campanhas resultaram em acréscimo substancial na reserva que atingiu em 1986 a cifra de 4.900.000 t só no Estado do Paraná. A tabela 5.8 relaciona os principais depósitos brasileiros de fluorita, teor médio e localidade.

TABELA 5.8 - RESERVA MEDIDA DE FLUORITA NO BRASIL - 1987

Estado	Minério(t)	Teor Médio CaF2	CaF2 Contido

Bahia			
.Bom Jesus da Lapa	4.700	35%	1.640
Paraná			
.Mato Preto	2.700.000	59%	1.593.000
.Sete Barras	1.400.000	43%	602.000
.Volta Grande	800.000	48%	384.000
Rio de Janeiro			
.Tanguá	175.000	40%	70.000
Sta Catarina			
.Armazem	50.290	35%	17.600
.Imariu	17.612	38%	6.690
.Jaguaruna	23.653	58%	13.720
.Morro da Fumaça	403.291	56%	225.840
.Orleans	34.059	35%	11.920
.Pedras Granndes	148.965	38%	56.600
.Rio Fortuna	748.113	45%	336.650
.Sta Rosa de Lima	112.206	57%	63.960
.Tubarão	8.055	42%	3.380
São Paulo			
.Mato Dentro	1.500.000	44%	660.000

Total.....			8.125.940
			4.047.000
-----			

6. - MINERAÇÃO DE FLUORITA

6.1 Fatores que Afetam a Concepção e o Projeto na Mineração

Até o início do presente século a mineração se apoiou em experiências empíricas, acrescidas de imaginação e muita dose de intuição. Várias minas foram exploradas dessa forma com sucesso. Entretanto, com o tempo, os fatores como a produtividade, segurança e custos impuseram uma gradativa mudança, que resultaram no aumento do tamanho, no aproveitamento de jazidas de baixo teor e na lavra subterrânea profunda, exigindo métodos mais racionais e conhecimentos científicos.

Os engenheiros começaram a reconhecer a importância da natureza mecânica das rochas, não somente para prevenir acidentes, mas porque os recursos dispendidos na investigação se revertiam em benefício técnico-econômico.

Entenderam, também, que uma indústria mineral requer conhecimentos multidisciplinares, integrados de forma coerente na procura de soluções seguras e econômicas, numa interação ativa ilustrada na figura 6.1.

Os conceitos, objetivos e finalidades diferem bastante da engenharia civil, embora algumas das suas construções possam ser consideradas como obras civis. A tabela 6.1 apresenta um quadro comparativo das principais diferenças entre as duas engenharias.

6.1.1 Mecânica de Rochas e a Mineração

Atualmente, os princípios da Mecânica de Rochas e seus métodos encontram aplicações em vários campos, com ênfase nas engenharias de minas, civil e de petróleo, e envolvem desde estudos,

FIGURA 6.1 - FATORES PREPONDERANTES NO PLANEJAMENTO MINEIRO E PROJETO DE LAVRA.

TABELA 6.1 - QUADRO COMPARATIVO DE ENFOQUES
PARA CONCEPÇÃO, PROJETO E CONSTRUÇÃO

OBJETO	ENGENHARIA DE MINAS	ENGENHARIA CIVIL/CONVENCIONAL
Material	Minério, rochas e maciços rochosos de propriedades e resistências dependentes das características próprias e inerentes ao material geológico.	Matérias manufaturadas com propriedades e resistências previamente conhecidas.
Forma/Dimensão	Depende da configuração das feições texturais e estruturais e tensões pré-existentes.	Escolhida em função do material e esforço conhecido.
Ações, carregamentos e Forças Externas	Resultam predominantemente da redistribuição de tensões do campo pré-existente.	Os valores podem ser escolhidos ou fixados em função da necessidade.
Ruptura	Vários modos de ruptura dependendo da anisotropia e heterogeneidade do material.	Previsível e determinável em função da solicitação imposta.
Local	Impõe rigidez locacional.	Flexível, possibilita escolha de condições geológicas favoráveis.
Escavações a céu aberto/ subterrâneo	Temporárias e dinâmicas, de uso exclusivo por pessoas habilitadas e mantidas em serviço para extração do minério. As detonações são de grande porte e objetivam minimizar o custo de lavra.	Definitivas e estáticas, em geral de uso público e mantidas em serviço durante a vida útil do empreendimento. As detonações são cuidadosas e procuram preservar a integridade das rochas remanescentes.
Suporte e sistema de contenção	Sujeitos ao processo dinâmico, as tensões evoluem necessitando de reforços diferentes. Risco de desabamento ou rupturas é admitido desde que isto não afete produção (pessoal + equip.).	Definitivos e previstos em projeto visto que as tensões são consideradas estáticas.
Estratégia Operacional	As unidades produtivas devem iniciar a operação mais cedo possível, para gerar caixa e continuar os investimentos. As obras auxiliares prosseguem com as necessidades. Recurso inicial mínimo.	Entram em operação após concluir totalmente as obras. O recurso requerido é total.

projeto e construção, monitoração, manutenção e até reparos de estruturas rochosas.

O relatório da U.S. National Committee for Rock Mechanics (1981), enfatiza o importante papel da Mecânica de Rochas na recuperação de recursos minerais, no alívio e controle de terremotos e na construção de estruturas rochosas complexas[126].

E'imprescindível no planejamento de escavações mineiras, no dimensionamento de pilares e suportes, na análise de estabilidade de taludes, na melhoria da resistência rochosa e eficiência dos trabalhos de cominuição.

Um campo correlato de vasta aplicação prática, ainda pouco investigado, é o da fragmentação de rochas e suas implicações nos equipamentos, ferramentas de perfuração e corte e custos energéticos na cominuição.

A mineração já realizou progressos notáveis, embora comparativamente lentos em relação à outros ramos da engenharia. Esse fato é mais expressivo na mineração brasileira.

Um levantamento realizado por BARBOSA(1988) do DNPM, revela que na mineração brasileira, as pequenas minas correspondem à 57% de todas as minas ativas, responsáveis por 9,9% do valor da Produção Mineral Brasileira e empregam 21.869 pessoas, 24% de toda mão de obra na indústria extrativa mineral, excluído de petróleo, urânio e empregos informais de garimpos.

Nessas unidades prevalecem métodos rudimentares de lavra manual e mecanizada precária, sem orientação técnica.

Até mesmo nas empresas de maior porte, os conhecimentos da Mecânica de Rochas são empregados de forma esporádica e eventual.

Uma das primeiras aplicações foi relatada por HENNIES(1974), em trabalho realizado em 1971 nos taludes da Mina Cauê da Cia Vale do Rio Doce, após escorregamento ocorrido em setembro/1968.

A determinação das características de fluência nas rochas de potássio da Mina Taquari-Vassouras da PETROMISA, e o controle das deformações nos realces da mina subterrânea de calcário da Mineração Santa Helena da VOTORANTIM, são os exemplos mais conhecidos.

A Mineração Morro Velho, a mina subterrânea de ouro mais profunda e tradicional do Brasil, com mais de 150 anos de atividades, começou a empregar a Mecânica de Rochas, em razão do colapso ocorrido em 1987 em vários painéis de lavra já explorados.

Tirantes e chumbadores de rocha são considerados como a última inovação tecnológica na mineração, para controle e reforço de estruturas rochosas. O método introduzido por volta de 1940 alcançou grande sucesso, porém até hoje os parâmetros de atirantamento são baseados em procedimentos experimentais e empíricos.

6.1.2 Criatividade e Inovação na Engenharia de Minas

O Brasil dispõe de condições favoráveis para se tornar um grande produtor de bens minerais nas próximas décadas. Contudo, a concretização deste desafio requerá criatividade e inovação tecnológica, juntamente com a melhor aplicação dos conhecimentos fundamentais da engenharia.

Conforme bem observado por BIENIAWSKI(1988), as inovações devem começar no projeto, não somente para os benefícios da indústria mineral, mas também para o ensino da engenharia.

O Brasil passou por um desenvolvimento excepcional nas décadas 60 a 80, propiciando significativos avanços nos setores industriais e institucionais de pesquisa e ensino.

Entretanto, as recentes crises econômicas do País modificaram substancialmente o panorama e as empresas de engenharia foram prejudicadas, a ponto de colocar em risco as valiosas experiênci-

as e conhecimentos acumulados ao longo dos anos.

A ausência de criatividade na engenharia, nos dias atuais, em parte, reflete a perda do setor de ensino e pesquisa na capacidade de investir em tecnologias e novos conhecimentos.

A segunda razão está relacionada ao clima atual de perplexidades quanto à situação futura do País, que tornam as pessoas avessas às novas idéias e aos riscos. A criatividade é um processo que necessariamente passa pela aceitação de desafios e riscos.

A terceira razão está no próprio projeto de mineração, pois esta tende-se a apoiar demasiadamente em experiências práticas e conhecimentos empíricos.

Em consequência, os recursos destinados às investigações iniciais costumam ser reduzidos e considerados supérfluos. Isto compromete as definições técnicas, e afeta o desenvolvimento das etapas posteriores do projeto.

E' reconhecido que muitas minas foram projetadas com base nas informações geológicas, resistências mecânicas e caracterização mineralógicas incompletas.

Segundo BIENIAWISKI(1988), os problemas que uma mineração deve superar são vários, no entanto, enfatiza o autor "a maioria deles decorre do baixo nível de informação e metodologia inadequada de projeto".

O autor encontra-se, atualmente, empenhado em inovar a mineração e desenvolver novas metodologias de projeto e considera fundamental o uso efetivo das informações geomecânicas para aumentar a produtividade e melhorar os projetos.

As dificuldades surgidas durante o projeto da usina de beneficiamento de fluorita, descritas a seguir, exigiram investigações específicas e uma profunda modificação no Plano Diretor inicial para compatibilizar as características topográficas e geoló-

gicas desfavoráveis às necessidades do empreendimento.

6.1.3 Solução Criativa na Implantação da Usina de Beneficiamento de Fluorita

O local das instalações da Mineração Del Rey é uma região montanhosa, de vales encaixadas, de encostas íngremes e acidentadas.

A área é dominada por granitos e complexos alcalino-carbonatíticos cortados por extenso falhamento, predominando solos residuais e produtos de alteração do maciço rochoso.

Os estudos de viabilidade técnico-econômica executados pela própria Empresa, indicaram a implantação da usina na elevação topográfica da cota 460 m de área relativamente plana, situada no nível abaixo da mina a céu aberto e a 700 m de distância.

Os exames mais detalhados no campo e fotos aéreas permitiram identificar vários abatimentos circulares de terreno, resultados de desabamentos de cavernas de rochas carbonatíticas, atacadas quimicamente pelas águas que percolam a rocha.

Esse fato convenceu a Empresa realizar uma campanha de sondagem rotativa por 2 meses, que constatou a existência de vazios e cavernas, no sub-solo de fundação da usina, de dimensões variadas (0,5 a 5m), algumas situadas próximas à superfície.

Tôdas as tentativas posteriores de reposicionamento da usina foram infrutíferas, devido às feições cársticas do subsolo.

Cogitou-se estudar outras áreas para relocação. No entanto, a exiguidade de tempo, custos adicionais de novas investigação e distância maior à mina acabaram por determinar o assentamento da usina no talvegue do vale relativamente aberto, a oeste e a 60 m abaixo da cota original.

Nesse local, as sondagens rotativas para locação do eixo da barragem de rejeito, já haviam detetadas rochas graníticas adequadas para a fundação.

Essa decisão, impôs a mudança da barragem de rejeito à jusante do eixo original no mesmo vale. Entretanto, a sua forma encaixada resultava em pequena capacidade de armazenagem, além de exigir um comprido vertedouro de concreto armado, para escoar e amortecer a vazão de cheias no vale.

Esses cuidados eram necessários em razão da população ribeirinha de Mato Preto residir em várzeas à jusante da barragem.

Em avaliação preliminar, essa barragem custaria a grande parcela do valor esperado para as obras civis e tornaria o empreendimento anti-econômico.

Outros locais dentro da área de propriedade da Empresa teriam igualmente custos elevados em razão da complexidade geológica e medidas de segurança requeridas.

O desafio consistia em encontrar uma solução técnica segura a custo aceitável, dentro dessas condições adversas.

A solução encontrada foi a eliminação da barragem convencional de rejeito, substituindo-a por uma das depressões circulares do terreno (dolina).

No entanto, a dolina escolhida na elevação 516 m e situada a 550 m a leste da usina, oferecia pelo menos três dificuldades principais: a) pequena capacidade de armazenamento; b) necessidade de total estanqueidade; c) desnível desfavorável de quase 120 m entre a dolina e usina.

Para viabilizar a solução foi planejada uma profunda modificação no Plano Diretor do empreendimento, visando aproveitar de melhor forma possível as condições topográficas e recursos naturais existentes na área.

A primeira providência consistiu na mudança do sistema de abastecimento de água bruta, substituindo a original estação de recalque d'água do Rio Mato Preto (1,5 km de distância e 250 m abaixo) por um pequeno barramento no Córrego Pinheirinho, operável por gravidade até a usina. Contudo, a maior inconveniência era a sua pequena vazão, suficiente para suprir apenas 35% da necessidade total.

A segunda medida foi a construção de um dique no lado sul da dolina para aumentar a sua capacidade útil. A total estanqueidade foi assegurada mediante recobrimento do fundo e partes laterais da dolina por manta PVC de 1 mm de espessura.

Mesmo com a construção do dique, já se sabia de antemão que a capacidade da dolina seria insuficiente para conter o rejeito.

Assim, foi decidido incluir uma bateria de hidrociclones para desaguamento do rejeito bombeado para a dolina. A figura 6.2 ilustra o esquema operacional das soluções adotadas.

FIGURA 6.2 - ESQUEMA OPERACIONAL DA DOLINA E DIQUE DE ÁGUA BRUTA

Dessa forma, enviando apenas o "overflow" para a dolina foi possível reduzir substancialmente a quantidade de partículas só-

lidas no interior da bacia. O "underflow" é empilhado na área de empréstimo vizinha e serve, inclusive, para repor o solo utilizado no aterro de fundação da usina no vale.

A clarificação d'água por decantação de partículas sólidas finas na dolina, permitiu retornar à usina até 160 m³/s de água por gravidade, suprimindo a falta mencionada antes.

Assim, as várias modificações introduzidas possibilitaram reduzir os custos das obras, compatibilizar as operações e superar as dificuldades de forma satisfatória.

6.2 Lavra

Em geral é aceito que a lavra a céu aberto é mais vantajosa que a subterrânea na recuperação, flexibilidade operacional, controle de teor, escala de produção, custo e segurança.

Entretanto, muitos depósitos pequenos, irregulares e profundos, principalmente aqueles de valor agregado maior, não podem ser economicamente lavrados por métodos superficiais. Além disso, com o aprofundamento do depósito no interior da cava, o volume de estéril a ser manipulado cresce rapidamente e impõe limite econômico, além do qual a lavra a céu aberto deve ser abandonada ou convertida em subterrânea.

MORRISON et Al (1973), enumeraram os fatores que afetam a seleção dos métodos de mineração, a saber: 1) características espaciais do depósito (tamanho, tipo, atitude e profundidade); 2) propriedades físicas (mecânicas) do depósito mineral e rochas circunvizinhas; 3) água subterrânea e condições hidrológicas; 4) fatores econômicos, incluindo teor do minério e escala de produção; 5) fatores ambientais (preservação do meio biológico e prevenção de poluentes de ar e água).

