

"ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DO PROTOMINÉRIO SILICOSO DE MANGANÊS" (1)

Vânia L.Lima Andrade (2)

Virginia T. Ciminelli (3)

Elcio Marques Coelho (4)

RESUMO

"Gondito", o protominério silicoso de manganês, quando alterado, é constituído, essencialmente, por óxidos de manganês e impurezas silicosas (espessartita e quartzo). Estudos eletroforéticos e de microflotação, visando a determinação de mecanismos de adsorção de coletores na superfície dos minerais do gondito, possibilitaram o estabelecimento de condições mais favoráveis para a concentração deste protominério. A partir de uma amostra contendo 29% de Mn (solúvel) foi possível a obtenção de concentrados de até 46% de Mn, empregando-se, em escala de bancada, a flotação catiônica para remoção das impurezas silicosas do gondito.

- (1) Trabalho a ser apresentado no IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia.
- (2) Bacharel em Química, Mestre em Engenharia Metalúrgica (UFMG), Pesquisadora da Cia.Vale do Rio Doce.
- (3) Engenheira Química, Professora do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, aluna do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da EEUFG.
- (4) Engenheiro de Minas e Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EEUFG.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui as maiores reservas de minério e protominério de manganês do Ocidente, totalizando mais de 100 milhões de toneladas (indicadas e inferidas) de teor metálico entre 30 e 44% de Mn. Apesar disto, o País importa minério de manganês para fabricação de ligas de alto teor (1). Especificações do mercado para minérios de manganês destinados a este fim são apresentadas abaixo (2).

Mn	> 40%	
Fe	< 6%	
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 15%	Relação Mn/Fe > 6
P	< 0,30%	
Cu+Pb+Zn	< 0,25%	

Atualmente, as reservas brasileiras mais importantes são: a de Serra do Navio, no Território Federal do Amapá e a de Urucum, no Estado do Mato Grosso do Sul. O minério do Amapá, de excelente qualidade, chega aos centros consumidores (MG, SP, RJ) a um preço excessivamente elevado, por causa do custo de seu transporte. O minério de Urucum, embora de alto teor em Mn, possui baixa relação Mn/Fe. Reservas de minério de melhor teor, localizadas próximas aos grandes centros consumidores, encontram-se em fase de exaustão.

Uma das alternativas para o abastecimento de manganês para o consumo interno seria o aproveitamento das reservas de protominério silicoso, o gondito, existente em Minas Gerais e outros estados. O gondito é uma rocha cujo mineral mais característico é a granada manganesífera (espessartita: Mn Al<sub>2</sub> Si<sub>3</sub> O<sub>12</sub>). A presença deste mineral é a principal responsável pelo baixo teor em Mn e elevado teor em SiO<sub>2</sub> da rocha fresca. Entretanto, alterações geológicas enriquecem o protominério, favorecendo a formação de óxidos de manganês (pirolusita: MnO<sub>2</sub>, todorokita: (Mn,Co) Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O e outros óxidos hidratados denominados "wad"). Outros minerais frequentes no gondito são: quartzo, óxidos de ferro e grafita. Estima-se que, só no Estado de Minas Gerais, existem de 30 a 50 milhões de toneladas de gondito alterado, com teor superior a 30% de Mn solúvel (na forma de óxidos).

No presente trabalho foi estudada a possibilidade de concentração do gon dito alterado da região de São Domingos do Prata, MG. Uma análise química média deste material é apresentada abaixo:

$$\text{Mn}_{(\text{total})} = 35\%$$

$$\text{Mn}_{(\text{solúvel})} = 29\%$$

$$\text{Fe}_{(\text{total})} = 5\%$$

$$\text{Fe}_{(\text{solúvel})} = 4,9\%$$

$$\text{SiO}_2 = 15\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 9\%$$

$$\text{P} = 0,05\%$$

$$\text{P.F.} = 9\%$$

A liberação adequada para separação das principais impurezas (quartzo e espessartita) só ocorre após moagem deste protominério a granulometrias inferiores a  $74\mu$  (200 mesh Tyler). A flotação é um dos poucos métodos adequados para a concentração de minerais nesta faixa granulométrica.

