

Determinação analítica de flúor no pirocloro de Araxá, MG, Brasil

Rosângela Schuch Fagundes¹, Roberto Naime²

¹ Acadêmica do Curso de Engenharia Industrial Química - Ênfase em Gerenciamento Ambiental - ICET/Feevale; ² Doutor, Professor do curso de Engenharia Industrial - ICET/Feevale; Departamento de Engenharia Civil - FENG/PUCRS. E-mail: rnaime@feevale.br.

Resumo

Os minerais portadores de nióbio mais comuns são pertencentes às séries pirocloro-microlita e columbita-tantalita, que são as principais fontes de nióbio do mundo. Na mina da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) o mineral- minério é o pirocloro e este ocorre em cerca de 5% na jazida. O elemento químico flúor está presente em grande quantidade do minério extraído, mas apresenta grandes dificuldades para análise. A determinação de flúor é fundamental para a definição do teor de pureza e o preço do produto final a ser comercializado. Foram pesquisados métodos baseados em calcinação e com o uso de Fluorímetro para análise de flúor em concentrações abaixo de 10 ppm em óxido de nióbio. Amostras com concentrações conhecidas de flúor foram analisadas para verificar a eficiência do método.

Palavras-chave

Pirocloro; flúor; análise.

Abstract

Niobium minerals are properties of pyrochloro-microlite and columbite-tantalite series that are the principal sources of Niobium in the world. In the mining of Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) the pyrochlore is in almost 5% in the ore. The Fluorine is present in variable quantity in the ore, but presents great difficulties for analyses. The determination of fluorine is of main importance for the definition of the puree and the price of final product. Methods based in calcinations with the use of Fluorimeter for determination of Fluorine in low quantities (less than 10ppm) in Nb oxide were tested. Samples with known concentrations of Fluorine were analyzed for verification the efficacy of method.

Key words

Pirochlore; fluorine; analysis.

Introdução

A Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) é uma das grandes produtoras mundiais de minério de nióbio, elemento metálico refratário, que se encontra disperso pela crosta terrestre em pequenas quantidades.

Atualmente a análise de flúor não é feita na empresa, pois grande parte do flúor não é liberada no interior da estrutura da amostra, dificultando desta forma a determinação do teor real desse elemento, fundamental para a determinação do teor de pureza do produto final a ser comercializado.

A empresa é dedicada à extração, processamento, fabricação e comercialização de produtos à base de nióbio com presença em todos os segmentos do mercado. As reservas minerais são cerca de cerca de 460 milhões de toneladas, suficientes para atender à demanda do mercado durante 500 anos. A espessura do minério residual atinge 250 metros e o teor médio de óxido de nióbio é de 2,5 – 3,0 %.

O óxido de nióbio extraído pela empresa para beneficiamento é acompanhado de flúor na estrutura, que substitui diadoxicamente elementos da estrutura atômica. Atualmente, as determinações de flúor presentes na estrutura são terceirizadas pela empresa nos Estados Unidos. E no momento a empresa empreende esforços para desenvolver e realizar diretamente estas determinações.

O processo da CBMM tem início na extração do pirocloro, que é o mineral portador do nióbio. A extração mineral é feita a céu aberto, sem necessidade da utilização de explosivos. Para a exploração do minério, faz-se necessária a retirada de uma camada superficial de solo rica em matéria orgânica e das camadas de solo vermelha e amarela, pois nela o mineral de pirocloro não está presente.

O minério lavrado a céu aberto, sem uso de explosivos, é retirado por meio de pás carregadeiras e transportado por caminhões, da mina até o ponto de alimentação da correia transportadora, num percurso de 700 metros. Simultaneamente, o piso da mina vem sendo regado com água para evitar a geração de poeira no ar.

A correia transportadora é um importante componente ambiental da empresa e, através dela, o minério é transportado da mina até a área industrial. Esse equipamento possui 3,5 Km de extensão, é operado por energia elétrica e requer baixa manutenção e, se comparado ao transporte feito por caminhões, é mais eficiente e apresenta inúmeros benefícios.

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados aspectos gerais da lavra em Araxá.



Figura 1 - Vista geral das frentes de lavra de extração de Pirocloro em Araxá, MG.

Na Unidade de Concentração são utilizados os processos de moagem úmida, separação magnética, deslame e flotação.