As tabelas 6.2 e 6.3, apresentam de forma sucinta os parâmetros que influem na escolha do método de lavra, respectivamente na mina a céu aberto e subterrânea.

O limite econômico entre elas depende de uma série de fatores, dentre os quais se destacam: 1) custo de mineração; 2) diluição do minério; 3) recuperação; 4) relação estéril/minério.

De forma simplificada, a evolução dos custos da lavra a céu aberto pode ser expressa por:

$$c = a + bx, \text{ onde:}$$

c = variação do custo de lavra a céu aberto/ton.de minério em função da profundidade ou relação estéril/minério.

a = custo de lavra a céu aberto/ton.de minério

b = custo de remoção a céu aberto/ton.de estéril

x = profundidade ou relação estéril/minério

Se o custo da lavra subterrânea for d , a igualdade $d = a$ permitirá calcular a profundidade limite ou a relação estéril/minério máxima para a lavra a céu aberto, pela expressão:

$$x = (d - a) / b$$

A relação estéril/minério assim determinada, também conhecida por relação de mineração global, não representa a média obtida nas várias etapas da lavra, mas indica a mais alta no limite final da cava.

Em geral, as relações obtidas em operações reais são menores que a máxima permitida e são denominadas de relação instantânea, pois se referem ao minério lavrado num certo período de tempo. As maiores são verificadas nos primeiros anos de operação e as menores nos anos finais da lavra.

A linha limite da cava depende de: a) relação de mineração global; b) ângulo de talude; c) teor de corte.

A conjugação adequada e a otimização das interdependências

T A B E L A 6.2

CRITÉRIO GEOLÓGICO-GEOMECÂNICO PARA ESCOLHA DE MÉTODOS DE LAVRA A CÉU ABERTO

MÉTODO DE LAVRA	CARACTERÍSTICA DO CORPO MINERAL			CONFIGURAÇÃO DO CORPO MINERAL		
	Resistencia do Minério	Resistência do Estéril	Camada	Veio	Maciço	Aluvião
	Fraco Mod. Forte	Fraco Mod. Forte	Esp. Fina	Extr. Largo		
Placer						
.desm. hidráulico	X	X	X	X	X	X
.dragagem						
Glory Hole*	X	X	X	X	X	X
Cava Aberta	X	X	X	X	X	X

* Método praticamente em desuso.

TABELA 6.3

CRITÉRIO GEOLÓGICO-GEOMECÂNICO PARA MÉTODOS DE MINERAÇÃO SUBTERRÂNEA

MÉTODO DE LAVRA	CARACTERÍSTICA DO CORPO MINERAL		CONFIGURAÇÃO DO CORPO MINERAL				
	Resistência do		Resistência do				
	Minério	Estéril	Fraco Mod. Forte	Espes. Fina	Extr. Largo	Macico	Mergulho
Salão e Pilar	X	X	X	X	X	X	X
Ralce em Subnível	X	X	X	X	X	X	X
Ralce por Armazenam.	X	X	X	X	X	X	X
Corte e Aterro	X	X	X	X	X	X	X
Square Set	X	X	X	X	X	X	X
Desabamento de Blocos	X	X	X	X	X	X	X
Desabamento em Subniv.	X	X	X	X	X	X	X
Frete Longa	X	X	X	X	X	X	X

DRAGO CORPORATION (1974)

entre esses fatores, são condições essenciais para a operação extrativa econômica da jazida.

6.2.1 Lavra em Mineração de Fluorita

Tanto nas minas nacionais como nas internacionais prevalecem a lavra subterrânea, devido o predomínio de jazidas relativamente profundas em filão, preenchimento de fraturas e vazios em zonas falhadas e cisalhadas.

A tabela 6.4 relaciona as principais minas de fluorita no mundo, incluindo as do Brasil, bem como os métodos de mineração e tipos de concentrado produzido.

Nos Estados Unidos e México a maior parte da produção vem das minas subterrâneas, complementada por algumas minas a céu aberto que operam em jazidas rasas e intemperizadas. Os métodos subterrâneos mais usuais são: realce por armazenamento e corte e aterro em veios; pilar e salão em jazidas sedimentares ou em camadas.

A maior produção atual a céu aberto é da África do Sul, onde as condições de jazimento permitem a extração em cava aberta ou lavra em tiras com mecanização intensiva, uso de explosivo de baixo custo e transporte em correias.

No Brasil existem 14 minas ativas, das quais apenas uma é por lavra mecanizada a céu aberto. As outras duas menores, também a céu aberto, são manuais ou semi-mecanizadas. As demais são subterrâneas e a maioria se localiza em Sta Catarina.

A mina subterrânea mais importante pelo volume de minério produzido pertence à Mineração Sta Catarina da Votorantim. Os filões de fluorita são lavrados em realce por armazenamento e corte e aterro[10].

TABELA 6.4 - PRINCIPAIS MINAS NACIONAIS E INTERNACIONAIS DE FLUORITA

Local e Nome	Estado Atual	Método de Miner.	Produto
Brasil			
.Del Rey/PR	OP	céu aberto	ácido, metal.
.Mater/PR	NP	céu aberto	ácido, metal.
.Floral/SC	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Sta Catarina/SC	OP	subterrâneo	ácido
.N.S.de Carmo/SC	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Sartor/RJ	OP	subterrâneo	metalurgico
.Volta Grande/PR	DE	céu aberto	metalurgico
China			
.Da Gai Tang	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Da An District	OP	céu aberto	ácido, metal, cer.
.Hei Shao Tou	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Pong Lai	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Wu Yi District	OP	subterrâneo	ácido, metal.
França			
.Escaro	OP	céu aberto	ácido
.Fontsante	PA	subterrâneo	ácido
.Le Burc	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Nontroc	OP	céu aberto	ácido, ceram.
.Morvan District	NP	céu aberto	ácido
.Rossignol	OP	subterrâneo	metalurgico
Italia			
.Domusnova	NP	céu aberto	ácido
.Mineraria Silius	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Pinciano	NP	céu aberto	metalurgico
Mexico			
.El Realito	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.El Refugio	PA	subterrâneo	ácido, metal, cer.
.Fluorita de Mexico	OP	subterrâneo	ácido
.La Domincia	OP	subterrâneo	ácido
.Las Cuevas	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.Minas de Navidad	OP	subterrâneo	ácido, metal.
.San Fran.del Oro	OP	subterrâneo	ácido
.Zinc de Mexico	OP	céu aberto	ácido
Africa do Sul			
.Buffalo Fluorspar	OP	céu aberto	ácido, metal, cer.
.Kruifontein	NP	céu aberto	ácido, metal, cer.
.Marico Fluorspar	NP	céu aberto	ácido
.Transvaal Fluorspar	NP	subterrâneo	ácido
.Vergenoeg	OP	céu aberto	ácido
.Witkop	OP	céu aberto	ácido
Espanha			
.Fluoruros	PA	misto	ácido, metal, cer.
.Gijon Area	OP	subterrâneo	ácido, cer.
.Mina Ana	OP	subterrâneo	ácido
.Minas de Ogiva	OP	subterrâneo	ácido, cer.
Estados Unidos			
.Annabell Lee	OP	subterrâneo	ácido
.Denton	OP	subterrâneo	ácido
.Nye Crowell	OP	subterrâneo	metalurgico
.Piasano	OP	céu aberto	metalurgico

OP=operando; NP=ñ operando; PA=paralizado; DE=em desenvolvimento
BUREAU OF MINES(1987)-Modificado[127]

A tabela 6.5 apresenta um quadro ilustrativo da evolução da mineração de fluorita no Brasil entre 1983 a 1986.

A Du Pont do Brasil, através da Mineração Del Rey, iniciou oficialmente operação da sua usina de beneficiamento em março/89 e possui a maior mina a céu aberto do País. Outra mina a céu aberto em Sete Barras da Mineração Mater, está paralizada desde 1985 para reavaliação da reserva e do processo de beneficiamento.

TABELA 6.5 - QUADRO INFORMATIVO DE DADOS SOBRE
MINERAÇÃO DE FLUORITA NO BRASIL

	1983	1984	1985	1986

Investigação				
Pedido de pesq.protoc.	106	130	107	47
Alvarás de pesq.public.	121	64	102	64
Relat. de pesq. aprovado	3	--	2	6
Minas				
Minas em atividade	14	12	14	14
Minas paralizadas	9	11	12	16
Concessões de lavr.exist.	28	23	27	31
Tipo de Lavra				
Manual: a céu aberto	-	-	-	1
subterrâneo	5	3	7	-
Semi-mecan:a céu aberto	1	1	1	1
subterrânea	7	7	5	11
Mecanizada:a céu aberto	1	1	1	1
subterrânea	-	-	-	-
	---	---	---	---
Total.....	14	12	14	14
Pessoal				
Eng. de Minas	9	9	10	13
Geólogos	5	5	6	5
Nível Universitário	3	4	6	6
Técnicos	22	13	17	15
Operários	951	912	1166	990
Pessoal Administrativo	29	34	40	46
	---	---	---	---
Total.....	1019	977	1389	1075

Ref. Anuário Mineral Brasileiro
1983/1986

6.3 Beneficiamento

Cada minério possui características intrínsecas em função da gênese, composição mineral e textura, que conferem uma identidade particular, não existindo, desse modo, dois minerais exatamente iguais, mesmo entre espécimes do mesmo tipo.

Assim, a identificação mineral e suas associações, incluindo elementos contaminantes e rocha hospedeira, são fundamentais para qualquer processo de beneficiamento.

O minério de fluorita mostra uma aptidão muito grande em se comportar de forma diferente aos processos usuais de concentração. A diferença é mais pronunciada para minérios de procedência distinta, porém pode acontecer mesmo no corpo mineral simples.

Normalmente, os cuidados técnicos exigidos são maiores do que a maioria de outros minerais. Atingir pureza de 97% de CaF_2 , com recuperação acima de 85%, a partir de uma associação de minerais sulfetados ou não com flotabilidade similar e teor inicial frequentemente abaixo de 20%, requer o melhor da tecnologia disponível.

Uma usina de fluorita não difere muito de outras usinas em suas instalações básicas. Entretanto, a qualidade do produto final requer múltiplos estágios de limpeza e controle adequado de reagentes.

O ajuste dos parâmetros operacionais é complexo e fatores como quantidade de argila, homogenização do minério, moagem, pH, reagentes e pontos de adição, circulação e aquecimento de polpas afetam o equilíbrio do processo e a produtividade da usina.

6.3.1 Minério Processado nas Usinas Nacionais

A fluorita conforme visto no item 4.2 é um mineral que participa da formação das rochas em seus vários tipos de associação.

Pode ser a principal ganga em muitos depósitos minerais e secundária em rochas encaixantes. Quando ela própria é um depósito, os minerais de ganga mais comuns são: calcita, barita, quartzo, galena e pirita.

A tabela 6.6, apresenta a composição mineralógica da fluorita processada em algumas usinas brasileiras.

TABELA 6.6 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA BÁSICA DO
MINÉRIO DE ALIMENTAÇÃO NA USINA(%)

Minerais	1	2	3	4	5	6
CaF ₂	54,6	45,9	31,0	62,6	63,1	55,2
SiO ₂	32,8	42,0	52,0	28,0	33,5	18,6
CaCo ₃	1,0	1,2	5,5	0,5	1,0	1,0
BaSO ₄	1,2	-	2,0	-	-	1,2
Al ₂ O ₃	4,1	5,7	4,0	-	-	7,0
Fe ₂ O ₃ , FeS	1,2	5,0	5,0	-	-	7,2
P ₂ O ₅	<0,02	-	-	-	-	0,8
Outros	5,1	0,2	0,5	8,9	2,6	9,0

1) Min. Fluorita-Bayer[31]; 2) Min. Itaborai-Sartor[44]
3) Min. Sta Catarina-Votor.[40]; 4) Min. Sul Catarinense-Bayer[31]; 5) Min. Volta Grande-Sartor[109]; 6) Min. Del Rey-Du Pont[80].

A estreita afinidade do fluor às rochas ígneas silícicas vista na figura 4.2, ocorre também com a fluorita em relação à

silica[99]. Neste caso, a correlação é inversamente proporcional ao teor de sílica, conforme mostrada na figura 6.3, para o minério da Mineração Del Rey.

Na mesma figura, foram plotadas as porcentagens de CaF_2 e SiO_2 dos minérios de alimentação das demais usinas, exceto as porcentagens de Volta Grande, que foram determinadas durante as investigações de campo.

Como era de se esperar, apenas o ponto 6 da Mineração Del Rey está sobre a reta de correlação. Os demais pontos (1 a 5), também alinhados, representam uma correlação distinta da primeira.

Esta diferença deve refletir a origem das jazidas, visto que as cinco primeiras estão relacionadas às rochas ígneas silícicas ou silícica-alcalicas, ao passo que a última ao carbonatito e ao fenito potássico (v. tabela 5.3).

FIGURA 6.3 - CORRESPONDÊNCIA ENTRE TEOR DE CaF_2 E TEOR DE SiO_2 NO MINÉRIO.

O baixo teor de CaCO_3 é compreensível para as jazidas analisadas, no entanto, a da Mineração Del Rey pode significar minério superficial intemperizado e lixiviado de carbonatos.

6.3.2 Feições Texturais e Grau de Liberação

Além da variedade de minerais e rochas associadas, um fator de grande influência no beneficiamento é o intercrescimento imbricado de minerais. Um dos mais complicados é a fluorita com minerais silícicos, dando uma textura semelhante a uma mistura sólida, com liberação incompleta mesmo a 400 malhas.

As porcentagens de 1,5 % de SiO_2 max. e 1,25% de CaCO_3 toleradas, no grau ácido, apenas uma quantidade pequena de sílica e calcita não liberada pode ser aceita.

A tabela 6.7, indica o grau de liberação, nas respectivas faixas granulométricas, obtido por ocasião dos estudos de caracterização do minério, nas tres usinas brasileiras.

TABELA 6.7 - GRAU DE LIBERAÇÃO DA FLUORITA

Granulometria (Malha-Série Tyler)	Grau de liberação (%)		
	1	2	3
- 14 + 20	80	-	-
- 20 + 28	80	-	-
- 28 + 35	85	-	-
- 35 + 48	85	-	92
- 48 + 65	93	96	93
- 65 + 100	99	98	96
-100 + 150	-	99	97

1) Min. Itaborai-Sartor[44]; 2) Min. Sta Catarina - Votoran.[31]; 3) Min. Del Rey - Du Pont[99].

6.3.3 Fragmentação e Cominuição

A fragmentação de rocha é a parte essencial da maioria de operações mineiras, empregada não apenas para a perfuração e desmonte mas também para os processos de beneficiamento.

É usual denominar de fragmentação primária a etapa que envolve o desmonte da rocha "in situ" e a fragmentação secundária ou cominuição para a etapa de beneficiamento.

Nas fragmentações, as principais resistências a serem vencidas são: coesão e atrito. Existem vários métodos para superar estas resistências, no entanto, somente um número pequenos deles encontra aplicações práticas.

A ruptura de uma rocha sob os efeitos da tensão mecânica (energia) envolve deformações e rupturas. Assim, a energia absorvida deve ser pelo menos igual a energia de deformação somada à energia de superfície das novas fraturas.

