



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
ESCOLA DE MINAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL-PPGEM



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“ESTUDO DE FLOTAÇÃO DE FINOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS SÍLICO-CARBONATADO COM AMINA”

Autora: **RENATA SANTOS DUARTE**

Orientadora: **PROF^ª. DR^ª. ROSA MALENA FERNANDES LIMA**

Ouro Preto – MG, Brasil

Dezembro de 2012



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
ESCOLA DE MINAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL – PPGEM

“ESTUDO DE FLOTAÇÃO DE FINOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS SÍLICO-CARBONATADO COM AMINA”

Autora: **RENATA SANTOS DUARTE**

Orientadora: **PROF^a. DR^a. ROSA MALENA FERNANDES LIMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas, da Escola de Minas, da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de Concentração:
Tratamento de Minérios

Ouro Preto – MG, Brasil
Dezembro de 2012

D812e

Duarte, Renata Santos.

Estudo de flotação de finos de minério de manganês sílico-carbonatado com amina [manuscrito] / Renata Santos Duarte – 2012.

100f.: il. color; grafs.; tabs.

Orientadora: Profª Drª Rosa Malena Fernandes Lima.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral.

Área de concentração: Tratamento de Minérios.

1. Flotação catiônica - Teses. 2. Minérios de manganês - Teses. 3. Cátions - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 622.765:546.711

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

**“ESTUDO DE FLOTAÇÃO DE FINOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS
SÍLICO-CARBONATADO COM AMINA”**

AUTORA: RENATA SANTOS DUARTE

Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 20 de dezembro de 2012, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

R. Albuquerque

-
- Prof. Dr. Rodrigo Oscar de Albuquerque (Membro) – CDTN

Rosa Malena Fernandes Lima

-
- Prof.^a Dr.^a Rosa Malena Fernandes Lima (Orientadora) – UFOP

Versiane Albis Leão

-
- Prof. Dr. Versiane Albis Leão (Membro) – UFOP

*Aos meus pais Dr. Artur Duarte e D. Julieta Duarte, com muito amor e eterna
gratidão!*

“Não é o ângulo reto que me atrai, nem a linha reta, dura, inflexível, criada pelo homem.” Oscar Niemeyer

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por conceder-me tudo e permitir mais essa realização em minha vida! Aos meus pais Dr. Artur e D. Julieta, aos meus irmãos Roberta e Luiz Arthur, pelo amor e apoio incondicional.

À professora Dr^a Rosa Malena Fernandes Lima, pelos sábios ensinamentos, paciência e amizade.

Ao Renato Arantes pela amizade e parceria. Aos alunos da iniciação científica Adalto Silveira Jr, Guilherme Alzamora e Tamiris Fonseca pelo companheirismo e valiosa colaboração nos testes de laboratório. Aos técnicos dos laboratórios e demais funcionários do Departamento de Engenharia de Minas - UFOP, que contribuíram para a realização desse trabalho.

À Universidade Federal de Ouro Preto e Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

À empresa Vale S.A e à Fapemig (Edital Fapemig/Vale), pelo financiamento do projeto.

RESUMO

Visando verificar a possibilidade da utilização de flotação catiônica para concentrar os finos de minério sílico-carbonatado de Morro da Mina, foram efetuados estudos de microflotação dos minerais rodonita (MnSiO_3), rodocrosita sintética ($\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2), usando acetato de eteramina e diversos tipos de depressores [silicato de sódio, fluorsilicato de sódio, quebracho e amido de milho], no pH 10 e na dosagem de 5 mg/L de amina, que foi a condição de máxima flotabilidade da rodonita (90%). Nestas condições, as flotabilidades do quartzo e da rodocrosita foram de 75 e 21%, respectivamente. Dos depressores testados, o silicato de sódio foi mais eficiente na depressão do quartzo do que da rodonita, para dosagens até 10 mg/L. As flotabilidades da rodonita e quartzo foram similares com o fluorsilicato de sódio. Não se verificou nenhum efeito do Floatan M3 na depressão da rodonita. O amido de milho foi mais eficaz na depressão do quartzo do que da rodonita. MnCl_2 deprimiu tanto o quartzo quanto a rodonita, sendo mais efetivo na depressão da rodonita para todas as dosagens testadas. Os valores de potencial zeta de todos os três minerais condicionados com amina tornaram-se positivos, devido à adsorção específica das espécies ionomoleculares do reagente sobre as superfícies dos mesmos. No pH 10, verificou-se a reversão do potencial zeta de negativo para positivo dos minerais estudados devido a adsorção química dos íons $\text{Mn}(\text{OH})^+$, presentes na solução. Neste valor de pH verificou-se também a formação da espécie coloidal $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Pelo fato do minério de Morro da Mina possuir minerais levemente solúveis (rodocrosita, dolomita, magnesita e huntita), os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} presentes na polpa formaram hidroxocomplexos [$\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$ e $\text{Mn}(\text{OH})^+$], que se adsorveram quimicamente sobre as superfícies dos silicatos, tornando-as positivas, e evitando a adsorção dos cátions eteramônio sobre as mesmas. Foi observado o fenômeno de *slime coating* devido ao $\text{MnO}(\text{OH})_2$ coloidal presente na polpa, o que explicou a impossibilidade da concentração deste minério usando flotação catiônica.