O minério transportado pela correia passa por um britador e é depositado em um silo. O minério alimenta um moinho de bolas, juntamente com água, para realizar o processo de moagem a úmido. Este processo de cominuição reduz o minério a partículas de tamanho inferior a 0,104 mm, para que haja liberação dos cristais de pirocloro.

A próxima etapa é a separação magnética que retira a magnetita, um mineral com alto teor de enxofre e fósforo. A polpa proveniente dos separadores magnéticos alimenta uma bateria de hidrociclones, para retirar os finos do processo (frações inferiores a 0,005 mm) que prejudicam a etapa de flotação.



Figura 2 - Vista da correia transportadora, importante elemento de preservação ambiental e de otimização do transporte.

A flotação é realizada em células, onde partículas de pirocloro são expostas a reagentes químicos e coletadas em bolhas geradas pela injeção de ar no fundo das células. O concentrado fluado, com um teor de 60 % de óxido de nióbio, é filtrado e embalado em containers de plástico para ser transportado até a Unidade Pirometalúrgica.

A Unidade Pirometalúrgica é dividida em duas plantas: Sinterização e Desfosforação, que juntas substituem a Unidade de Lixiviação. A Unidade Pirometalúrgica tem o objetivo de retirar impurezas como chumbo, enxofre e fósforo, que prejudicam a qualidade dos aços nos quais o nióbio é utilizado.

Na Sinterização, o concentrado fluado alimenta o filtro Larox, que é um filtro prensa, e que tem objetivo de regular a umidade do concentrado. O material filtrado alimenta um prato pelotizador, juntamente com bentonita e carvão. As pelotas formadas passam por um processo de classificação de tamanho por peneiramento, onde as pelotas de 15 mm de diâmetro caem em uma correia que alimenta o forno de sinterização. Pelotas muito pequenas retornam ao pelotizador.

O forno é dividido em quatro câmaras. As duas primeiras destinam-se à secagem e pré-aquecimento das pelotas, respectivamente. Na terceira câmara, ocorre a reação de calcinação, onde há liberação de chumbo e enxofre na fase gasosa. A quarta câmara destina-se ao resfriamento do material sinterizado. É necessário controlar a temperatura de saída do sinter (material poroso e aglomerado que sai do forno), pois temperaturas muito altas danificam a correia transportadora. Para evitar que isso ocorra, um resfriador foi implantado na seqüência.

O ferro-nióbio Standard é o principal produto vendido pela CBMM e é produzido pelo processo de aluminotermia em forno elétrico.

O processo para produção de óxido de nióbio foi desenvolvido pela CBMM, em seu Centro de Pesquisas. O funcionamento da planta teve início em 1980 e já passou por vários projetos de melhorias que levaram a ganhos de qualidade e de produtividade. O processo é protegido por segredo industrial. Por isso, não foi possível realizar comparações com as análises de flúor realizadas pelo Laboratório Internacional que a empresa utiliza, pois o mesmo também considera informação privilegiada seu processo de análise.

A unidade de produção de óxido de nióbio especial foi criada em 1998 e destina-se à produção de óxido de nióbio puríssimo, utilizado, sobretudo, em aplicações ópticas. Este local é sigiloso, mesmo para a maior parte dos funcionários da empresa.

A unidade de ligas especiais (ferro-nióbio e níquel-nióbio) tem uma capacidade de produção de 1000 toneladas/ano. Nesta unidade são utilizadas matérias-primas de maior pureza.

Também existe uma unidade de produção de nióbio metálico, que é utilizado para fabricar nióbio metálico puro e a liga nióbio-1% zircônio.

No empacotamento, o tipo de embalagem, o tamanho e o peso de cada uma também é feito de acordo com as necessidades de cada cliente. A maior parte do processo de empacotamento dispensa o manuseio humano, pois é transferido a um robô.

O fluxograma do processamento de Pirocloro pode ser observado na Figura 3.