A energia explosiva ainda hoje é a mais utilizada para as escavações rochosas e provavelmente continuará a ser utilizada por muito tempo.

Laboratórios especializados no mundo todo, inclusive o Laboratório de Detônica do IPT em Lorena/SP, dedicam atenção especial aos processos físico-mecânicos relativos à fragmentação rochosa por explosivos, visando melhorar métodos, segurança e rendimentos em trabalhos de desmonte.

LANGFORS et Alii(1973), admitem que apenas 3% da energia total do explosivo é transmitida por onda de choque. Embora a mesma não tenha ação preponderante na ruptura rochosa, ela estabelece as condições básicas para o desencadeamento do fenômeno.

A cominuição, por outro lado, envolve equipamentos pesados e enorme dispêndio de energia. A eficiência mecânica, segundo BOND

(1985), é extremamente baixa, possivelmente ao redor de 1%, sendo o restante 99% perdida como calor.

A preocupação com o rendimento e custo de fragmentação dos métodos conhecidos, motivou COOK et Alii(1970) a realizar uma investigação sobre o assunto, em termos de energia absorvida na fragmentação por unidade de volume(kWh/m^3) e correlacionou ao tamanho de fragmentos produzidos por cada método.

A figura 6.4, mostra os resultados obtidos em uma rocha quartzítica de elevada resistência mecânica. A perfuração por erosão foi realizada no granito de resistência similar.

FIGURA 6.4 - ENERGIA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DO TAMANHO NOMINAL DE FRAGMENTO . 1) PERFURAÇÃO TÉRMICA ; 2) PERFURAÇÃO POR EROSÃO; 3) CORTE OU PERFURAÇÃO C/DIAMANTE; 4) PERFURAÇÃO POR PERCUSSÃO; 5) PERFURAÇÃO C/BROCAS CORTANTES ; 6) PERFURAÇÃO C/BIT TRICÔNICO ; 7) CUNHA HIDRÁULICA ; 8) EXPLOSIVO ; 9) BRITADOR MANDÍBULA ; 10) BRITADOR CÔNICO ; 11) MOINHO .

COOK et alii (1970) - modificado

É visível que, exceto os dois pontos (1 e 2), todos os demais relativos às fragmentações primária e secundária estão sobre duas retas, ambas com coeficientes angulares negativos 1 e $1/2$,

respectivamente.

Em conclusão, os métodos de fragmentação primária indicam a mesma eficiência relativa, em termos de energia específica. A eficiência da fragmentação secundária melhora com a diminuição do tamanho da partícula, o que concorda com a relação de BOND(1951), para britadores e moinhos.

A baixa eficiência dos processos de fragmentação, segundo a opinião do Cook, está relacionada a geração de fragmentos menores do que o tamanho nominal, em quantidade muito maior do que a esperada. A proporção de pequenos fragmentos é maior para a fragmentação primária do que para a secundária, resultando daí a diferença na eficiência entre as etapas.

A energia consumida na moagem em duas usina de fluorita foi calculada com base nos WI(work index) determinados em laboratório. Os seus valores foram plotados na mesma figura 6.4, para comparação.

Como pode ser visto, a energia consumida é inferior ao do quartzito e deve refletir a diferença mineralógica e textural dos minerais.

O custo de consumo metálico por desgaste de revestimento é também considerável, particularmente em cominuição via úmida.

SIRIANI(1972), realizou um importante estudo sobre desgaste de mandíbulas e consumo de energia em 83 pedreiras nacionais, encontrando uma nítida correspondência entre o consumo de energia, desgaste e tipo de rocha.

FUJIMURA(1985), com base na descrição mineralógica contida no trabalho acima, estabeleceu a correlação minerais duros versus desgaste abrasivo, constatando forte influência da sílica(SiO_2) no processo abrasivo e a alteração, embricamento e tamanho dos grãos cristalinos no consumo de energia.

A fluorita brasileira contém sílica e minerais silicatados, com percentuais que variam de 18 a 52% nos minérios de alimentação da usina (v. tabela 6.6), o que deve implicar em desgaste metálico de mandíbulas, revestimentos e bolas para o moinho.

A mandíbula encruada possui dureza 5 na escala Mohs e a sílica dureza 7 na mesma escala. Assim, não só a sílica mas qualquer mineral de dureza maior que 5 será capaz de riscar a superfície iniciando o processo abrasivo. Uma forma de evitar o desgaste prematuro será aumentar a dureza dos metais em função da porcentagem de sílica no minério.

A despeito das teorias, modelos matemáticos e testes experimentais, as informações ainda não estão completas e exigem novos conhecimentos que abordem a interação minério-equipamento para aumentar o rendimento operacional na prática da cominuição.

6.3.4 Métodos de Beneficiamento Utilizados

Os métodos de beneficiamento de fluorita podem variar bastante, desde simples catação manual, como envolver circuitos complicados de flotação. Vários estágios de limpeza e flotação seletiva são exigidos quando envolvem mais de um espécime útil.

No Brasil, as usinas de beneficiamento recuperam apenas a fluorita, pois os minerais associados como: barita, galena, esfalerita são de baixo teor. (v. tabela 6.6).

Entretanto, em outros países [22,127], a recuperação de zinco ou chumbo e barita na mesma instalação como sub-produtos é prática comum, sendo usual iniciar pela galena, esfalerita, seguida de fluorita e barita. [95].

Os minérios brasileiros contém como ganga principal os minerais de sílica (quartzo, silicatos e calcidônia), calcita e em me-

nor quantidade a barita. Esses minerais possuem densidades próximas a da fluorita e, desse modo, os métodos gravimétricos (mesagem e jigagem) não são aconselhados.

Um dos raros trabalhos sobre o assunto, elaborado por PUNCMA-NOVA (1977), menciona uma montagem experimental bem sucedida na separação fluorita/barita em um jig modificado.

A separação em meio denso tem apresentado melhores resultados [31,44,87], quando o grau de liberação não requer cominuição fina. É utilizada para produzir tipo metalurgico ou como etapa de pré-concentração de minério de baixo teor.

O meio denso com uma suspensão de ferrosilício, em tambor separador ou cone, tem sido empregado na produção de fluorita metalurgica na fração 1 1/1" a 3/16". Para as frações mais finas o ciclone de meio denso é recomendado, em razão da sua capacidade e baixo custo operacional.

Esse método apesar de bastante estudado em laboratório e planta piloto, o uso industrial não se efetivou, pois a instalação da Mater em Sete Barras está paralizada desde 1985, e a da Mineração Sta Catarina foi desativada em 1979, com a suspensão da produção de fluorita metalurgica.

Outro equipamento mais moderno com o mesmo princípio dinâmico do ciclone, porém construtivamente diferente é o DWP (dyna whirlpool processor), que encontra crescente aplicação na fluorita, na faixa de 1 1/2" a 28 mesh, dada a sua alta produtividade e simplicidade operacional.

O equipamento permite manter separado o minério do meio denso até o instante da alimentação, feita por gravidade, evitando com isto desgastes de bombas e geração de finos por atrito.

A flotação é a técnica mais indicada para tratar minério de baixo teor, disseminado ou friável e obter concentrados do tipo

Ácido e cerâmico.

Nesse assunto, o trabalho pioneiro no Brasil foi o de Prof. PINHEIRO(1956) que conduziu um excelente experimento sobre os processos físico-químicos de flotação da fluorita, apesar da recente tecnologia ser ainda desconhecida por muitos na época.

Minérios contendo sílica (quartzo, silicatos e calcidônia) são considerados de fácil tratamento, dependendo dos níveis de contaminantes e quando as liberações ocorrerem em faixas grosseiras(48 a 65 malhas), como acontece com a maioria dos minerais brasileiros(v. tabela 6.7).

Entretanto, minérios com calcita, barita, apatita e sulfetos são de tratamento mais difíceis e requerem circuitos mais elaborados, devido à semelhança das propriedades físico-químicas dos minerais associados.

Duas classes químicas básicas são utilizadas normalmente como coletores(aniônico e catiônico), e representados por ácidos graxos e aminas.

Os ácidos graxos são seletivos para minérios possuidores de cargas positivas na superfície, tais como rochas calcáreas, fosfáticas e mineral fluorita. As aminas são seletivas para minerais de superfícies negativas, como a sílica e silicatos.

O coletor mais utilizado para a flotação de fluorita é o ácido graxo de cadeia longa, especialmente o oléico e oleato de sódio [01,24,67,83,84,98,106], de origem animal ou vegetal.

O principal problema com este tipo de coletor é a baixa seletividade na separação de fluorita das gangas de natureza calcárea, em razão da sua atividade indiscriminada nas interfaces sólido/líquido

A seletividade é conseguida mediante adição de depressores específicos. O extrato de quebracho(ácido tânico) é muito utili-

zado para deprimir calcita e dolomita[24,43,67] e silicatos de sódio e amido para deprimir silicatos[83,88].

A fluorita, barita, calcita e scheelita pertencem à classe dos minerais considerados "tipo sal", que se caracteriza por uma solubilidade maior do que a maioria dos óxidos e silicatos, porém inferior a silvita e ou halita[59].

Esta propriedade nesses minerais, é essencial para a flotação, pois influi na composição química da fase aquosa e na carga superficial da interface.

A solubilidade de um "sal" em equilíbrio com a sua solução saturada pode ser afetada pela presença de outros ions no meio. Esse efeito é particularmente sentido quando os ions presentes são da mesma espécie dos ions do "sal", porque, nesse caso, a solubilidade é bastante diminuída(efeito do ion comum).

Em consequência, o tipo de alcali utilizado para o ajuste do pH da polpa é importante para a atividade coletora da superfície mineral.

Essas preocupações são fundamentais na flotação da fluorita, pois ions estranhos ao meio, provenientes da água industrial ou dos componentes minerais do próprio minério, poderão afetar a seletividade e a recuperação.

Na flotação de fluorita da Mineração Del Rey é utilizado o ácido oleico como coletor, silicato de sódio para a depressão de silicatos, hidróxido de sódio como depressor da apatita e amido caústico para controle do pH[48].

A água proveniente do Córrego Pinheirinho possui contaminantes metálicos Ca^{++} e Pb^{++} e fluoretos (v.tabela 4.2). Entretanto, os testes realizados indicaram pequena ou nenhuma interferência na flotação.

Um processo geológico de muita importância para a mineração,

sobretudo para um país tropical de clima quente, umidade de ar e índice pluviométrico elevados, como no Brasil, é a intemperização de rochas e minérios.

A ação física e as reações de intempéries são de certo modo, os fenômenos mais familiares de todos, pois ocorrem na natureza, sob condições ambientais normais.

Os seus produtos podem ser diretamente analisados no local, como facilmente trazidos ao laboratório para exames mais detalhados.

Em geral, as reações químicas de intemperismo são simples e envolvem ionização, hidrólise, oxidação, gás carbônico, lixiviação e provocam alterações mineralógicas. As dificuldades surgem em virtude da complexa composição mineral e das misturas minerais, lentidão das reações em processos de baixa temperatura, cujos efeitos podem ser sentidos mesmo nos depósitos mais profundos.

A região do Vale do Ribeira no norte do Paraná, local dos atuais maiores depósitos de fluorita, foi afetada irregularmente por um intenso intemperismo que atingiu em determinados locais profundidades superiores a 70 metros[68].

O principal efeito foi a alteração do minério e rochas encaixantes, formando espessa camada de solo laterítico vermelho com minerais argilosos de elevada plasticidade.

De fato, as análises efetuadas nos solos de alteração do carbonatito em amostras coletadas nas áreas vizinhas da mina de fluorita de Mato Preto, indicaram limite de liquidez(LL) entre 82 a 96, com índice de plasticidade(IP) acima de 45, o que conferem propriedades altamente plásticas ao solo.

As frações argilosas superam 70% do total, com pouco silte (20%) e pouca areia(10%). Esses percentuais confirmam o caráter francamente argiloso dos solos de alteração na região da mina.

A argila tem sido considerada por muitos como material componente do solo com tamanho médio de grãos menor que 0,002 mm, ou um grupo de minerais de composição específica e de estrutura cristalográfica particular.

Para efeito de beneficiamento, os minerais argilosos são melhores descritos como silicatos de alumínio hidratados. Entretanto, a sua composição nunca é tão simples e apresenta na relação Si/Al uma quantidade variável de água, magnésio, ferro, cálcio e metais alcalinos.

Duas argilas com composições químicas semelhantes podem apresentar grandes diferenças de plasticidade e capacidade para troca iônica, enquanto outro de composição diferente ter propriedades similares.

Todavia, em termos gerais, as propriedades da argila dependem da pequena dimensão dos seus grãos. Isto significa que pode permanecer em suspensão na água por um tempo relativamente longo, pode ser floculado por eletrólitos e absorver ions da solução.

A estrutura laminar contínua e a sequência de superposição dessas lâminas formando camadas, dão uma elevada capacidade de absorver água e materiais orgânicos, tornando a plástica.

Estas propriedades são especialmente ressaltadas no argilo-mineral do grupo montmorilonita, presente no solo analisado.

Os problemas maiores na alimentação, britagem e lavagem do minério estão relacionados com a elevada plasticidade da argila, porque dificultam o escoamento livre, a alimentação do minério na britagem primária e remoção das partículas argilosas pegajosas.

O minério assim contaminado acaba afetando a operação subsequente de britagem secundária, moagem e flotação.

A presença da argila é nociva ao processo por recobrir as partículas de fluorita ou por consumir excessivamente os reagentes.

Os procedimentos para minimizar os problemas são o uso do coletor mais específico, deslamagem ou aplicação de uma substância mais barata, como o amido, para ser absorvido pela ganga no lugar do coletor.

A deslamagem é a medida mais usual. Entretanto, ela tem sido responsável pela perda significativa de minerais úteis nas lamas produzidas por usinas nacionais[28].

Esta constatação adquire especial conotação para os minérios intemperizados e muito mais para a fluorita, face à notória predileção da mesma em se associar ao mineral argiloso.

Considerando os comportamentos distintos das partículas finas, relativamente às grosseiras, circuitos de flotação separados tem sido sugeridos por MELOY(1962) e TRAHAR(1981), quando os problemas de recuperação e quantidade de lamas se tornam importantes.

A quantidade apreciável de fluorita na fração fina do minério de Mato Preto conduziu à introdução de um tanque condicionador especial só para os finos, bem como a aplicação inédita da peneira parabólica para desaguentamento da polpa diluída antes da flotação comum.

A figura 6.5, mostra o fluxograma esquemático do circuito utilizado. O desempenho esperado por essa usina e tabela comparativa com os dados operacionais de usinas similares foram apresentados por FUJIMURA et Alli[48].

FIGURA 6.5- FLUXOGRAMA DE PROCESSO DA
USINA DE MINERAÇÃO DEL REY

6.4 Custos de Produção

A produtividade na mineração cresceu bastante nos últimos anos, sendo maior para as minas maiores e muito maior para mina a céu aberto do que para a subterrânea.

A elevada produtividade é favorecida pelo uso de equipamentos grandes, mais eficientes e de baixo custo operacional. Os mesmos equipamentos são empregados em obras civis, o que ativa a procura e a competitividade entre fabricantes no preço e qualidade.