Um estudo de mecanismos de ação de coletores de flotação em sistemas aquosos contendo quartzo, espessartita e pirolusita, foi realizado com o objetivo de se estabelecer condições físico-químicas mais favoráveis a remoção de impurezas do gondito alterado. Testes de flotação, em escala de bancada, realizados nestas condições mostraram ser possível a obtenção de concentrados com composição química dentro das especificações para minérios de manganês destinados à fabricação de ligas de alto teor.

## 2. ESTUDOS DE MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE COLETORES

Coletores são moléculas ou ions orgânicos, com uma extremidade polar e outra não-polar que, adsorvidos na interface mineral-solução aquosa, podem fornecer um caráter hidrofóbico à partícula mineral, tornando-a pas

sível de adesão a bolhas de ar durante o processo de flotação. A adsorção do coletor pelo mineral é, portanto, uma etapa fundamental da flotação e o conhecimento mais preciso dos seus mecanismos leva a um melhor controle do processo.

Os coletores podem ser adsorvidos na interface mineral-solução como moléculas neutras, como cátions, ou como ânions, através de ligações químicas (iônicas e covalentes) ou físicas (secundárias). Um dos processos pelo qual o coletor é atraído na forma iônica é o da adsorção como íon de carga contrária à carga de superfície da partícula, na Camada Dupla Elétrica. Este mecanismo, proposto inicialmente por Gaudin e Fuerstenau (3), é conhecido como "Teoria da Adsorção Iônica".

A natureza e magnitude da carga elétrica dos sólidos em meio aquoso estão diretamente relacionadas ao Potencial Zeta (grandeza mesurável) do sistema. A carga elétrica das interfaces pode ter várias origens. Pode ser intrínseca à estrutura e composição química do sólido ou formada pela interação do mesmo com o meio aquoso e, no extremo oposto, pode ser completamente extrínseca ao sólido resultando, por exemplo, da adsorção de solutos totalmente estranhos ao sólido. Desta forma, a carga superficial dos minerais e o Potencial Zeta dependem, entre outros fatores, da interação da superfície sólida com a água e com os íons em solução. No caso de óxidos, o Potencial Zeta depende grandemente da concentração dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  (pH do meio). Uma discussão mais abrangente sobre, Camada Dupla Elétrica, Potencial Zeta e Teoria da Adsorção Iônica, objetivando o estudo de mecanismos de adsorção de coletores em minerais do gndito, é apresentada por Andrade (4).

Estudos de carga elétrica de interfaces associados a determinações de grau de hidrofobicidade são importantes para o estabelecimento de mecanismos de ação de coletores em minerais, especialmente em oxidados. No presente trabalho, tais estudos foram realizados com os minerais quartzo, espessartita e pirolusita (amostras de cristais selecionados, de alta pureza).

Medidas de Potencial Zeta foram feitas com o emprego do aparelho denominado Zeta-Meter. A técnica consiste em submeter uma suspensão aquosa do mi-

neral em estudo a uma diferença de potencial elétrico, o que causa uma migração das partículas com carga elétrica na interface (fenômeno eletroforético). Através da medida da velocidade de migração obtém-se o valor do Potencial Zeta.

Determinações de grau de hidrofobicidade foram efetuadas através de testes de microflotação, em uma versão da célula proposta por Hallimond (4). Aproximadamente 1g do mineral (cristais puros, na faixa granulométrica de 100 a 200 mesh Tyler) foi deixado condicionar em uma solução de pH determinado e em concentração de coletor definida. Um certo volume de N<sub>2</sub> (100 ml) foi feito fluir através da suspensão, carregando nas bolhas formadas, aquelas partículas suficientemente hidrofóbicas. O grau de hidrofobicidade foi estimado pela fração em peso ("% de recuperação") do mineral.

Num estudo inicial, curvas de Potencial Zeta e de grau de hidrofobicidade em função de pH foram obtidas com o emprego de água destilada contendo NaOH ou HCl p.a. como moduladores. Posteriormente, com o objetivo de verificar possíveis influências de ions resultantes da dissolução dos minerais do protominério no comportamento destas curvas, testes foram conduzidas com soluções aquosas de composição supostamente semelhantes àquelas que existiriam numa célula de flotação. Para isto, selecionou-se fragmentos grossos do gondito (+ 1mm), adicionou-se água destilada, aferiu-se o pH e deixou-se agitar por 10 minutos, corrigindo-se, constantemente, o pH para o valor desejado. A seguir, a suspensão foi deixada decantar e o sobrenadante, contendo poucas partículas visíveis, foi sifonado e utilizado nos testes.