Palavras chave: flotação catiônica, minério de manganês, cátions divalentes.

ABSTRACT

In order to verify the possibility to concentrate the fines of silicate-carbonated ore from Morro da Mina by cationic flotation, microflotation tests were carried out with the minerals rhodonite (MnSiO_3), synthetic rhodochrosite ($\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and quartz (SiO_2), using ether amine and several depressants [sodium silicate, sodium fluorsilicate, quebracho - Floatan M3 and corn starch] at the condition of maximum floatability of rhodonite (90%) [pH 10 and dosage of 5 mg /L of amine]. In this condition, the quartz and rhodochrosite floatabilities were 75 and 21%, respectively. Among the depressants tested, the sodium silicate was more efficient to depress the mineral quartz compared with rhodonite up 10 mg /L of sodium silicate. The floatability of the rhodonite and quartz had been similar with the sodium fluorsilicate. The Floatan M3 did not have any depressant effect on rhodonite. The corn starch was more efficient to depress quartz than rhodonite. The MnCl_2 depressed both minerals rhodonite and quartz. This effect was higher for rhodonite mineral compared with quartz in the same conditions. The zeta potential values of all three minerals conditioned with amine become positive due to the specific adsorption of the reagent species ion molecular on their surfaces. At pH 10 it was verified the potential zeta reversion of negative sign to positive sign of the studied minerals [rhodonite, rhodochrosite and quartz] due the chemical adsorption of the ions $\text{Mn}(\text{OH})^+$ present in the solution. In this value of pH the formation of the colloidal species $\text{MnO}(\text{OH})_2$ was also verified. The ore from Morro da Mina possess lightly soluble minerals [rhodochrosite, dolomite, magnesite and huntite]. So, ions Ca^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{2+} present in the pulp had formed hydroxy complexes [$\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$ and $\text{Mn}(\text{OH})^+$]. The hydroxy complexes were chemically adsorbed on the surfaces of silicates that became positive, which avoided the adsorption of ether ammonium cations on mineral surfaces. It was observed the *slime coating* phenomenon due to $\text{MnO}(\text{OH})_2$ colloid present in the pulp, which explains the impossibility of the concentration of the fines of silicate-carbonated ore from Morro da Mina by cationic flotation.

Keywords: Cationic flotation, manganese ore, divalent cations.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
SUMÁRIO.....	VIII
FIGURAS	X
TABELAS	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Manganês: Aspectos Gerais.....	5
3.2 Minério de Manganês Sílico-Carbonatado da Mineração Morro da Mina.....	7
3.3 Flotação Mineral.....	9
3.4 Flotação de Minerais de Manganês.....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Preparação das Amostras Mineraias e Minério	28
4.2 Preparação dos Reagentes.....	31
4.2.1 Preparação das soluções de reagentes utilizadas nos ensaios de microflotação e de flotação em bancada	31
4.2.2 Preparação das soluções de reagentes utilizadas nos ensaios de determinação de potencial zeta	33
4.3 Ensaios de Microflotação.....	36
4.3.1 Procedimento Experimental.....	37
4.4 Estudos de Potencial Zeta	38
4.4.1 Procedimento Experimental.....	38
4.5 Ensaios de Flotação em Bancada.....	39
4.5.1 Procedimento Experimental.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Características do Minério Sílico-Carbonatado	41
5.2 Ensaios de Microflotação.....	42
5.2.1 Microflotação da Rodonita com Flotigam EDA-C	42
5.2.2 Microflotação com Depressores.....	44
5.2.2.1 Flotigam EDA-C e Silicato de Sódio.....	44
5.2.2.2 Flotigam EDA-C e Fluorsilicato de Sódio.....	45
5.2.2.3 Flotigam EDA-C e Floatan M3	46
5.2.2.4 Flotigam EDA-C e Amido de Milho	46
5.2.2.5 Flotigam EDA-C e Cloreto de Manganês (MnCl ₂).....	47
5.3 Determinações de Potencial Zeta.....	50
5.3.1 Potencial Zeta dos Minerais Rodonita, Quartzo e Rodocrosita na Ausência e na Presença de Flotigam EDA-C	50
5.3.2 Influência de Depressores e de MnCl ₂ no Potencial Zeta dos Minerais Rodonita, Quartzo e Rodocrosita, no pH 10	52
5.4 Flotação em Bancada.....	56