Os equipamentos para as minas subterrâneas são de uso restrito, mais especializados e preparados para ambientes agressivos e, assim, ficam mais caros. O espaço de trabalho é limitado e a necessidade de energia chega a ser de até 10 vezes mais que a da mina a céu aberto[97].

A produtividade em mina subterrânea também cresceu satisfatoriamente, principalmente a partir dos anos 60. Entretanto, nota-se que os custos de lavra cresceram muito mais rapidamente para os trabalhos subterrâneos.

NILSSON(1982), relata duas importantes razões: 1) O aumento relativo maior para as produções à céu aberto, vindas de novas minas de grande porte de países em desenvolvimento; 2) O aumento da produção em mina subterrânea é mais dispendioso em termos de equipamentos por tonelada de minério produzido.

6.4.1 Reserva e Teor

Estabelecer limites geométricos do depósito não é uma tarefa fácil, sobretudo para a mineralização complexa em ambientes geológicos complicados, onde as fronteiras do corpo mineral não são nítidas, como acontece nos depósitos de fluorita.

Todavia, a necessidade de se definir uma reserva mineral leva a traçar um contorno arbitrário, limitado pelo teor de corte que representa o teor mais baixo(ou combinação de teores) no qual toda rocha mineralizada nele contido se qualifica como minério.

A questão primordial consiste em saber se a reserva mineral assim definida, justifica ou não o investimento para implementar o seu aproveitamento.

Convém salientar que o teor de corte não é um valor imutável no decorrer da vida útil da mina, mas varia com os custos da mineração e principalmente com o valor comercial do concentrado.

A escolha do teor de corte, nas várias etapas de produção, exige uma análise econômica-financeira ágil, adaptada a cada projeto, com suficiente versatilidade para acompanhar as flutuações do mercado.

Na avaliação econômica do depósito, o teor de corte é estimado por experiências anteriores ou por dados operacionais de empreendimentos similares.

Existe uma relação estreita entre a reserva e teor, de forma que a aplicação de diversos teores de corte resulta na mudança dos contornos, variando a tonelagem e o teor médio.

A ilustração desse princípio pode ser visto na tabela 6.8, para um depósito hipotético de fluorita, onde a diminuição gradual no teor origina aumentos na reserva, transformando um típico filão estreito de alto teor num imenso depósito de baixo teor.

TABELA 6.8 - EXEMPLO DE RELAÇÃO TEOR E RESERVA

Caso	Teor de Corte	Teor Médio	Reserva(t)
A	60%	70%	30.000
B	40%	45%	300.000
C	15%	20%	3.000.000

Em consequência, diferentes planos de aproveitamento podem ser elaborados, a partir de uma dada mineralização, dependendo do valor do seu conteúdo mineral.

6.4.2 Valor do Conteúdo Mineral

Na indústria mineral o elemento mais importante é o minério. É nele que se volta toda atenção, desde a investigação, estudos, projeto, construção, operação e até problemas ambientais. É a razão de ser do próprio empreendimento, cujo valor varia de acordo com o nível de informação, tecnologia, eficiência, mercado, etc e encerra o conteúdo mineral gerador de futuros dividendos.

As empresas consideram esse valor confidencial e dificilmente o revelam, em razão de estratégia de vendas que se adota com base nesse valor.

Para a mina em operação, onde a reserva está comprovada, o valor mineral pode ser obtido através dos custos verificados, encargos e onus imediatos e obter o valor presente do bem mineral na jazida.

No entanto, para os novos empreendimentos, isto representa o valor presente dos futuros ganhos, deduzido de todos os custos necessários para tornar o produto vendável. Em consequência, uma investigação detalhada de campo é inevitável para corrigir eventuais diferenças, antes da decisão final sobre métodos de lavra e beneficiamento. Neste caso, o valor mineral é uma avaliação econômica do minério onde a mina, a usina e outras facilidades ainda não existem. Experiências provadas, métodos, técnicas e habilidades de engenharia são exigidas, porque praticamente todos os fatores precisam ser estimados.

Onde não existe produção, os registros experimentais servem como guia. Evidentemente, os riscos serão maiores do que as minas em operação, nas quais os custos reais são conhecidos.

Um método simples para determinar o valor do conteúdo mineral é multiplicar o teor mineral pelo preço unitário vigente para esse mineral. Contudo, esta maneira de valorizar a rocha mineralizada é criticada por muitos.

O valor é mais apropriadamente definido por subtração de todos os custos incorridos subsequentes à lavra, do valor de venda do bem mineral. Com isto determina-se o valor do minério bruto posto na usina, que deve ser suficiente para cobrir os custos operacionais na mina, incluindo a taxa de retorno aceitável para o investimento.

Essa maneira de cálculo também fornece uma base econômica para comparação de métodos de mineração, se deduzido de todos os custos de serviços comuns que independem do método de lavra utilizado: drenagem, ventilação, transporte no interior da mina, etc.

HAMRIN (1982), apresentou uma fórmula geral para calcular o valor do minério metálico, acrescido de custo com a fundição do metal.

Esta fórmula para ser aplicada a jazida de fluorita se simplifica e passa a ter a seguinte expressão:

$$V = (N - F) * [(m - t) / c] - M \quad \text{onde:}$$

V = valor do minério bruto na superfície/ton.

F = custos de frete+impostos+capital/ton. de concentrado.

N = valor do mercado/ton. de concentrado.

m = teor de CaF_2 no minério.

t = teor de CaF_2 no rejeito.

c = teor de CaF_2 no concentrado.

M = custo de beneficiamento/ton. de minério.

6.4.3 Custos de Produção de Fluorita

Pelas razões comentadas no item anterior, os custos de produção são difíceis de serem obtidos, não havendo divulgação mesmo em literaturas estrangeiras especializadas. Algumas informações são encontradas em documentos internos das empresas e relatórios oficiais do governo.

A divulgação no Brasil é ainda mais restrita, pelo fato das principais empresas nacionais produzirem para as fábricas do próprio Grupo, formando um mercado cativo particular.

Os dados apresentados na tabela 6.9, foram obtidos de uma publicação da Bureau of Mines[127] de 1987.

TABELA 6.9 - CUSTO DE BENEFICIAMENTO DE FLUORITA - 1985
dolar/ton.de concentrado

país	Custo operacional			Transporte	Recuperação		Impostos	Taxa de	Custo
	lavra	benef.	planta/porto	capital	de	Royalties	Retorno		
África do Sul	17.82	27.50	17.66	3.97		1.68	2.33	70.96	
China	6.92	8.46	9.39	1.16		4.29	2.50	32.72	
Espanha	52.41	27.69	4.52	5.58		1.54	11.40	103.14	
França	38.90	22.97	12.31	7.54		4.31	4.37	90.40	
México	21.87	13.53	17.18	6.49		8.24	5.00	72.31	
Tailândia	24.12	1.36	15.58	4.53		6.11	7.28	60.98	

1- França custo de produção de grau ácido. USA - BUREAU OF MINES[124]

2- Tailândia custo de produção de grau metalurgico

3- Impostos incluem taxas federais estaduais e demais encargos

Os custos, para cada operação, foram determinados dividindo o custo global pela tonelagem total produzida, por tipo de fluorita de cada empresa e calculada a média do País.

De acordo com essa tabela, os custos de lavra variam bastante em função do método, tipo de depósito, mecanização, etc, podendo representar entre 10 a 50% do total de custo.

Dentre os métodos subterrâneos, o salão e o pilar em depósito estratiforme pode apresentar custo tão baixo quanto US\$ 6,5/t ou tão alto quanto US\$ 16,0/t de minério lavrado.

O método realce por armazenamento na Mina Sta Catarina, segundo BEVILACQUA(1988), hoje representa 83% do total de custos e seria consequência do baixo teor e profundidade atingida, já praticamente no limite inferior da lavra.

A China apresenta o custo médio mais baixo entre os países comparados, em razão do baixo custo de capital e de encargos operacionais, embora pratique lavra subterrânea em maioria das suas minas.

A tabela 6.10, obtida a partir dos valores da tabela 6.9, apresenta os custos máximos e mínimos, em função do método de lavra, tipo de beneficiamento e demais operações selecionadas.

TABELA 6.10 - CUSTOS DE PRODUÇÃO DE FLUORITA(dolar/ton.)

Operação	concentrado		minerio*		(%)	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
a céu aberto	7,0	18,0	3,0	7,5	10	20
Lavra						
subterrâneo	22,0	50,0	9,0	20,6	20	50
grau metal.	9,0	15,0	3,7	6,2	8	15
Benef.						
grau ácido	23,0	30,0	9,5	12,3	20	30
Recuperação de capital	4,5	7,5	-	-	5	7
Transporte	6,0	18,0	-	-	10	20
Impostos e royalties	2,0	8,0	-	-	3	7
Retorno de inves.(15%)	2,5	10,0	-	-	4	10

* valor calculado para minério com teor 40% de CaF₂

Aplicando os conceitos expostos no item 6.2 e com os custos da tabela acima, a relação global de mineração para a lavra de fluorita resulta conforme mostrada na tabela 6.11.

A relação assim determinada poderá servir para controle e comparação de custos de lavra para os futuros empreendimentos.

O custo unitário de decapeamento foi considerado variando de u\$ 1,5/ton. a u\$ 3,7/ton., ou seja a metade do custo total de lavra(minério + estéril), em razão das operações de desmonte, transporte e equipamentos serem praticamente as mesmas.

TABELA 6.11 - RELAÇÃO DE MINERAÇÃO GLOBAL PARA A
LAVRA DE FLUORITA

Lavra a céu aberto (custo de decapeamento)	Lavra subterrânea	
	custo medio	custo max.
	u\$14,8/t	u\$20,6/t
custo min.(u\$ 1,5/t)	8,8 : 1	12,7 : 1
custo max.(u\$ 3,7/t)	3,0 : 1	4,5 : 1

O preço comercial da fluorita beneficiada e o teor de alimentação da usina são dois fatores que alteram bastante o valor da relação estéril/minério; o primeiro por proporcionar o seu aumento em função do preço e o segundo por afetar os custos de beneficiamento.

A título de ilustração, a figura 6.6 mostra a evolução desses índices com o preço da fluorita. Os dados de custos são aqueles já apresentados na tabela 6.10, tendo-se adotado os máximos operacionais por serem mais conservativos. A recuperação no processo de beneficiamento foi admitida como sendo de 85%.

Caso se fixe a relação estéril/minério em 4,5:1 como o limite final, as relações superiores a esse valor perdem significado, pois a lavra a céu aberto nesse ponto deve ser abandonada ou substituída por subterrânea.

As interseções das retas com o eixo das abcissas, indicam os valores mínimos possíveis dos teores de corte em função dos preços de venda e da atual tecnologia de beneficiamento.

Como o preço de mercado é o fator chave para a definição do teor de corte e do limite geométrico da cava, o planejamento a

FIGURA 6.6- RELAÇÃO ESTÉRIL/MINÉRIO EM FUNÇÃO DO TEOR (m) E PREÇO COMERCIAL (N) DO CONCENTRADO GRAU ÁCIDO.

- F = frete - US/ton. de conc.
 I = Imposto + Royalties - US/ton. de conc.
 T = Custo da taxa de retorno - US/ton de conc.
 C = Custo de capital - US/ton de conc.
 M = Custo de beneficiamento - US/ton. de minério
 R = Custo de decapeamento - US/ton de estéril
 S = Custo de lavra (minério) - US/ton de minério

longo prazo deve ser feito em base conservativa para as futuras mudanças, caso o preço e o custo justifiquem.

7 - MERCADO DE FLUORITA

7.1 - Panorama Mundial

A produção mundial de fluorita teve um crescimento acelerado a partir de 1950, que de 1 milhão de t passou para 5,2 milhões de t em 1973, estimulado pelo forte desenvolvimento industrial no período.

Dessa data até o início dos anos 80, ela oscilou ao redor de 5 milhões de t. Entretanto, nos últimos anos, os grandes produtores do Ocidente (África do Sul, França, Inglaterra, Itália e México) diminuíram as suas produções em cerca de 30%. A África Sul e o México foram forçados à uma redução conjunta superior a 500 mil t anuais, em virtude da queda da demanda americana, que de 1,5 milhões de t em 1975 caiu para 560 mil t nos dias atuais.

A figura 7.1 ilustra a produção mundial desde 1900 e a dependência direta da fluorita mexicana pelo mercado dos Estados Unidos.

A competição acirrada dos produtores, África do Sul, China, Kenya e Marrocos na conquista do mercado americano, oferecendo melhores produtos a preços mais baixos, contribuiu para a queda da produção interna no país, que de 330 mil t em 1973 passou para abaixo de 100 mil t anuais.

Este fato, também, provocou em 1984 a redução nos preços da fluorita mexicana até então administrados pelo Instituto Mexicano de Fluorita[55].

Atualmente, os Estados Unidos importam cerca de 87% de suas necessidades, sendo os principais fornecedores o México(48%), África do Sul(25%), Itália(8%) e China(7%).

FIGURA 7.1 - PRODUÇÃO MUNDIAL, 1910 - 1987. PRODUÇÃO E CONSUMO NOS ESTADOS UNIDOS, 1910 - 1987.

Dada a importância estratégica da fluorita para as indústrias de base, a U.S.National Stockpile mantém estoques permanentes de concentrados em território norte-americano. Entretanto, caso precise, as enormes reservas de baixo teor(v.tabela 7.2) localizadas no sul do Estado de Illinois, Tennessee e Alaska[103], poderão se tornar numa importante opção de suprimento.

Apesar da queda na produção do Ocidente, a oferta mundial decresceu de forma menos pronunciada devido ao excepcional desempenho da Mongólia que, inclusive, suplantou a produção mexicana entre 1983 a 1986.

A China também superou a expectativa de muitos ao aumentar a sua exportação de 430 mil t em 1980 para mais de 700 mil t em 1985, e ao conquistar o mercado europeu e americano.

Atualmente, a China é o maior exportador de fluorita para países do Oriente Médio e Extremo Oriente, centros anteriormente também atendidos pela Tailândia.

A política de preço subsidiado da China levou a Tailândia reduzir a oferta, fechando a Thai Fluorite Processing de 70 mil t em junho de 1986 e a Krabi International Fluorite de 30 mil t, no final do mesmo ano. Esta última voltou a operar em 1987, após melhoramentos introduzidos na usina.

A tabela 7.1 e as figuras 7.2 e 7.3, apresentam as produções de alguns dos principais países produtores, incluindo as da Argentina e Brasil apenas para comparação.

A oferta global da Europa Ocidental decresceu para 750 mil t em 1987, após 850 mil t no ano anterior. Está ainda longe da média de 1 milhão de t alcançada nos anos 70, com o recorde de 1,3 milhões de t em 1974.

Essa queda se deveu em grande parte à redução espanhola que fechou a Fluoruros S.A.(72 mil t) em 1986, por motivos econômicos.