OPERAÇÃO	FUNÇÃO
Mina	Retirada do minério de Pirocloro da jazida
Cornéis Transportadora	Transporte do minério desde a jazida até o beneficiamento.
Silos	Armazenamento do mineral-minério para beneficiamento
Moagem	Diminuição do mineral-minério para facilitar e elevar os processos de beneficiamento
Separação Magnética	Retirada e separação dos minerais magnéticos da mistura com o Pirocloro.
Destame	Operação de secagem do minério para prosseguimento das operações de beneficiamento
Flotação	Separação de fases
Espessador	Espessamento da fase com o mineral-minério
Ander	Elemento de separação da fase menos densa onde se encontra o mineral-minério.
Sinterização	Retirada das impurezas como Chumbo e Enxofre.
Desfosforização	Retirada do Fósforo
Metalurgia	Processo de metalurgia do Pirocloro

Figura 3 - Fluxograma do processamento de Pirocloro.

Na Unidade de Concentração, após os processos de beneficiamento do minério, há geração de resíduos sólidos e líquidos. Todo o material não aproveitável como minerais de ferro e argilas é depositado em barragens de rejeito. Para a disposição de resíduos sólidos não reaproveitados, existem aterros totalmente impermeabilizados. A maior parte da água utilizada é recirculada no processo a partir da própria barragem de rejeitos, após decantação natural.

Na Unidade Pirometalúrgica, todos os efluentes líquidos são recirculados dentro da própria planta. No caso de vazamento acidental, estes efluentes são conduzidos para a barragem de rejeitos através de canais subterrâneos, sem o risco de contaminar as áreas adjacentes.

Todas as usinas dispõem de filtros de manga que reduzem a emissão de material particulado das chaminés. O material coletado nos filtros é reutilizado como matéria-prima. Existe

monitoração periódica das chaminés, da qualidade do ar, de águas de recirculação, de efluentes e de resíduos de processos. São feitas as seguintes análises:

- Análise de cloretos e fluoretos nas águas do meio ambiente;
- Determinação de pH nas águas do meio ambiente;
- Determinação da condutividade nas águas do meio ambiente;
- Determinação da normalidade nas águas do meio ambiente.

A CBMM mantém seu Sistema de Qualidade especificando suas atividades em Procedimentos e Instruções Técnicas, de modo a assegurar que a qualidade de seus produtos seja adequada às necessidades do mercado.

Instruções técnicas são documentos operacionais com a finalidade de orientação, treinamento e qualificação de pessoal, visando a descrever tecnicamente uma determinada tarefa. Para qualquer atividade realizada, que necessite de equipamentos de medição, estes devem ser calibrados segundo padrões e mantidos de forma a garantir sua precisão. Os registros de calibração são mantidos sob controle.

A CBMM mantém seu sistema de gestão de segurança e saúde ocupacional através das Instruções Técnicas. Nestas, além de orientação para uma determinada atividade, há também informação sobre aspectos de segurança e medidas preventivas.

Materiais e métodos

O método desenvolvido para determinação do teor de flúor no óxido de nióbio é denominado marcha para Determinação de Flúor em Amostras de óxido de nióbio, utilizando fluorímetro.

Materiais, reagentes e equipamentos

Cadinho de porcelana; Becker de 300 ml; papel de filtro; funil de vidro; balão volumétrico de 100 ml; Becker de 100 ml de plástico.

Hidróxido de Bário p.a; Peróxido de Sódio p.a; Amostra de óxido de nióbio.

Balança analítica; Mufla; Placa de aquecimento; Filtro; Potenciômetro; Fluorímetro.

Métodos

A metodologia de análise envolve os seguintes procedimentos:

- 1) Pesar 0,500 gramas da amostra, 0,500 gramas de hidróxido de bário e 2,000 gramas de peróxido de sódio. Homogeneizar.
- 2) Transferir os sólidos para um cadinho de porcelana e aquecer a 800°C por 2 horas, agitando (homogeneizando) com intervalos de 10 minutos.
- 3) Deixar esfriar, acrescentar água no próprio cadinho e aquecer para facilitar a retirada do sólido formado (fundido) do cadinho.
- 4) Após dissolução parcial do sólido fundido, transferir cuidadosamente o conteúdo para um Becker de 300 ml. Levar para aquecimento na chapa durante aproximadamente 20 minutos.
- 5) Deixar esfriar e filtrar (filtro 389) para outro Béquer. Após a filtração, acertar o pH da solução em torno de 8,0.
- 6) Se a amostra permanecer com precipitado, repetir a filtração, transferindo-se após para balão volumétrico de 100 ml.
- 7) Levar até o Fluorímetro, para determinação de Flúor.