### 2.1. Estudos com Quartzo

Os resultados das medidas de Potencial Zeta, em soluções livres de ions do protominério e em soluções contendo estes ions, realizadas com cristais de quartzo, estão representadas na figura 1. Observou-se que na ausência de ions do protominério, o Potencial Zeta é negativo em pH acima de 2,5, quando é nulo, aumentando de valor absoluto, com o aumento de pH. Na presença de ions do protominério, o comportamento da curva é semelhan

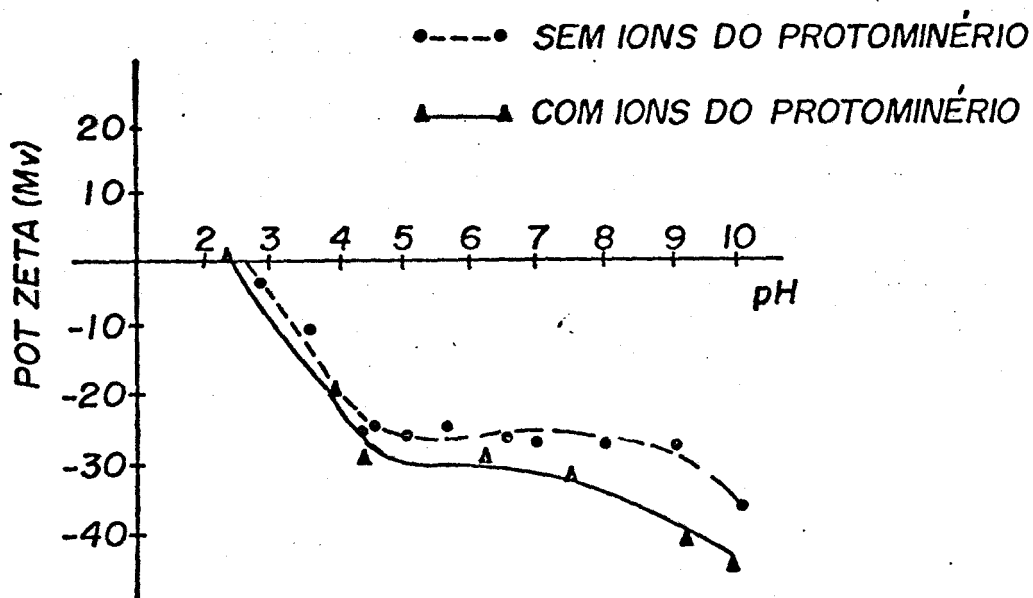


Figura 1 - Valores de Potencial Zeta para quartzo.