TABELA 7.1 - PRINCIPAIS PAISES PRODUTORES DE FLUORITA
(Produção em milhares de ton.de fluorita beneficiada)

Pais	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988*
África do Sul	364,68	294,98	351,86	384,93	374,70	317,00	350,00
Argentina	26,15	31,95	26,52	27,50	26,50	25,00	25,00
Brasil	51,07	70,63	75,41	72,40	84,57	89,94	92,00
China	528,00	550,00	650,00	716,00	716,00	750,00	750,00
Espanha	244,74	302,76	241,60	232,33	295,66	270,00	270,00
Estados Unidos	77,01	61,00	72,00	66,00	78,00	70,00	70,00
França	268,50	216,44	255,84	255,46	259,00	254,45	259,00
Itália	166,94	177,67	188,26	152,21			
México	810,19	666,81	770,98	730,44	766,82	817,63	730,00
Mongolia	739,00	772,00	816,00	816,00	816,00	745,00	750,00
Rússia*	540,00	540,00	550,00	560,00	560,00	570,00	570,00
Tailândia	283,41	227,79	316,78	299,00	168,00	102,00	130,00

* estimativa

USA Bureau of Mines - 1986/1987

CLARKE (1987)

DNPM -An.Mineral Bras. 1983/1987

Fig.7.2 - PROD. DE FLUORITA BENEFICIADA

Periodo 1982 - 1987

Fig.7.3 - PROD. DE FLUORITA BENEFICIADA

Periodo 1982 - 1987

A França também encerrou a operação de Pechiney's Secme(45 mil t) no início de 1987 por exaustão do depósito de Fontsaute.

Várias são as justificativas [26,53,95], sobre a queda de produção no mundo ocidental, a seguir resumidas:

- A indústria americana do aço experimenta sucessivas reduções desde 1980, acompanhada por demais nações industrializadas, o que afetou a demanda de fluorita grau metalurgico.

- A busca de maior eficiência nos processos siderurgicos vem diminuindo o consumo de fluorita por tonelada de aço, inclusive substituída em algumas etapas por insumos sucedâneos.

- O setor de grau ácido acompanha as oscilações da indústria química e do alumínio, e ressent-se da exigência cada vez maior do controle de qualidade e da proteção ambiental.

- O caso dos clorofluorcarbonos debatido por mais de uma década, finalmente parece chegar no consenso firmado no Protocolo de Montreal em setembro de 1987, para diminuir de 35% a 50% a oferta em relação aos níveis de 1986, até o ano 2000. Naquele ano a Europa Ocidental produziu 495 mil t, seguida pelos Estados Unidos(481,5 mil t), Asia/Pacífico(247,5 mil t), Países do Leste (112,5 mil t) e América Latina(45 mil t)[69].

- A pressão exercida pelas entidades ambientalistas pela substituição completa do clorofluorcarbono. A alegação fundamenta-se no potencial de destruição da camada de ozônio 25 mil vezes superior a do gás carbônico.

Esse panorama teria exercido grande influência nos acontecimentos da presente década sendo, por isso, acompanhado pela maior redução na capacidade de produção de fluorita. Desde 1981, segundo CLARKE(1987), as diminuições representam cifras de 800 mil t anuais, dos quais 250 a 300 mil t por exaustão das reservas e o restante por opção comercial, aguardando momento oportuno para

voltar ao mercado.

Outro fato significativo ocorre no setor de grau metalurgico. A partir de 1976, o abastecimento da industria siderurgica, anteriormente suprido apenas por concentrado tipo brita, vem cedendo terreno para briquetes, obtidos por aglomeração de fluorita fina beneficiada.

Atualmente, a siderurgia americana consome aproximadamente 50% de CaF_2 sob a forma de briquetes. Essa substituição é devido a oferta cada vez menor de fluorita tipo brita na qualidade requerida. Entretanto, os principais consumidores ainda preferem britas limpas, graduadas e de teor uniforme às aglomeradas de mesmo tamanho e teor de CaF_2 .

No Brasil, a briquetagem foi iniciada em 1986 pela Mineração Sartor no Rio de Janeiro e hoje representa cerca de 18% da produção de fluorita grau metalurgico.

O custo de produção depende da substância ligante, do tipo e capacidade da prensa, estado físico do material de alimentação, energia, etc e varia entre US\$ 5 a US\$ 12 por tonelada aglomerada[131].

7.2 Reserva Mundial de Fluorita

As reservas mundiais estão estimadas em 450 milhões de t que, em termos de teor médio de 35% de CaF_2 , conteria 70 milhões de t de fluor[127]. A tabela 7.2 mostra a distribuição das reservas, onde Africa do Sul, China, México, Mongólia e Rússia detem cerca de 70% do total mundial.

Uma importante fonte alternativa de fluor, com possibilidades econômicas no futuro, foi mencionada no item 5.4 e representaria um potencial de 180 milhões de t de CaF_2 equivalentes.

TABELA 7.2 - RESERVA MUNDIAL DE FLUORITA EM 1985(milhões de ton.)

País	Reserva	Reserva Base
Argentina	4	6
África do Sul	83	108
Brasil	8	11
China	56	70
Espanha	19	25
Estados Unidos	1	55
França	15	20
Inglaterra	8	10
Italia	15	20
Kenya	21	29
México	46	60
Mongólia	50	65
Rússia	80	104
Tailândia	4	7
Outros	40	40
Total	450	670

Reserva Base: inclui res.medida, inferida e res.sub-econômicas.

O Brasil, neste contexto, incluindo as recentes reservas medidas nos Estados do Paraná e São Paulo (v.item 5.5), detem apenas 2% da reserva total.

7.3 Panorama Nacional

7.3.1 Segmento Produtor

A mineração de fluorita no Brasil teve início efetivo no começo dos anos 60, com produção de algumas centenas de toneladas de minério bruto, em catações e pequenas extrações improvisadas na Bahia, Minas e Sta Catarina.

A forma mais organizada de exploração foi iniciada em 1966 com a Mineração Sta Catarina, na mesma região da atual mina subterrânea em Crisciuma, embora a Empresa marque presença na área desde 1961.

Um perfil bastante completo da mineração de fluorita, anterior a 1972, foi publicado no Boletim 14 do DNPM elaborado por BEVILACQUA(1973).

O fato marcante nesse período foi a grande expectativa gerada com a perspectiva de desenvolvimento do setor siderúrgico nacional. Isto estimulou a concessão indiscriminada de lavra e a produção desorganizada e, por vezes, predatória por parte dos produtores inexperientes, esgotando rapidamente o minério de alto teor, frequente nas reservas medidas de Sta Catarina.

Esse fato gerou um enorme excedente e motivou a exportação de 148 mil t entre 1969 a 1975, para Argentina, Austria, EUA, Japão e Rússia, ao preço inferior ao cobrado pelo México.

As exportações só cessaram em 1976 com o crescimento das indústrias brasileiras no setor de química, do alumínio e do aço, que perdurou até 1980.

Outra consequência danosa do mau planejamento inicial e lavra ambiciosa das reservas viria em 1979, com o desabamento da principal mina subterrânea de Sta Catarina. Esse desabamento se

estendeu às minas contíguas de outras mineradoras, determinando paralizações e queda na produção que perduram até hoje.

Naquele mesmo ano, a produção metalúrgica sofria um novo impacto com a desativação da linha de produção de fluorita metalúrgica da Mineração Sta Catarina - responsável por 30% no ano anterior - que saía desse setor para atender a demanda crescente de fluorita grau ácido.

Em razão dessa quebra de oferta, foram feitas expressivas e desordenadas importações de fluorita metalúrgica do México, ocasionando novamente um excesso de oferta.

O setor só voltou a normalidade no início de 1982 com a interrupção das importações e a retomada do crescimento da indústria do aço. Com isso o preço voltou a subir de US\$ 134/t em 1979 para US\$ 206/t em 1982.

O alto preço em relação ao comércio internacional, levou o consumidor a reivindicar condições mais vantajosas. Atualmente, o preço oscila nos patamares de US\$ 140/t a US\$ 150/t, sendo controlado pela CIP desde 1984, ainda assim superior aos preços vigentes no mercado internacional, conforme tabela 7.3.

A tabela 7.4 e figura 7.4 apresentam o quadro de evolução na produção brasileira nos últimos 15 anos de atividade.

O exame dos dados acima sugere que os teores dos minérios processados nas usinas vem baixando de ano para ano. Até 1977, a produção beneficiada equivalia em massa a 57% do total tratado, ao passo que, após 10 anos, essa porcentagem reduziu para 32%.

Esta relação demonstra a escassez cada vez mais pronunciada do minério de alto teor, própria para produção de fluorita metalúrgica tipo brita. De fato, as principais minas de Sta Catarina já enfrentam dificuldades progressivas no fornecimento desse produto.

TABELA 7.3 - PREÇOS DE MERCADO - FLUORITA BENEFICIADA
(dólar/ton.)

País	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	condição
Grau ácido								
.África do Sul				110	111	97	105	fob porto US
.Brasil	288	227	168	170	167	165	175	
.China							90	fob Changai
.Espanha			112	117	106	108	124	fob porto US
.México	154	154	119	102	102	93	100	fob Tampico
Grau metalurgico								
.Brasil	250	206	143	155	161	135	165	fob porto US
.China			80	85	87			
.México	123	123	95	78*	72	61	75	fob Tampico
.Tailândia				63				fob Bankok

* problemas com variação
na qualidade do produto

Fontes: Industrials Minerals - 1984
DNPM/Sumario Mineral - 1984/1987
USA - Bureau of Mines 1985/1986

TABELA 7.4 - PRODUÇÃO DE FLUORITA NO BRASIL - 1973/1987

Anos	Minério Bruto(t)	Grau Acido(t)	Grau Metalurgico(t)	Total Benefic.(t)
1973	110.157	20.730	55.840	76.570
1974	105.873	20.943	38.112	59.055
1975	109.716	34.462	22.968	57.430
1976	68.570	20.625	21.568	42.193
1977	115.410	27.756	25.727	53.483
1978	123.693	31.174	30.161	61.385
1979	164.753	26.852	25.645	52.497
1980	86.347	32.729	22.640	55.369
1981	174.665	36.266	17.403	53.669
1982	187.664	38.051	20.490	58.541
1983	239.227	43.943	26.684	70.627
1984	265.151	44.341	31.069	75.410
1985	266.267	42.681	29.714	72.395
1986	206.173	53.560	31.015	84.575
1987	283.772	58.736	31.211	89.947

Anuário Mineral Bras.(DNPM)-1972/1987
Sumário Mineral (DNPM)-1987

Fig.7.4 - PROD. BRASILEIRA DE FLUORITA.

período: 1973 - 1987

O setor procura alternativa na briquetagem de finos obtidos na concentração de minérios de baixo teor, prática já bastante difundida nos Estados Unidos e iniciada no Brasil em 1986. A usina a ser implantada em Volta Grande-PR, pelo Grupo Sartor, prevê oferta de 22 mil t/a de briquetes.

A produção de fluorita beneficiada no Brasil é praticamente coberta por quatro grandes grupos, a saber:

Grupo Bayer

. Mineração Floral Ltda (SC)	ativa
. Minerfluor-Min.Fluorita (Crisciuma-SC)	desativada

Grupo Dupont

. Mineração Del Rey (Mato Preto-PR)	oper.inic.em 3/89

Grupo Sartor

. Min. N.S. do Carmo (Crisciuma-SC)	ativa só usina
. Min. Satélite (Pedras Grandes-SC)	ativa
. Min. Sartor (Itaboraí-RJ)	ativa
. Min. Sartor (Volta Grande-PR)	em implantação

Grupo Votorantim

. Min. Sta Catarina (Crisciuma-SC)	ativa
. Mater Empr.de Min.(Sete Barras-PR)	em reavaliação

Outras duas empresas independentes de menor expressão representam 13,5% do setor de grau metalurgico: Mineração N.S. das Dores (SC) e Emitang no Rio de Janeiro.

A estrutura interna de produção verificada em 1986, é apresentada na tabela 7.5.

Com o início de operação da Mineração Del Rey Ltda, o perfil de oferta nacional deverá mudar significativamente, pois espera-se uma produção anual de 50 mil t de fluorita grau ácido e 10 mil t de grau metalurgico. Aguarda-se, ainda, para breve, a reativação da Mater e a implantação da Sartor em Volta Grande, ambas no

no Paraná.

TABELA 7.5 - ESTRUTURA INTERNA DE PRODUÇÃO EM 1986

Empresa	Grau Acido	Grau Metal.
Min. Sta Catariana(SC)	57,6%	--
Min. N.S.do Carmo(SC)	18,0%	45,0%
Min. Floral (SC)	24,4%	12,0%
Min. Sartor (RJ)	--	29,6%
Min. N.S. das Dores(SC)	--	7,8%
Min. Emitang (SC)	--	5,7%

DNPM - Sumário Mineral - 1986

Se acrescidas essas previsões, a produção de será substancialmente aumentada nos próximos anos.

A tabela 7.6 apresenta a capacidade atual e a futura.

No futuro, o aproveitamento dos efluentes produzidos na fabricação de fertilizantes fosfatados, poderá ser uma importante opção de suprimento de fluor. Em 1985 nos EUA, quatro usinas de ácido fosfórico e duas de ácido fluorídrico recuperaram cerca de 75 mil t de ácido fluossilícico como subproduto[127].

Estudos conduzidos por NASH et Alii(1977), mostraram que quando a fluorapatita é tratada com ácido forte, fosfatos solúveis são formados e o fluor é libertado como HF. Este por sua vez reage com a sílica, formando gás SiF_4 volátil que imediatamente se hidroliza dando ácido fluossilícico.

O ácido gerado pode ser convertido em fluorita sintética ou HF anidro comercialmente aceitável pelo método de Bureau of Mines [16,72], com recuperação de 70% a 80% de CaF_2 contido.

TABELA 7.6 - CAPACIDADE DE PRODUÇÃO NACIONAL
INSTALADA E FUTURA (t/a)

Empresa	Concentrado		Situação
	grau acido	grau metal.	
Min.Sta Catarina	30.000	--	instalada
Min.N.S. do Carmo	15.000	15.000	instalada
Min. Floral	15.000	10.000	instalada
Min. Sartor	--	20.000	instalada
Min.N.S. das Dores	--	5.000	instalada
Min. Emitang	--	5.000	instalada
Min. Del Rey	50.000*	10.000	instalada
Min. Matter	34.000	11.000	prevista
Min.Volta Grande	--	22.000	prevista

Total..... 144.000 ... 98.000			

* Cerca de 20% serão utilizados pela industria do grupo(Du Pont) sediada em Barra Mansa-RJ, e o restante será exportado para a matriz americana.

O Brasil possui uma capacidade instalada de 62 mil t anuais de ácido fluossilicico, consumido na fabricação de fluossilicatos (2,95%), metalurgia(8,10%), saneamento(44,85%) e outros(44,10%).

A tabela 7.7 relaciona as empresas produtoras com as respectivas capacidades de produção e as ampliações previstas.

TABELA 7.7 - CAPACIDADE DE PRODUÇÃO INSTALADA DE
DE ACIDO FLUOSSILICICO (t/a)

Empresas	Localidade	1987	futura
Arafertil	MG	4.000	4.000
Bayer	RJ	1.200	1.200
Copas	SP	2.400	2.400
Copebras	SP	8.000	8.000
Cotia	SP	900	900
Du Pont	RJ	nd	nd
EleKeiroz	SP	1.620	2.700(1 sem/90)
Fosfanil	SP	720	720
Fosfertil	MG	27.600	27.600
Galvani	SP	1.200	1.200
Nitro Quím.	SP	600	600
Profertil	AL	--	5.000(1 sem/89)
Quimbrasil	SP	2.200	2.200
Solorrico	SP	2.200	2.200
ABIQUM - 1988		Total..62.040.....	68.120

7.3.2 - Segmento Consumidor

De toda fluorita beneficiada consumida no país, cerca de 60% são de grau ácido e 40% de grau metalurgico.