Trabalhos anteriores

Anteriormente, nos laboratórios da empresa, foram pesquisados métodos para análise de flúor em concentrações abaixo de 10 ppm em óxido de nióbio. Primeiramente os registros apresentam um teste com um método de ataque com ácido clorídrico, utilizado para analisar flúor em rocha fosfática e fertilizante. Amostras com concentrações conhecidas de flúor foram analisadas para verificar a eficiência do método. Como mostra a tabela 1, os resultados não foram satisfatórios, pois o ácido clorídrico não foi capaz de liberar o flúor agregado na estrutura da amostra, conforme se observa na tabela 1.

Tabela 1 - Resultado do teste de determinação de flúor através do método de ataque com ácido clorídrico.

Amostra	Concentração de Flúor (ppm)	Concentração Obtida (ppm)
Branco	0	0,046
Nb205 Mamoré-ST	60	0,035
AD/2156	120	0,034
AD/2157	700	0,596

As técnicas descritas por Anazawa et al. (2001), quando aplicadas em laboratório, apresentaram bons resultados na análise de cloro e flúor em amostras de rochas vulcânicas.

O procedimento consiste na fusão alcalina, que é feita para abrir a amostra e mantê-la em meio não ácido, e pré-tratamento com resina de troca catiônica, para eliminar ânions indesejáveis que prejudicam a leitura no Cromatógrafo. Segundo os autores, o alumínio liberado da rocha após a fusão alcalina interferia na determinação do flúor, pois o valor encontrado era mais baixo que o esperado. Isto acontecia porque o alumínio formava um complexo e se precipitava com F e OH. Foi encontrada, então, uma faixa de pH na qual não há formação do complexo, não prejudicando, assim, a análise de flúor.

Foi anteriormente, testado também, para o método de lixiviação com água para determinação de flúor. Uma quantidade de amostra foi dissolvida em água e mantida sob aquecimento e agitação. O teor de flúor encontrado foi muito baixo, o que demonstra que o método é completamente inadequado, não sendo por isso utilizado. Os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Resultado do teste de determinação de flúor através do método de lixiviação com água.

Amostra	Concentração de Flúor (ppm)	Concentração Obtida (ppm)
Branco	0	0,0615
TA média 20kg	20000	0,496

Desenvolvimento do método: marcha para determinação de flúor em amostras de óxido de nióbio

O método de Ataque com ácido clorídrico para determinação do flúor na amostra mostrou bons resultados, utilizando os seguintes aparelhos e reagentes:

ácido clorídrico 1:1; Tissab III; Fluorímetro.

Os procedimentos analíticos foram os seguintes:

Pesar 2,5 g da amostra;

Transferir para um Becker de 250 ml;

Adicionar 45 ml de água e 5 ml de ácido clorídrico 1:1;

Aquecer em chapa aquecedora a 70° C durante 10 min, mantendo agitação;

Transferir para balão volumétrico de 250 ml, completar o volume com água destilada e homogeneizar;

Filtrar para Becker de 150 ml;

Transferir uma alíquota de 10 ml para um balão de 100 ml;

Adicionar 50 ml de Tissab III, completar o volume com água destilada e homogeneizar;

Efetuar as leituras dos padrões, calibrando o aparelho com as soluções padrões 1 a 10 ppm;

Transferir os padrões e a amostra para um Becker;

Durante a leitura, agitar com barras magnéticas, mantendo o tempo de 5 minutos para padrões e amostras.

A determinação de cloro e flúor pelo método descrito por Anazawa et al (2001) utilizou os

seguintes equipamentos e reagentes:

Cromatógrafo Iônico Dionex Modelo QIC; NaF e NaCl para preparação do padrão (calibração feita entre 0 – 20 ppm de Cl e F); Na_2O_2 e $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Água deionizada do Millipore Milli-Q SP; Resina Sigma Dowex- 50 W 8-200/ dry mesh size 100-200.