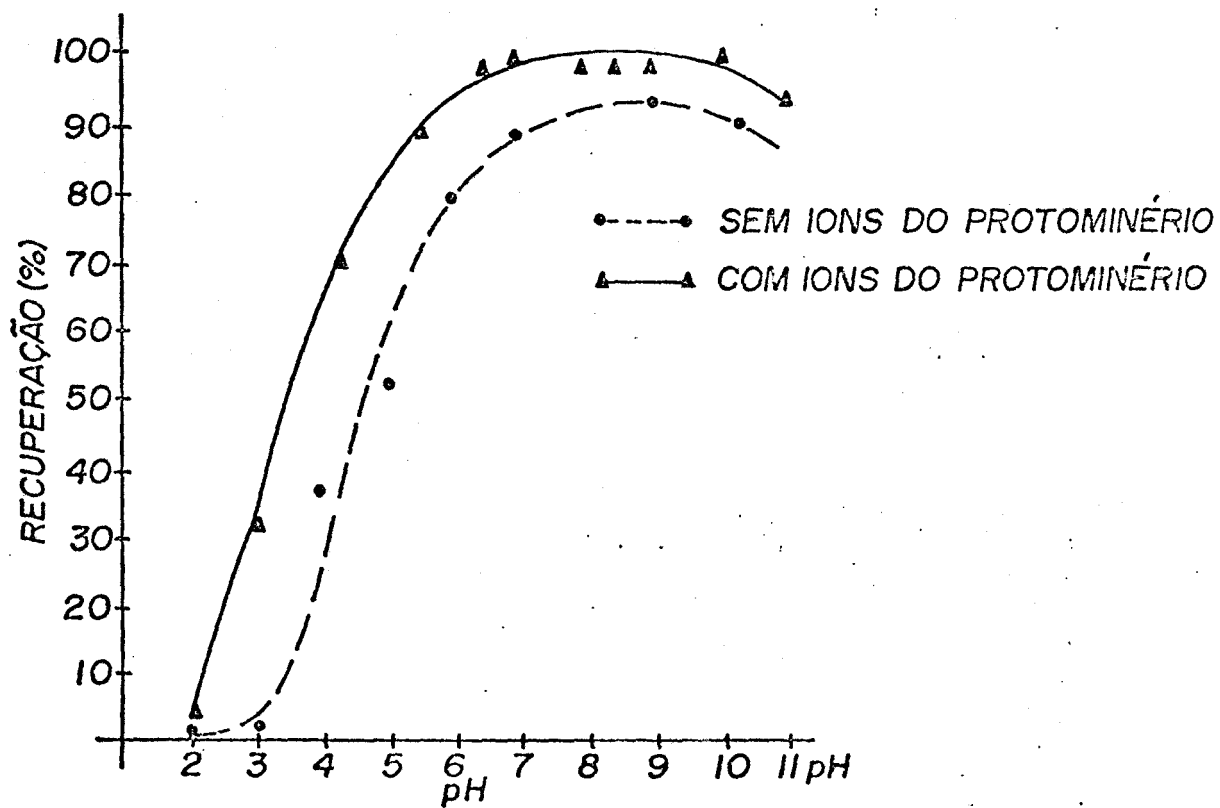


Figura 2 - Grau de hidrofoobicidade do quartzo ( $1 \times 10^{-5}$  M de laurilamina).

te, embora uma ligeira tendência para valores mais negativos dos potenciais, num dado pH, pode ser observada.

Na figura 2, estão contidos resultados dos testes de microflotação (estimativas de grau de hidrofobicidade em função do pH). Na ausência de ions do protominério, a recuperação de quartzo é desprezível em pH abaixo do seu ponto de carga nula (aproximadamente 2,5). Certo grau de hidrofobicidade pode ser observado em torno do pH 3, aumentando com a basicidade (aumento da carga negativa do mineral). Estes resultados estão de acordo com observações de outros pesquisadores que explicam o mecanismo de adsorção do coletor catiônico na superfície do quartzo com base na Teoria da Adsorção Iônica (3). A curva obtida com soluções contendo ions resultantes da dissolução de minerais do gondito indica que, ainda neste caso, o mecanismo de adsorção por atração eletrostática predomina. Para cada valor de pH, a recuperação é maior que a obtida no caso anterior, o que está de acordo com os resultados das medidas de Potencial Zeta correspondentes.

## 2.2. Estudos com Espessartita

Medidas de Potencial Zeta (figura 3), comparadas com resultados de testes de microflotação (figura 4) sugerem que, também para a espessartita, o mecanismo de adsorção do coletor (na ausência ou não de ions do protominério) é o de atração eletrostática. Semelhantemente ao caso do quartzo, ions do protominério elevam ligeiramente o caráter negativo da carga de superfície do silicato de manganês. Coletagem só é observada em pH acima do ponto de carga nula do mineral (pH próximo a 3, para soluções livres de ions do gondito, e 2, na presença destes ions) aumentando a recuperação com a negatividade da carga de superfície do mineral.