Essa relação entre 1975 e 1978 era favorável a fração metalurgica, porém foi suplantada em 1979 em razão do crescimento do grau ácido e ligeira queda no grau metalurgico.

A figura 7.5 apresenta a evolução no consumo aparente de

fluorita no período 1973 a 1987. Juntamente com as figuras 7.6, 7.7 e 7.8 pode se notar a visível relação entre o consumo de grau metalurgico e a produção de aço bruto; consumo de grau ácido com a produção de ácido fluorídrico e alumínio primário.

O São Paulo continua liderando o consumo de fluorita grau ácido com 84% do total, Rio de Janeiro com 10%, Minas com 4% e demais 2%. A distribuição por atividade industrial é a seguinte:

. indústrias químicas e alumínio	: 90%
. eletrodos	: 2%
. tintas e vernizes	: 1%
. metalurgia	: 5%
. vidros e cerâmica	: 1%

A maior parte da fluorita ácida é destinada à fabricação do fluoreto de hidrogênio(HF), numa reação com ácido sulfúrico. Após purificação, condensação e destilação, o produto é vendido como HF anidro, um líquido incolor fumegante, que diluído em água forma o ácido fluorídrico.

Do ácido são fabricados, além dos compostos químicos fluorados, o fluoreto de alumínio e criolita sintética, insumos para a obtenção de alumínio primário por eletrólise ígnea da solução de alumina.

O consumo aparente(produção + importação) desses insumos é apresentado nas figuras 7.9 e 7.10.

Em vista da reconhecida escassez desses insumos no país, a Votorantim planejou instalar uma fábrica de fluoreto de alumínio, de 6000 t/a em Uberaba-MG, a partir dos efluentes fluorados da Fosfertil. Entretanto, o projeto foi suspenso em 1986.

A produção de ácido fluorídrico está restrita a três grandes grupos industriais: Cia Nitro Química Brasileira (Votorantim), Bayer do Brasil e Du Pont do Brasil, que possuem suas próprias

Fig.7.5 - CONS. DE FLUORITA BENEFICIADA

período: 1973 - 1987

Fig.7.6 - PRODUÇÃO BRAS. DE AÇO BRUTO

período 1975 - 1987

Fig.7.7 - PRODUÇÃO BRAS. DE ALUMÍNIO

período 1975 - 1987

Fig.7.8 - PROD. BRAS. DE AC.FLUORÍDRICO

período 1975 - 1987

Fig.7.9 - CONSUMO APARENTE DE CRIOLITA

Período: 1982 - 1987

Fig.7.10 - CONSUMO APARENTE DE FLUORETO

Período: 1982 - 1987

minas e usina de beneficiamento para produção cativa de fluorita ácida.

Em 1987, o ácido fluorídrico consumido apresentou a seguinte distribuição: criolita sintética(5,60%), clorofluometano(32,70%), defensivos agrícolas(6,04%), fluoreto de alumínio(45,03%) e outros(10,63%)[02].

A capacidade instalada de cada uma dessas empresas é apresentada na tabela 7.8.

TABELA 7.8 - CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE
ACIDO FLUORIDRICO (t/a)

Empresa	Localidade	1984	1987
Bayer	R J	6.000	6.000
Du Pont	R J	1.200	3.000
Nitro Química	S P	9.600	13.880
ABIQUIM - 1985/1988		16.800	22.680

7.3.3 Tendências e Perspectivas de Demanda Futura

A demanda nacional de fluorita apresentam um quadro bastante favorável e promissor, ao contrário do mundo ocidental, que ainda não recuperou das quedas verificadas no início dos anos 80.

A própria evolução positiva dos preços, revela um mercado ativo, com cotação acima do nível internacional, em razão da demanda interna revigorada.

A produção de fluorita no Brasil sempre cresceu atrelada aos níveis de consumo interno, notadamente da indústria química dos compostos fluorados, das produções do alumínio primário e do aço.

Assim, o desempenho e a projeção de crescimento desses tres setores são os componentes básicos para a previsão da necessidade futura de fluorita.

A produção de ácido fluorídrico, desde 1983, mostra um leve crescimento(3% a/a), em razão dos fabricantes(Bayer, Du Pont, Votorantim) estarem operando praticamente no limite de suas capacidades.

A única com maior disponibilidade seria a Cia Nitro Química (v.tabela 7.8), porém a principal mina subterrânea do Grupo está com a reserva de fluorita quase esgotada, além dos elevados custos operacionais, face aos problemas já mencionados no item 6.4.3, que impedem o aumento da produção.

A Bayer também passa por uma situação semelhante, pois desativou recentemente a mina subterrânea contigua à Mineração Sta Catarina e depende quase exclusivamente da produção da Mineração Floral para fabricação do ácido.

A mineração N.S. do Carmo do Grupo Sartor é a única empresa que não possui a sua produção verticalizada, porém a sua participação no setor de grau ácido é de apenas 18% do total.

O setor de clorofluometanos, hoje utiliza cerca de 30% de ácido fluorídrico e deverá manter nesse nível enquanto novos sucedâneos de igual propriedade e eficácia(a menos dos danos na camada de ozônio), não forem elaborados e aprovados.

O aumento na produção de ácido fluorídrico poderia ser facilmente absorvido na manufatura de fluoretos(criolita sintética e fluoreto de alumínio). Contudo, também, neste caso, o setor esbarra na capacidade de produção já comprometida, da única empresa(Nitro Química) fabricante de fluoretos.

Assim, exceto pela produção da Mineração Del Rey utilizada na fábrica do próprio Grupo, o consumo de fluorita ácida no setor

químico deverá ficar como está, pelo menos nos próximos anos.

Por outro lado, a indústria de alumínio no Brasil experimenta um excepcional crescimento que, de importador de 96 mil t em 1980, passou a exportador de 439 mil t em 1987. Isto confirma a tendência salientada por GRIFFITHS(1988), sobre a transferência de produção de alumínio dos Estados Unidos e da Ásia Oriental para as áreas de menor custo de energia, tais como Brasil, Venezuela e certos países africanos.

A grande expansão da indústria brasileira de alumínio, a partir de 1983, está apoiada na demanda interna e na crescente exportação. A atual capacidade de produção e as ampliações previstas, indicadas na tabela 7.9, permitem estimar aumento no consumo de fluoretos, hoje largamente importados face à produção insuficiente no país(v.fig. 7.9 e 7.10).

TABELA 7.9 - EVOLUÇÃO DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO
DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO (1000 t)

Empresa	1980	1982	1984	1986	1988	1990	1996	2000
Albras	0	0	0	160	160	160	320	320
Alcan	88	88	118	118	118	118	158	158
Alcoa	90	90	90	90	90	90	90	90
Alumar	0	0	110	245	245	245	380	380
CBA	83	125	150	170	170	200	220	280
Valesul	0	86	86	86	86	86	86	172
Total	261	389	554	869	869	899	1254	1400

ABM - fev/1988

A produção de alumínio primário é baseada no processo Hall-Heroult patenteado há quase 100 anos, mas ainda é o único método

de produção em escala industrial.

A evolução desse processo, segundo MARTINS(1987), é demonstrada pelo consumo de energia. Em 1900 utilizava-se 42 kwh para produzir 1 kg de alumínio; 1930 esta cifra baixou para 25 kwh/kg; atualmente deve-se situar em torno de 15 kwh/kg.

O processo é baseado na propriedade da criolita em dissolver alumina, permitindo a eletrólise. A composição química do banho depende da pureza da criolita para obter alta eficiência no processo.

Estudos realizados por MACHADO(1984), mostram que nas unidades mais modernas (Albras, Alumar, Valesul) o consumo de fluoretos é da seguinte ordem:

	kg/t.Al	CaF ₂ equivalente(kg/t.Al)
Criolita	5 a 12	9 a 17
Fluoreto de Al	15 a 25	23 a 38
Fluorita	0 a 1	0 a 1
	-----	-----
Total.....	20 a 38	32 a 56

Nas fabricas antigas o consumo de fluoretos é estimado entre 50 a 70 kg/t.Al, ou de 60 a 100 kg de fluorita equivalente.

A média obtida entre 1982 a 1987 na industria brasileira é apresentada na tabela 7.11, onde se nota a consistência do valor em torno de 44 kg/t.Al nos últimos 3 anos de operação.

O desempenho do setor metalúrgico é também positivo, notadamente, a partir de 1982, com a indústria do aço absorvendo 93% da produção total, da qual 71% em siderurgia estatal.

Em vista dessa vinculação é fácil entender o aumento de consumo no período 1975-1980, queda em 1981 e 1982, recuperação em 1983 e retomada de crescimento a partir de 1984.

O consumo de grau metalurgico em 1987 foi liderado por Minas

Gerais(34%), seguido por São Paulo(26%), Rio de Janeiro(20%), Espírito Santo(13%) e demais(7%).

O acelerado aumento da produção mundial de aço desde 1945, foi devido ao desenvolvimento do processo denominado de oxigênio básico. Este método utiliza maior quantidade de fluorita por tonelada de aço produzido, do que os antigos fornos Siemens-Martins, mas amplamente sobrepujado por aquele em razão da sua produtividade. Um incremento na produção do aço por fornos elétricos também contribuiu para o crescimento do consumo de fluorita.

A tabela 7.10 ilustra o consumo comparativo de fluorita nos três processos de produção de aço bruto.

TABELA 7.10 - CONSUMO DE FLUORITA EM FUNÇÃO
DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO BRUTO

Processo	CaF ₂ /t.de aço
.Siemens-Martins	1,8
.Forno Elétrico	4,0
.Oxigênio Básico	5,4

GOSSLING(1974)

No Brasil, 95% do aço bruto é produzido por dois últimos processos, dos quais 75% por oxigênio básico e 25% por forno elétrico.

As sucessivas melhorias no processo do oxigênio básico, vem reduzindo o consumo da fluorita metalúrgica. Em 1973, o consumo médio nos Estados Unidos situava-se ao redor de 3,5 kg/t.aço, caindo para 2,2 a 2,8 kg por volta de 1980.

As companhias siderúrgicas nacionais apresentaram um desempenho semelhante entre 1975 a 1980, com média de 2,46 kg/t.aço e

melhorando nos anos subsequentes.

A tabela 7.11 mostra a evolução desses índices a partir de 1982, considerando apenas a parcela efetivamente consumida pela siderurgia(93% do total). O índice de consumo de fluoretos por tonelada de alumínio primário produzido é também apresentado na mesma tabela.

TABELA 7.11 - INDICES DE CONSUMO DE FLUORITA E
FLUORETOS NA PRODUÇÃO DE AÇO E ALUMINIO

Índices de						
Consumo	1982	1983	1984	1985	1986	1987

Fluorita Metal.						
(kg/t. aço)	1,25	1,55	1,54	1,47	1,50	1,56
Fluoretos						
(kg/t. Al)	55,64	51,85	60,72	45,60	43,56	43,00

A produção brasileira de aço bruto no período 1983 - 1988, cresceu a uma taxa média de 10,5% a/a, atualmente figurando entre os cinco maiores produtores mundiais de aço.

Caso considere a expansão de 3 a 5% para o parque siderurgico nacional, nos próximos 10 anos, conforme estimativa do F.J. Tanaka especialista da Unido Iron & Steel[81], a produção brasileira poderá ser segundo apresentada na tabela 7.12.

TABELA 7.12 - ESTIMATIVA DE EXPANSÃO DO PARQUE
SIDERURGICO NACIONAL - 1990/2000 (milhões de t)

Estimativa	1990	1992	1994	1996	1998	2000
.baixa(3%)	25,0	26,5	28,1	29,8	31,6	33,6
.alta (5%)	25,0	27,5	30,3	33,4	36,8	40,6

Com os índices de consumo de fluorita e fluoretos, respectivamente na produção de aço e de alumínio, apresentados na tabela 7.11, e com as estimativas das tabelas 7.9 e 7.12 é possível prever a necessidade futura de fluorita beneficiada. Esta previsão é mostrada na tabela 7.13

TABELA 7.13 - SUPRIMENTOS NECESSARIOS DE FLUORITA
ACIDA E METALURGICA - 1990/2000 (mil t)

Suprimentos	1990	1992	1994	1996	1998	2000
.Criolita	15,0	20,3	20,8	21,0	21,0	23,4
.Fluoreto de Al	24,5	33,1	33,9	34,2	34,2	38,2
Total	39,5	53,4	54,7	55,2	55,2	61,6
.Fluor.Acida Equiv.	59,2	80,1	82,0	82,8	82,8	92,4
.Grau Metalurgico						
estimativa(3%)	38,7	41,1	43,5	46,2	49,0	52,1
estimativa(5%)	38,7	42,6	46,9	51,8	57,0	62,9

Índices utilizados: fluoretos(44 kg/t.Al)

grau metalúrgico(1,55 kg/t.aço)

A proporção entre fluoreto de alumínio e a criolita é da maior importância, para o rendimento do processo. São adotadas várias relações por parte dos produtores, o que significa a existência de algumas combinações adequadas em função do banho eletrolítico.

Na tabela acima, a relação utilizada é o quociente entre as médias obtidas no período 1982 - 1987, isto é 38% para a criolita e 62% para o fluoreto de alumínio.

O consumo de fluorita ácida, excluído da parte destinada à produção de insumos para o alumínio(50%), deve crescer menos pelas razões já aventadas. Adotando uma taxa de 3% a/a, para os demais usos da indústria química, o quadro geral da demanda futura ficará composto conforme tabela 7.14.

TABELA 7.14 - DEMANDA FUTURA DE FLUORITA
BENEFICIADA - 1990/2000

ANO	Grau metalurgico(t)		Grau Acido	
	estimativa(3%)	estimativa(5%)	Aluminio	Demais
1990	38.700	38.700	59.200	19.500
1992	41.100	42.600	80.100	20.600
1994	43.500	46.900	82.000	21.900
1996	46.200	51.800	82.800	23.200
1998	49.000	57.000	82.800	24.600
2000	52.100	62.900	92.400	26.100

Como pode ser constatado na tabela acima o mercado consumidor nacional é francamente favorecido à expansão, seja no de grau metalurgico como no de grau ácido, vinculado principalmente ao crescimento da siderurgia e da industria do alumínio, com maior

intensidade para o segundo, sobretudo nos próximos 3 a 4 anos.

Existem algumas fortes razões para as previsões se concretizarem pois, no mundo todo, os fatores como a reserva mineral, tipo e custo de energia, crises econômicas, etc aliados à política de proteção ambiental, forçam as nações industrializadas a localizarem suas novas fábricas de alumínio para regiões com matérias primas e energias abundantes e baratas.

A existência no Brasil de fatores favoráveis como imensas jazidas de bauxita de boa qualidade e disponibilidade de energia hidroelétrica, pouca dependência de insumos externos e o próprio mercado interno, o coloca numa posição muito cômoda em relação aos competidores mais próximos(Venezuela e Peru), para se tornar num grande exportador desse metal.

De fato, em menos de 6 anos(1982-1987) a produção nacional quase triplicou(v.figura 7.7), com a instalação de novas unidades (Albras, Alumar e Valesul), tendo exportado no último ano cerca de 450 mil t de alumínio primário.