Os procedimentos analíticos desenvolvidos foram os seguintes:

Pesar 0,5 g da amostra em pó;

Adicionar à amostra 2,0 g de Na_2O_2 e 0,5 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;

Fundir a mistura a 500° C por 2 horas;

Triturar a amostra e dissolver em 50-60 ml da água quente;

Filtrar a solução;

Passar a solução em uma coluna de 40 ml de resina de troca catiônica de amônio formado, coletar em um balão volumétrico de 100 ml e completar com água;

Filtrar novamente a solução obtida e injetar no cromatógrafo.

A determinação de Flúor pelo Método de Lixiviação com Água empregou os seguintes aparelhos e reagentes:

Água; Tissab III; Fluorímetro.

Os procedimentos desta metodologia analítica envolvem:

Pesar 1 g da amostra;

Dissolver em 50 ml de água;

Aquecer a 100°C e agitar por 15 minutos;

Transferir para um balão volumétrico de 100 ml e completar com água;

Filtrar, transferir uma alíquota de 50 ml para um balão volumétrico de 100 ml e adicionar 50 ml de Tissab III;

Efetuar a leitura no fluorímetro.

Durante o desenvolvimento da técnica com a amostra TA 220 HNO_3 – Produto Final em contato com Tissab, foi observada uma precipitação que dificultava a determinação; logo se optou por ajustar o pH da amostra, neutralizando os interferentes e provocando uma nova precipitação. Após esta precipitação, a amostra foi filtrada e transferida para um balão de 100 ml. Sem esse ajuste de pH, a amostra ficava mascarada com odor muito forte, indicando a presença de amônia.

Durante a realização dos testes, trabalhou-se sempre com 0,5000 g de amostra, não obtendo resultados conclusivos, por se tratar de uma amostra com percentual bem pequeno de Flúor, em torno de 1000 ppm. Neste caso, aumentou-se a massa da amostra, com objetivo de melhor detectar os valores de ppm de flúor presentes no óxido de nióbio. Os resultados foram ideais, obtendo o percentual a princípio estimado, como mostra a tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da determinação de Flúor em amostra de óxido de Nióbio com concentrações de Flúor conhecidas.

Amostra	Concentração de Flúor (ppm)	Concentração Obtida (ppm)
220/01	1000	868
220/02	1000	899
220/03	1000	1169
220/04	1000	1270
220/05	1000	1100
220/06	1000	950
220/07	1000	950
220/08	1000	823
220/09	1000	1360
220/10	1000	1140

A média aritmética dos valores encontrados é de 1.052,9. O desvio padrão é de 181,54. Estes resultados mostram que há viabilidade tecnológica do desenvolvimento deste método para determinação de flúor em óxido de nióbio. No entanto, sugere-se a realização de mais testes com esta metodologia, visando a alcançar confiabilidade e reprodutibilidade adequadas.

Conclusões

O Pirocloro é o principal mineral minério para obtenção de nióbio no mundo. Impurezas acompanham o Nióbio no Pirocloro e interferem no seu valor de venda, na medida em que limitam ou dificultam sua utilização futura.

Dentre estas substâncias que acompanham o Nióbio, encontra-se o Flúor. A determinação quantitativa do teor de Flúor é de fundamental importância para determinação da pureza e do preço final do concentrado de Nióbio.

Devido à complexidade desta determinação, a empresa utilizava serviços de um laboratório do Exterior para realização desta medição. Métodos anteriores desenvolvidos não se mostraram úteis, conforme demonstram os resultados entre os valores pré-determinados nas amostras e os resultados encontrados.

O método desenvolvido neste trabalho, baseado na Cromatografia combinada com fusão alcalina, mostrou melhores resultados, conforme demonstram as tabelas apresentadas neste estudo.

Mas, como mostram os resultados, considerando a necessidade de segurança nesta determinação, sugere-se a realização de mais testes com esta metodologia para determinação de flúor, visando a alcançar confiabilidade e reprodutibilidade adequadas.

Referências Bibliográficas

ANAZAWA, K.; TOMIYASU, T.; SAKAMOTO, H. Simultaneous Determination of Fluorine and Chlorine in Rocks by Ion Chromatography in Combination with Alkali Fusion and Cation-Exchange Pretreatment. *Analytical Sciences*. v.17, 2001.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ISO Série 9000. Modelos para garantia da Qualidade e Diretrizes para Sistemas de gestão da Qualidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1990.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ISO Série 14000. Gestão ambiental/ Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

www.cbmm.com.br. Acesso em 22 de novembro de 2003.