## 2.3. Estudos com Pirolusita

Curvas de Potencial Zeta em função de pH, para o óxido de manganês (figura 5) mostram que, na ausência de ions do protominério, a carga de super-

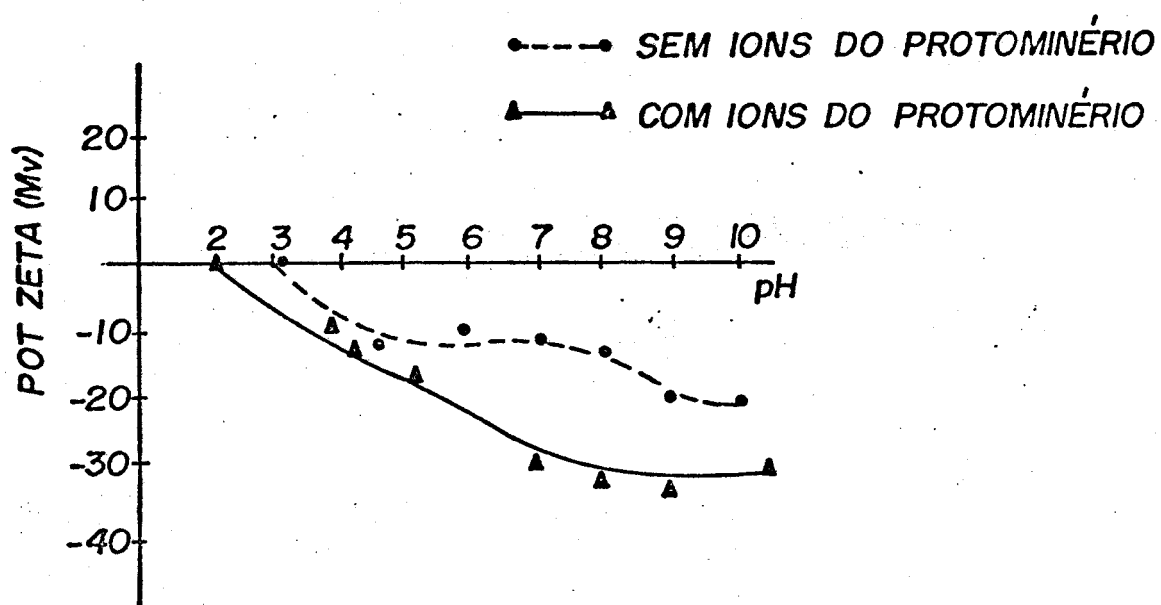


Figura 3 - Valores de Potencial Zeta para espessartita.