O segmento siderurgico também passa por uma expansão semelhante, pois os dados de produção mundial dos últimos 15 anos, revelam importantes deslocamentos de produção dos países tradicionalmente produtores(exemplos:EUA,Inglaterra,Japão) para os países novos em desenvolvimento, especialmente América Latina, que de 2,2% em 1970, alcançou 5% em 1987 do total mundial.

Entretanto, convem salientar que o crescimento da indústria do alumínio somente se traduzirá na demanda efetiva de consumo de fluorita, se houver um aumento ponderável na capacidade nacional de produção de insumos(ácido fluorídrico e fluoretos).

Caso contrário, essa situação acabará por criar um sério entrave para o crescimento da mineração de fluorita, na próxima década.

Outro fato importante é a exaustão gradativa das reservas da Sta Catarina, responsável por 70% da produção atual.

Elevados custos operacionais arcados pela Mineração Sta Catarina e possível esgotamento da sua principal mina, acabarão por determinar uma redução na oferta atual de fluorita grau ácido.

As minas contíguas a norte e a sul da Mineração Sta Catarina outrora operadas pela Minerofluor e N.S.do Carmo já foram desativadas.

Esse panorama permite prever, para os próximos anos, o deslocamento do polo de produção para o Paraná, onde os empreendimentos como o da Mineração Del Rey, Mater e mais recentemente o de Volta Grande deverão continuar impulsionado a mineração de fluorita, iniciada em Sta Catarina há mais de 30 anos atrás.

8 - CONCLUSÕES

O panorama mundial de produção de fluorita espelha um quadro significativo da evolução industrial, de muita renovação tecnológica no período 1950-1975, e posterior declínio das nações industrializadas do Ocidente, precipitado pelo choque do petróleo.

Este aspecto é mais contundente para os EUA, onde o consumo global de fluorita foi reduzido para os atuais 560 mil t/a, após absorver 1,5 milhões de t em 1975.

De fato, a indústria americana que serviu de modelo capitalista de desenvolvimento para muitos países, hoje passa por uma forte transformação no seu sistema produtivo. Fábricas são transferidas, linhas de produção suprimidas e várias firmas se transformam em organizações comerciais, para compra e venda de produtos acabados de outros fabricantes, sob a antiga marca.

Esta tendência verifica-se com maior intensidade para as tradicionais indústrias de base dos EUA, como a do aço bruto e do alumínio primário, que são deslocadas para regiões de matéria-prima, mão de obra e energia de baixos custos.

As indústrias brasileiras cresceram no esteio dessas transferências que, por sua vez, impulsionaram favoravelmente a produção de fluorita nos últimos anos.

As atuais reservas nacionais e as novas unidades de beneficiamento no Paraná deverão suprir as necessidades do País. Entretanto, para tal, é imprescindível ocorrer a implantação de novas unidades de fluoretos, para compensar as pesadas importações.

Convém, por outro lado, observar que novos aperfeiçoamentos dos processos siderúrgicos, legislações ambientais, desenvolvimentos de substâncias sucedâneas e exportações do aço e do alumínio são alguns dos fatores que podem afetar a demanda prevista.

A tecnologia da mineração de fluorita já está plenamente consolidada no País. Contudo, necessita ser complementada com os aspectos estruturais e mineralógicos, para melhor aproveitamento das reservas, como para aumentar a recuperação nos circuitos de beneficiamento, particularmente da fluorita que se associa às frações finas do minério.

Exame geomecânico detalhado das estruturas rochosas com o avanço da lavra e monitoração dos processos de cominuição, não podem ser mais relegados como gastos supérfluos e, nem os controles operacionais da usina, ficarem restritos só aos fatores físico-químicos dos minérios.

A variedade da mineralização e eventos subsequentes que afetaram a composição, textura e consistência mineral, recomendam estudos cuidadosos da variabilidade e zoneamento do depósito.

O manuseio e o encaminhamento distintos à usina, das frações finas separadas das grossas e formação de pilhas de homogeneização, parecem ser procedimentos técnicos acertados para jazidas nacionais de fluorita intemperizadas.

A recuperação do fluor nas indústrias de fertilizante em forma de ácido fluossilícico, atualmente surge mais como uma imposição da exigência à proteção ambiental, que de um aproveitamento do sub-produto. Entretanto, dado o enorme volume de rochas fosfáticas consumido anualmente, os efluentes fluorados poderão se constituir na importante fonte alternativa de fluor no futuro.

9 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - ABEIDU, A.M. Selective depression of calcite from fluorite. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C, London, 82(796):49-50, marc.1973.
- 2 - ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química e do Produto Derivado. Anuário da Indústria Química Brasileira. 1981/1988. São Paulo.
- 3 - ABREU, S.F. Recursos minerais do Brasil - minerais não metálicos. Conselho Nacional de Geografia - IBGE, 2 ed., Rio de Janeiro, 1965, p. 100-101.
- 4 - ALGARTE, J.P.; KAEFFER, L.Q.; MORGENTHAU, A.; CUNHA, H.C. Projeto sudoeste do Estado de São Paulo: Relatório geológico final. DNPM/CPRM, Brasília, 1972.
- 5 - ALLMAN, R.; KORITNIG, S. Fluorine. Handbook of Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1972, v. II-3, chap. 9, 35p.
- 6 - AMES Jr, L.L. The metassomatic replacement of limestone by alkaline, fluorite-bearing solutions. Economic Geology, Lancaster, 56(4):730-9, june/july 1961.
- 7 - BARBOSA, F.L.M. Importância de pequena mineração no setor mineral brasileiro. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE PEQUENAS MINAS., 1, São Paulo, 1988. Anais, São Paulo, s.ed. 1988, 27p.
- 8 - BARBOSA, J.P.; BALTAR, C.A.M. Aproveitamento dos finos de fluorita por flotação. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, 7, Belo Horizonte, 1978, Anais, Belo Horizonte, s.ed. 1978.
- 9 - BERALDO, J.L. Desenvolvimento e perspectivas no tratamento de minérios. In: ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL, 2; ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12, Rio de Janeiro, 1987. Anais. Rio de Janeiro, s.ed. 1987. p.158-79.
- 10 - BEVILAQUA, C.T. Mina de fluorita de Santa Catarina. In: SIM-

POSIO INTERNACIONAL DE PEQUENAS MINAS,1, São Paulo, 1988
Anais ,São Paulo,s.ed.,1988. 14p.

- 11 - BEVILAQUA,C.T. Perfil analitico de fluorita. Boletim 14 do DNPM, Brasília, 1972. 35p.
- 12 - BIENIAWSKI,Z.T. Rock mechanics design in mining and tunnelling. A.A.Balkema Publishers, Rotterdam,Netherlands,1984, 272p.
- 13 - BIENIAWSKI,Z.T. Strata control in mineral engineering. A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, Netherlands, 1987.
- 14 - BIENIAWSKI,Z.T. Towards a creative design process in mining. Mining Engineering,London, nov.1988. p. 1040 - 4.
- 15 - BIONDI,J.C.;FELIPE,R.S. Jazida de fluorita de Volta Grande, Cerro Azul,Paraná(BR). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA,33,Rio de Janeiro,1984. Anais. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Geologia, 1984.v.8, p.3784-98.
- 16 - BLAKE Jr,H.E.;NASH,B.D. Increasing fluorsilicic acid evolution from phosphate rock by digestion with phosphoric acid. Report of Investigation 7980, Bureau of Mines, USA 1974, 16p.
- 17 - BOND,F.C. General aspects of comminution - history. Mineral Processing Handbook. Weiss Editor, New York, 1985,chap.1.
- 18 - BOND,F.C. Third theory of comminution. Transaction of the Institution of the Mining and Metallurgy. London, v.193, 1952. 484p.
- 19 - BOVEN,N.L. The evolution of the igneous rocks New York, Devon, 1928. Part I,c.3, p. 20-1.
- 20 - BOWEN,P. Lithium in younger granites of northern Nigeria. Geochim. Cosmochim. Acta., 30, 555(1966).
- 21 - BUTLERS,B.S. Some inter-relations of structure, mineralogy and association with intrusive bodies in ore deposits.

- In: NEWHOUSE, W. H., ed. Ore deposits as related to structural features. New Jersey, Princeton University, 1942. c.1 pp. 49-53.
- 22 - CARTA, M. Problems of purification and recycling of residual waters in the flotation of complex minerals with sulphides, barite and fluorite. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 12, São Paulo, 1977, Proceedings. São Paulo, DNPM, 1980: v.3,, pp. 31-62.
- 23 - CARTA, M. et alii. Investigation on beneficiation of ultra-fine fluorite from Latium. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 11, Cagliari, 1975. Proceedings. Cagliari, Instituto di Arte Mineraria, 1975. Paper 41, 26p.
- 24 - CELEDA, A.M. et alii. Flotacion de fluorita: analisis sobre la cinetica de fracciones de distinta granulometria. In: ENCONTRO DO HEMISFERIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, 2; ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIO E HIDROMETALURGIA, 12, Rio de Janeiro, 1987. Anais. Rio de Janeiro, s.ed., 1987. v.1, p.281-95.
- 25 - CLARK, F.W. The data of geochemistry. US Geological Survey, Bulletin, v.770, 1924.
- 26 - CLARKE, G. The world's Fluorspar industry - following the market. Industrials Minerals, London, mar.1987, pp.17-39
- 27 - COELHO, C.E.S.; JOST, H.; VALLE, R.R.; DARDENE, M.A. O controle estrutural dos depósitos de fluorita do distrito de Tangua-Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, Goiânia, 1986. Anais. Goiânia, Sociedade Brasileira de Geologia, 1986. v.5, p.2089-2104.
- 28 - COELHO, E.M. Floculação seletiva : princípios básicos e aplicações. ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E HIDROMETALURGIA, 4, S.J.dos Campos, 1976. Anais. S.J.dos

- Campos, s.ed., 1976. pp 53-65.
- 29 - COELHO, E.M.; MOREIRA, P.A.P. Separação calcita/fluorita. Belo Horizonte, UMFG, 1974. 8p.
- 30 - CONSIDER. Ministério de Indústria e Comércio/MIC. Anuário Estatístico. São Paulo, 1985.
- 31 - CONVENIO DNPM/CPRM. Projeto de estudo de eficiência dos fluxogramas de beneficiamento - Fluorita. Relatório Interno. Rio de Janeiro, 1977. 52p.
- 32 - COOK, N.G.W.; JOUGHIN, N.C. Fragmentacion de rocas por metodos mecanicos, quimicos y termicos. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MINERIA, 6, Madri, 1970. Anais. Madri, 1970, pp.223-28.
- 33 - CURRIER, L.W. Origin of the bedding replacement deposits of the fluorspar in the Illinois field. Economic Geology, Lancaster, 32(1):364-86, 1937.
- 34 - DANA, J.D. Manual de mineralogia. Trad. Rui Ribeiro Franco. Ao Livro Técnico S.A./Edusp., São Paulo, 1969, v.1.
- 35 - DAWSON, K.R. Geology of barium, strontium and fluorite deposits in Canada. Ottawa, Geological Survey of Canada, 1985. 136p. (Economic Geology, Report 34).
- 36 - DERRE, C. Les derniers stades de la cristallisation du filon à fluorite et barytine de Chevaniac (Haute-Loire, France) d'après des études d'inclusions fluides et solides. Mineralium Deposita, Berlin, 6(4):292-301, nov. 1971.
- 37 - DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro. 1970/1987, s.ed. Brasília. 1987.
- 38 - DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. 1981/1987. s.ed., Brasília, 1987.
- 39 - DRAVO CORPORATION. Analysis of large non coal underground mining methods. US Department of the Interior. Report, .

- Denver, jan.1974, pb 234 555, 267p.
- 40 - DU PONT/THEMAG. Visita a usina de fluorita da Votorantim. Morro da Fumaça, Sta Catarina. Relatório Interno, São Paulo, 1986,, 38p.
- 41 - EDWARDS,R.;ATKINSON,K. Ore deposit geology and its influence on mineral exploration. London,Chapman and Hall,1986. chapter 1, pp. 1-17.
- 42 - FAGUNDES,P.R.;DARDENNE,M.A.;VEIGA,A.T.C. Evolução da mineralização de fluorita no depósito de Sete Barras, Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA,33, Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Geologia, 1984. v.8, p.3755-89.
- 43 - FARIA,A.A.;PERES,A.E.C. Flutuabilidade seletiva no sistema berilo-fluorita. In:ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E HIDROMETALURGIA,10, Belo Horizonte,,1984.Anais Belo Horizonte, s.ed.,1984. p. 279-84.
- 44 - FELLOWS FILHO,L. et alii. Concentração de fluorita de Itaborai RJ; Relatório Final. Rio de Janeiro,CETEM/DNPM, 1982. 52p.
- 45 - FLEICHER,M.;ROBINSON,W.O. Some problems of the geochemistry of fluorine. Studies in Analytical Geochemistry. Toronto, 1963. In:Handbook of Geochemistry - Fluorine. Springer-Verlag, Berlin, v.9, chap.9. 1972.
- 46 - FREAS,D.H. Temperatures of mineralization by liquid inclusions, Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois. Economic Geology, Lacaster,56(3):542-56,may 1961.
- 47 - FUJIMURA,F. Influência de componentes mineralógicos da rocha no desgaste abrasivo de mandibulas em britadores. In:CONGRESSO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO,1, Brasília, 1985, Anais. Brasília, IBRAM, 1985, s.ed. v.II. pp. 10-26.

- 48 - FUJIMURA, F.; KAKO, H.; VILANOVA, S.; FREIRE, J.R.M. Projeto fluorita da Mineração Del Rey. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 13, São Paulo, 1988. Anais. São Paulo, APEMI/ABM, 1988, v.1, pp.547-65.
- 49 - GARREL, R.M.; DREYER, R.M. Mechanism of limestone replacement at low temperature and pressures. Geol.Soc.America. Bulletin, v.63, 1952, pp. 325-80.
- 50 - GILCHRIST, C.A. A alquimia e seus mistérios. São Paulo, Instituto Brasileiro de Difusão Cultural/IBRASA, 1988.
- 51 - GILLBERG, M. Halogenes and hydroxyl contents of micas and amphiboles in Swedish granitic rock. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 495(1964).
- 52 - GORANSON, R.W. The solubility of water in granite magmas. American Journal of Science. Washington, 22(132):481-502, dec. 1931.
- 53 - GOSSLING, H.; MCCOULLOCH, H.W.A. Fluorspar: the raise of a nonmetallic minerals. Minerals Science and Engineering, Johnnesburg, 6(4):206-22, oct. 1974.
- 54 - GRAY, A. The future of mineral exploration. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, London, 68(2):23-34, 1959.
- 55 - GRIFFITHS, J. Mexico's industrial minerals meeting manãna's challenge. Industrials Minerals, London(304):19-27, july, 1988.
- 56 - GROGAN, R.M. Structures due to volume shrinkage in the bedding-replacement fluorspar deposits of southern Illinois. Economic Geology, Lancaster, 44(7):606-16, nov.1949.
- 57 - HAMPEL, C.A.Q. The encyclopedia of chemical elements. Reinhold Book Corporation. New York, 1968. (Economic Geology, Report 34), 1985. p. 12-13.