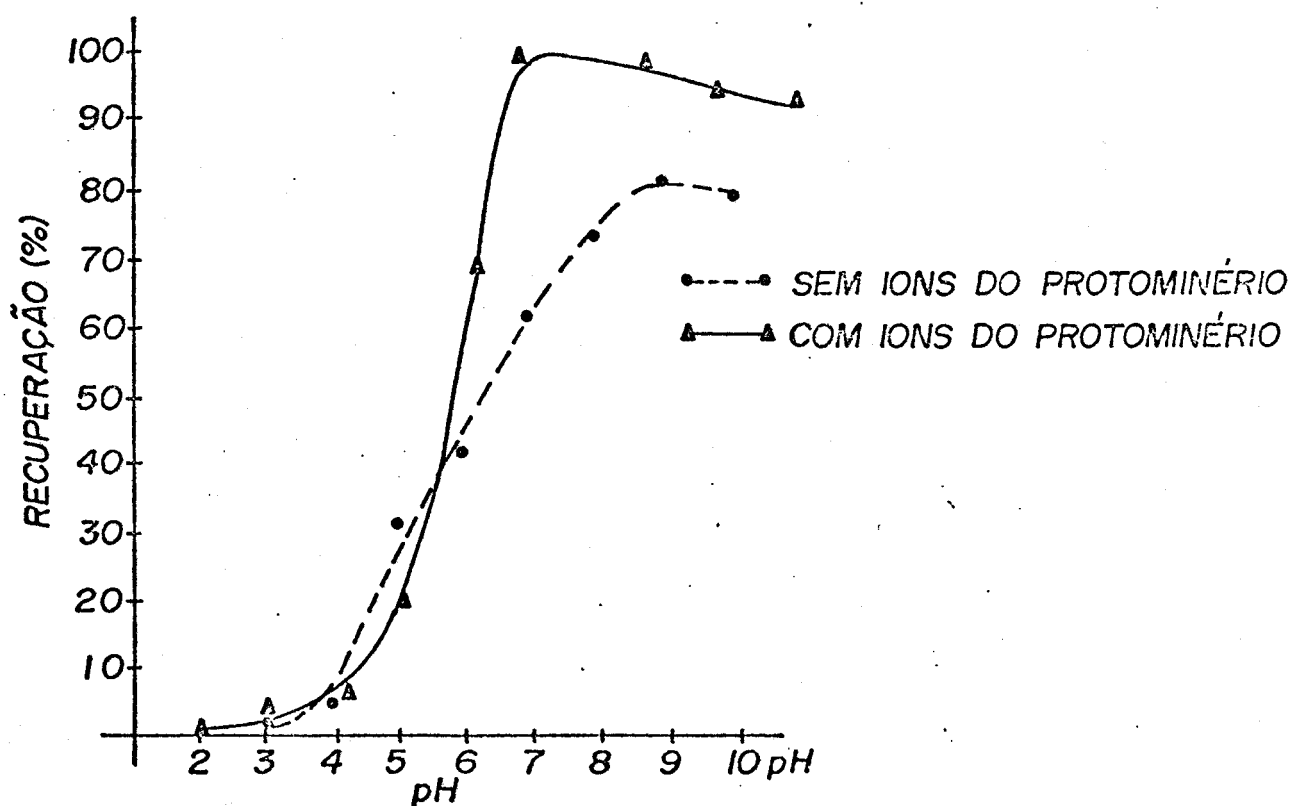


Figura 4 - Grau de hidrofobicidade da espessartita ( $1 \times 10^{-5}$  M de laurilamina).



0  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
A  
B  
C  
D  
E  
F  
G  
H  
I  
J  
K  
L  
M  
N  
O  
P  
Q  
R  
S  
T  
U  
V  
W  
X  
Y  
Z

fície é positiva na região de pH entre 2 e 4,7, aproximadamente, aumentando a eletronegatividade com o pH. A presença de ions do gondito, em regiões mais ácidas, altera a natureza da carga de superfície da pirolusita que passa a ser positiva abaixo do pH 3,5.

Na figura 6, estão representados determinações de grau de hidrofobicidade. Observou-se certa correlação entre as curvas de Potencial Zeta e de recuperação para os testes realizados com pirolusita, na ausência de ions do protominério, o que poderia levar a conclusão que o mecanismo de adsorção por atração eletrostática predomina neste sistema. Entretanto, a mesma correlação não foi observada quando na presença de ions do gondito, levando a crer que, neste caso, outros mecanismos podem estar envolvidos.

#### 2.4. Região de Separação dos Minerais

As diferentes curvas de microflotação mostram que, na região de pH entre cerca de 3 e 4,7 coleta da pirolusita é desprezível, ao passo que quartzo e espessartita apresentam um certo grau de hidrofobicidade. Este fato pode ser interpretado como uma indicação da possibilidade de flotação catiônica seletiva dos minerais da ganga silicosa do gondito, nesta região de pH.

### 3. TESTES DE FLOTAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Testes de flotação do gondito alterado foram realizados numa célula Denver, Modelo Sub A, de capacidade para 2 litros de polpa (400g de sólido). O protominério, após moagem estagiada à granulometria de liberação adequada (100% abaixo de 200 mesh), foi deslamado num ciclone de 40 mm de diâmetro. Os produtos desta ciclonagem apresentaram as seguintes composições químicas:

	% Peso	%Mn <sub>total</sub>	%Mn <sub>Sol.</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Fe
"Underflow"	87,3	34,6	29,1	16,7	4,6
"Overflow"	12,7	36,1	35,4	8,2	6,8

Obs.: O corte do ciclone foi estimado em  $10\mu$  ( $d_{95}$ ).

Vários coletores foram testados, isoladamente e em misturas, dentro de uma ampla faixa de pH (2 a 11). Hidróxido de sódio, ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico e fluorídrico foram usados como moduladores de pH. A flotação dos óxidos de manganês com coletores aniônicos não foi seletiva. Também, a flotação catiônica inversa da ganga silicosa, em pH básico, não forneceu resultado satisfatório. Em pH ácido, entretanto, testes de flotação com aminas mostraram ser possível a obtenção de concentrados com teores e recuperação aceitáveis. Os resultados mais interessantes destes testes estão resumidos no quadro abaixo.

Resultados de testes de flotação										
Teste	Ácido	Consumo Aproxim. Coletor- g/t	%Peso Conc.	%Mn <sub>Sol.</sub> Conc.	%Mn <sub>Sol.</sub> Rejeito	%Mn <sub>total</sub> Conc.	%Mn <sub>total</sub> Rejeito	%SiO <sub>2</sub> Conc.	%Fe Conc.	%Rec. Mn <sub>Sol.</sub>
1	HCl	600	66,7	35,2	12,9	41,1	27,5	10,1	4,9	79,4
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	600	46,7	42,6	10,7	44,4	18,8	5,3	5,2	66,8
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	600	60,0	38,5	23,6	42,7	16,8	11,5	4,4	78,3
4	HF	600	49,9	46,1	6,8	46,6	19,7	2,5	5,6	78,3
5	HF	400	46,9	42,4	11,9	45,4	27,5	6,7	5,9	66,8

Nota: Não são apresentados os resultados obtidos no produto médio (retido "cleaner").

Nos testes 1 a 4, o coletor empregado foi uma mistura de Adogen 172, Arosurf 98A e 83 (da Ashland) e no teste 5 utilizou-se HOE 1940/1 (da Hescht), em presença de óleo diesel.

Concentrados com teores de Mn acima de 40% foram obtidos, com recuperação superiores a 60%. Destaca-se o testes 4 onde foi produzido um concentrado com cerca de 46% de Mn e recuperação de 78%\*.

Os testes acima foram realizados na região de pH entre 3 e 4. Esta região é concordante com aquela indicada pelos estudos de mecanismos de adsorção de coletores como promissora para a concentração do gondito por flotação inversa dos minerais silicosos.

#### 4. CONCLUSÕES

- i. Medidas de Potencial Zeta e determinações de grau de hidrofobicidade sugerem que o mecanismo de ação de coletores catiônicos nas principais impurezas do gondito (quartzo e espessartita) é o da atração eletrostática (Teoria da Adsorção Iônica). Para o caso da pirolusita, mecanismos mais complexos, não identificados, devem participar, também, no processo.
- ii. Estudos de mecanismos de adsorção de coletores nos minerais predominantes do protominério mostram a possibilidade de concentração dos óxidos de manganês por flotação inversa (catiônica), na região de pH entre 3 e 4,7 (aproximadamente).
- iii. A partir de uma amostra de gondito alterado, com 29% de  $Mn_{SO_4}$  (35% de  $Mn_{total}$ ) foram obtidos concentrados de até 46% de Mn e de relação Mn/Fe maior que 7 (recuperação de 78%). Estes concentrados se enquadram dentro das especificações do mercado para minérios destinados à fabricação de ligas de alto teor de Mn.

---

\* O fato de que o melhor resultado foi obtido com o uso de ácido fluorídrico pode estar relacionado com a formação de ânions fluorsilícicos no sistema, os quais seriam adsorvidos na superfície dos silicatos, tomando suas cargas de superfície mais negativas e, por conseguinte, favorecendo a adsorção do cátion coletor. Estudos estão sendo desenvolvidos para verificação desta hipótese e deverão ser publicados em breve.

REFERÊNCIAS

1. GUIMARÃES, M.A. et alii. Encontro Nacional sobre Manganês, Belo Horizonte, 1976.
2. RELATÓRIO PRELIMINAR - Preparado pelo Centro Tecnológico de Minas Gerais-CETEC, para o Conselho Nacional de Indústria Siderúrgica - CONSIDER, sobre a problemática do manganês no Brasil, março 1974.
3. GAUDIN, A.M. e FUERSTENAU, D.W., Quartz Flotation with Anionic Collectors, Mining Engineering, January, 1965.
4. ANDRADE, V.L.L., Estudos de Concentração do Gondito, Tese para obtenção do Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica da EEUFMG, Dezembro 1978.
5. ANDRADE, V.L.L. e COELHO, E.M., Estudos de Concentração do Protominério Silicoso de Manganês, XXXIV Congresso Anual da ABM, Porto Alegre. 1979.