- 58 - HAMRIN, H. Choosing an underground mining method. Underground Mining Methods Handbook. W.A. Hustrulid, Editor. Society of Mining Engineer, AIME, New York, 1982, pp. 88-112.
- 59 - HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt-type minerals. In: A.M. Gaudin Memorial Volume. Flotation. Fuersternau, Editor., AIME. New York, 1976. pp. 197-272.
- 60 - HARBEM, P.W.; BATES, R.L. Geology of the nonmetallics - Fluospar. Metal Bulletin Inc., New York. 1984. p. 50-62.
- 61 - HASUI, Y.; FONSECA, M.J.G.; RAMALHO, R. A parte central da região do dobramento sudoeste e o maciço mediano Guaxupe. In: Geologia do Brasil, DNPM-Div. de Geologia e Mineralogia. Brasília, 1984. Cap. VII, pp. 307-328.
- 62 - HENNIES, W.T. A mecânica de rochas aplicada a estabilidade de taludes da mina a céu aberto. São Paulo, 1974. Tese (Livre Docência) - Universidade de São Paulo. Departamento de Eng. de Minas.
- 63 - HOLSER, W.T. Metassomatic process. Economic Geology, Lancaster, 42(1):384-95, 1947.
- 64 - HORBACH, R.; MARIMON, R.G. Esboço da evolução tectônica e seu significado na gênese dos depósitos de fluorita do sudoeste. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriu, 1980. Anais. Camboriu, Sociedade Brasileira de Geologia, 1980. v.3, pp. 1540-51.
- 65 - HUTTON, J. Teory of the earth. In: PARK JR, C.F.; MACDIARMID, R.A. Ore Deposits. 2ed. San Francisco, Freeman, 1964. p. 3-14.
- 66 - INDUSTRIALS MINERALS. Fluorspar free and firming- Comments. Industrials Minerals, london. marc. 1984. p. 7.
- 67 - ISKRA, J. et alii. Influence of quebracho on the flotation of fluorite, calcite, hematite and quartz with oleate as

- collector. Transaction of the Mining and the Metallurgy.
Section C, London, 82(799):73-8, June 1973.
- 68 - JENKINS II, R.E. Geology of the clugger fluorite deposit,
Mato Preto, Paraná(BR). Revista Brasileira de Geociências. São Paulo, 17(3):288-94, set.1987.
- 69 - JOHN, L. Os danos na camada de ozônio. Jornal O Estado de
São Paulo. Meio Ambiente, São Paulo, 18/04/89.
- 70 - JOLLY, W.L. The chemistry of the non-metals. Prentice Hall,
Inc. Englewood Cliffs, N. Jersey, 1966.
- 71 - KESLER, S.E. Geochemistry of manto fluorite deposits, Nor-
thern Coahuila, Mexico. Economic Geology, Lancaster, 72(2)
:204-18, mar./apr.1977.
- 72 - KOCH, R.K.; FUGATE, A.D.; BLAKE Jr, H.E. Separation of HF-SiF₄-
H₂O mixtures. Report of Investigation. Bureau of Mines.
1966. pp.18-19.
- 73 - KOKUBU, N. Fluorine in rocks. Mem. Fac. Sci., Kyushu Univer.
Ser. C-2, No 3, 95(1956). In: Handbook of Geochemistry -
Fluorine. Springer-Verlag, Berlin, v.9, chap.9, 1972.
- 74 - KORITINIG, S. Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. Geochim.
Cosmochim. Acta, 1,89(1951). Handbook of Geochemistry.
Springer-Verlag, Berlin, v.II-3, cha.9, 1972.
- 75 - KOSTETSKAYA, Y.; MORDVINOVA, V.; J. Distribution of fluorine in
the minerals of granitoids of the Dzhida Complex. Geochim.
Intern., 5, 19(1968).
- 76 - KRAUSKOPF, K.B. Introdução a Geoquímica, São Paulo, Poligno/
EDUSP, 1972. 2v.
- 77 - LANGGEFORS, U.; KILSTROM, B. Técnica moderna de voladura de
rocas. Ediciones Urmo, Espartero, 10, Bilbao, Espanha, 1973.
- 78 - LINDGREN, W. Mineral deposits. 4 ed. New York, US Geological
Survey, 1933.c.1, p.10-24 (Professional Paper, 127).

- 79 - LOPES, O.F.; SCHOOL, W.; SILVA, A.C.G.A.; PROZZI, C.R. Metalogenia da fluorita do Rio São Sebastião, no Vale do Ribeira-PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriu, 1980. Anais. Camboriu, Sociedade Brasileira de Geologia, 1980. v.3, p.1629-34.
- 80 - LUZ, I.L.O. et alii. Estudo piloto de concentração de minério de fluorita da Mineração Del Rey. Relatório Final. NUCLEBRAS, Belo Horizonte, 1987. 170p.
- 81 - MACHADO, R. Os fluoretos na indústria de alumínio no Brasil - As empresas da CVRD do setor de alumínio e seu suprimento de fluoreto. ALBRAS. Relatório Interno. 1984, 15p.
- 82 - MACKINSTRY, N.E. Structure of Austrian ore deposits. Economic Geology, Lancaster, 50(1):84-87, jan./fev./1955.
- 83 - MARINAKIS, K.I.; SHERGOLD, H.L. Influence of sodium silicate on adsorption of oleic acid by fluorite, calcite and barite. International Journal of Mineral Processing. Amsterdam, 14(3):177-93, april 1985.
- 84 - MARINAKIS, K.I.; SHERGOLD, H.L. The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite. International Journal of Mineral Processing. Amsterdam, 14(3):161-76, apr. 1985.
- 85 - MARTINS, L.C.B. Revisão do estado atual da tecnologia do processo Hall-Heroult. Revista Metalurgia. Associação Brasileira de Metais-ABM. São Paulo, v.42, no.342, maio 1986.
- 86 - MARTINS, M.J.C. Mercado de fluorita. Relatório Interno. Cia Vale do Rio Doce-CVRD. jan.1985. 42p.
- 87 - MAZINI, E.A.; TORRES, W.F. Estudos de concentrados de minérios de fluorita. Minérios e Metais. São Paulo, 3(7):18-22, out.1973.
- 88 - MELOY, T.P. The treatment of the fine particles during flo -

- tation. In: 50th Anniverary Volume. Froth Flotation. D.W. Fuerstennau, Editor. American Inst. of Mining and Metallurgy. New York, 1962. Chap. 9, pp. 247-257.
- 89 - METALURGIA Associação Brasileira de Metais. Estatística. São Paulo, jun. 1988. V. 44, no. 367, pp. 624-626.
- 90 - MINING JOURNAL Chemical metals and minerals - Fluorspar. Mining Annual Review, 1981/1988, London.
- 91 - MOLLER, P.P. et alii. The application of Tb/Ca - Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. Mineralium Deposita, Berlin, 11(1):111-116, mar. 1976.
- 92 - MORGENTHAU, A. Caracterização dos depósitos de fluorita do distrito de Sta Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Geologia, 1984. v. 8, p. 3770-83.
- 93 - MORRISON, R.G.K.; RUSSEL, P.L. Selecting a mining method - rock mechanics, others factors. Mining Engineering Handbook. The American Institute of Mining and Metallurgy and Petrol. Eng. Inc. 1973, v. 1, chap. 9.
- 94 - MUDD, H.T. Fluorspar and Criolite. In: Mudd Series. Industrial Minerals and Rocks, AIME, 1937. Chap. XV, p. 283-303.
- 95 - MUSSON, G.H. Fluospar. In: WEISS, N.L., ed. SME Mineral Processing Handbook. New York, SME/AIME, 1985. pp. 23-1 - 23-9.
- 96 - NASH, B.D.; BLAKE JR, H.E. Fluorine recovery from phosphate rock concentrates. Washington, US Department of the Interior. Bureau of Mines, 1977. 16p. (US BM Report of Investigations, 8205)
- 97 - NILSSON, D. Open pit or underground mining SME Underground Mining Methods Handbook. M.A. Hustrulid, Editor. AIME. New York, 1982, pp. 70-87.

- 98 - OLIVEIRA, J.F.; ADAMIAN, R. Flotação seletiva de cassiterita e fluorita de minérios primários. In: ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, 2; ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12. Rio de Janeiro, 1987. Anais. Rio de Janeiro, s.ed., 1987. v.1, pp. 312-30.
- 99 - P. ABIB ENG. Estudo tecnológico em amostras de fluorita. Relatório Interno. São Paulo, 1984. 104p.
- 100 - PARK JR, C.F.; MACDIARMID, R.A. Ore deposits. 2 ed. San Francisco, Freeman, 1964. Chap.1, pp.3-14.
- 101 - PASQUALI, J.Z.; BRUSQUE, R.E. Aspects of the calcite-fluorite reactions: a laboratory study. New York, Geological Society of America, 1962. 93p. (Geological Society of America, Special Paper, 73).
- 102 - PAULING, L. The nature of the chemical bond. In: KRAUSKOPF, K.B. Introdução à Geoquímica. São Paulo. Poligno/EDUSP, 1972, 2v.
- 103 - PELHAM, L. Fluorspar. In: USA. Department of the Interior. Bureau of Mines. Mineral Facts and Problems. Washington, 1985. pp.277-90. (US BM Bulletin, 675).
- 104 - PETER, W.C. Geological characteristics of fluorspar deposits in the Western United States. Economic Geology, Lancaster, 53(3):633-688, 1985.
- 105 - PINHEIRO, H.M. Sulfato ferroso e amido como reagentes topográficos, inativadores da ganga calcárea, na concentração de fluorita, pela flutuação-com-espuma. São Carlos-SP, 1956. Tese (Livre Docência) - Universidade de São Paulo.
- 106 - PUGH, R.; STENIUS, P. Solution chemistry studies and flotation behavior of apatite, calcite and fluorite mineral with sodium oleate collector. International Journal of Mineral

- Processing. Amsterdam, 15(3):193-218, oct.1985.
- 107 - PUNKMANOVA, J.; PROCHAZKA, V.; SEBOR, G. Gravity concentration of fluorite raw material. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 12, São Paulo, 1977. Proceedings. São Paulo, DNPM, 1980. V.1, P.260-70.
- 108 - RIDGE, J.D. Changes and developments in concepts of ore genesis. In:----- Ore deposit of the United States, 1933-1967. New York, American Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineers, 1968. pp. 1713-1834.
- 109 - RONCHI, L.H. Evolução geoquímica do depósito de fluorita de Volta Grande. Brasília, 1988. Tese (Mestrado) - Universidade de Brasília. Departamento de Geociências. 133p.
- 110 - RYSCHKEWITSCH, G.E. Chemical bonding and the geometry of molecules. Reinhold Publishing Corporation, Chapman-Reinhold, Inc. New York, 1963.
- 111 - SANTOS, E. A indústria brasileira do alumínio. Revista Metalurgia. Associação Brasileira de Metais. São Paulo, v.44 no.363, fev.1988. p. 135-137.
- 112 - SANTOS, R.V.; DARDENNE, M.A. Fluorita de Mato Preto: Um caso particular de mineralização de fluorita associada a complexo alcalino carbonatítico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém, 1988. Anais. Belém, Sociedade Brasileira de Geologia, 1988. v.3, pp.1251-61.
- 113 - SÃO PAULO. Superintendência do Litoral Paulista. ABC da mineração: aspectos legais e tributários. São Paulo, 1986.
- 114 - SAVI, C.N.; DARDENNE, M.A. Zonação, parágense e controle da mineralização de fluorita do filão Segunda Linha Torrens, município do Morro da Fumaça, Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriú, 1980. Anais. Camboriú, Sociedade Brasileira de Geologia, 1980. v.3, pp.

1734-57.

- 115 - SCHNEIDER, H.J.; MOLLER, P. Fluorine contents in carbonate sequences and rare earths distribution in fluorites of Pb-Zn deposits in East-Alpine Mid-Triassic. Mineralium Deposita. Berlin, 12(1):22-36, mar, 1977.
- 116 - SEE, J.B. Fluorspar and fluorine compound in high-temperature smelting and refining of metals. Minerals Science Engineering. Johannesburg, 8(4):217-41, oct. 1976.
- 117 - SHEPPARD, R.A.; GUDE, A.J. Authigenic fluorite in Pliocene lacustrine rocks near Rome, Oregon. Geological Survey Research. 1969. US Geological Survey Prof. Paper, 650-D. 1969, pp.D69-D74.
- 118 - SHERIDAN, D.M.; TAYLOR, R.B.; MARSH, S.P. Rutile and topaz in Precambrian gneiss Colorado, US Geol. Survey Circ., 1965 no.567, 7p.
- 119 - SIRIANI, F.A. Características gerais de desgaste de mandibula em britadores. São Paulo, 1972. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Departamento de Eng. de Minas.
- 120 - SISLER, H.H. Electronic structure, properties, and the periodic law. Heinhold Publishing Corporation, Chapman-Heinhold, London, , 1965.
- 121 - STOWASSER, W.F. Phosphate rock. In: USA. Department of the Interior. Bureau of Mines. Mineral Facts and Problems. Washington, 1985. 16p. (US BM Bulletin, 675).
- 122 - STUEBER, A.M.; HUANG, W.H.; JOHNS, W.D. Chlorine and fluorine in ultramafic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 353 (1968).
- 123 - TABORSZKY, F.K. Geochemie des apatites in Tiefengesteinen am Beispiel des Omdewaldes. Beitr: Mineral Petrog. 8, 354. Handbook of geochemistry - Fluorine. Springer-Verlag, Berlin, 1972, v. II-3, chap.

- 124 - TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. International Journal of Mineral Processing. Amsterdam, 8(4):289-327, oct. 1981.
- 125 - TRAHAR, W.J.; WARRENN, L.J. The flotability of very fine particles: a review. International Journal of Mineral Processing. Amsterdam, 3(2):103-31., jun 1976.
- 126 - US NATIONAL. Committee on tunneling technology. Demand forecast of underground construction and mining in the United States. National Academy of Press. Washington D. C., 1981, 25p.
- 127 - USA. Department of the Interior. Bureau of Mines. An appraisal of mineral availability for 34 commodities. Washington, 1987. 300p. (US BM Bulletin, 692).
- 128 - USA. Department of the Interior. Bureau of Mines. Mineral Yearbook. 1982/1986. Washington, 1986.
- 129 - VEIGA, A.T.C.; MATSUI, K.; FAGUNDES FILHO, E.S. O depósito de fluorita de Sete Barras, Adrianópolis-PR; perspectiva de duplicação das reservas brasileiras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriú, 1980. Anais. Camboriú, Sociedade Brasileira de Geologia, 1980.v.3, pp.1927-34.
- 130 - WEEKS, M.E. Discovery of the elements: Journal of Chemical Education. 1966. p.755-770. (Economic Geology, Report 34).
- 131 - WOOD, H.H.B. Fluorspar briquetters expanding output. Engineering Mining Journal, London, jul.1978, p. 81-83.
- 132 - WORL, R.G. Spatial and time distribution of fluorite occurrences in Western US. Mining Engineering. v.23. no 12, 1971, 80p.
- 133 - WORL, R.G.; VAN ALSTINE, R.E.; SHAW, D.R. Fluorine. In: BROBST, D.A.; PRATT, W.P., ed. US mineral resources. Washington, US Geological Survey, 1973. p.223-35. (Prof. paper, 820).

- 134 - YAJIMA, J.; TOURAY, J.C. Analyse thermométrique an gisement de fluorite d'el Hamman(Maroc). Mineralium Deposita, Berlin, 5(1):23-8, fev. 1970.