5.4.1	Flotigam EDA-C e Silicato de Sódio.....	56
5.4.2	Flotigam EDA-C e Fluorsilicato de Sódio.....	59
5.4.3	Flotigam EDA-C e Floatan M3.....	61
5.4.4	Flotigam EDA-C e Amido de Milho.....	64
5.4.5	Flotigam EDA-C e Amido de Mandioca.....	67
6	CONCLUSÕES.....	71
7	REFERÊNCIAS.....	72
	ANEXO I.....	77
	ANEXO II.....	82

FIGURAS

Figura 1: Modelo esquemático da dupla camada elétrica.....	11
Figura 2: Modelos da dupla camada elétrica.....	12
Figura 3 Classificação dos coletores na flotação – modificado.....	14
Figura 4: Diagrama da concentração logarítmica da dodecilamina com concentração de 1×10^{-4} M	16
Figura 5: Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos na superfície de um mineral.....	17
Figura 6: Potencial zeta do quartzo em função do pH e da concentração do íon divalente.....	19
Figura 7: Potencial zeta da rodonita na ausência e na presença de sulfato de manganês, com concentração de 10^{-4} M	20
Figura 8: Diagrama da concentração logarítmica do cátion Mn^{++} com concentração de 10^{-4} M.....	20
Figura 9: Diagrama da concentração logarítmica do cátion Mg^{++} com concentração de 10^{-4} M	21
Figura 10: Diagrama da concentração logarítmica do cátion Ca^{++} com concentração de 10^{-3} M	21
Figura 11: Flotabilidade do dióxido de manganês em função do pH utilizando em (a) dodecilsulfonato de sódio e cloreto dodecilamônio, em (b) oleato de sódio, miristato de sódio e octilhidroxamato de potássio.	24
Figura 12: Flotabilidade do MnO_2 com oleato de sódio em diferentes concentrações	25
Figura 13: Pulverização da rodonita em grau de ágata para determinação de potencial	29
Figura 14:: Amostra do rejeito sílico-carbonatado da unidade Morro da Mina-Vale.....	30
Figura 15: Montagem utilizada nos ensaios de microflotação, evidenciando o tubo de Hallimond modificado, e o agitador magnético.....	36
Figura 16: Célula de flotação de bancada , utilizada nos ensaios de flotação dos finos do minério sílico-carbonatado de manganês de Morro da Mina.....	40

Figura 17: Distribuição granulométrica do minério de manganês sílico-carbonatado da Unidade Morro da Mina.....	41
Figura 18: Flotabilidade da rodonita com amina Flotigam EDA-C (5 mg/L) em função do pH.....	43
Figura 19: Flotabilidade dos minerais quartzo, rodonita e carbonato de manganês com Flotigam EDA-C (5 mg/L), no pH 10.....	43
Figura 20: Influência da dosagem de silicato de sódio na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10	44
Figura 21: Influência da dosagem de fluorsilicato de sódio na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10	45
Figura 22: Influência da dosagem Floatan M3 na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10.....	46
Figura 23: Influência da dosagem de amido de milho modificado na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10.....	47
Figura 24: Influência da dosagem de cloreto de manganês na depressão dos minerais quartzo e rodonita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10.....	48
Figura 25: Aspectos da coloração do quartzo (1) e da rodonita (2) antes e após condicionamento com $MnCl_2$	49
Figura 26: Potencial zeta da rodonita, em função do pH, na ausência e após condicionamento com coletor Flotigam EDA-C.	50
Figura 27: Potencial zeta do quartzo, em função do pH na ausência e após condicionamento com o coletor Flotigam EDA-C.....	51
Figura 28: Potencial zeta da rodocrosita, em função do pH na ausência e após condicionamento com o coletor Flotigam EDA-C.....	51
Figura 29: Influência dos depressores no valor de potencial zeta da rodonita, no pH 10.	53
Figura 30: Influência dos depressores no valor de potencial zeta do quartzo, no pH 10.....	53
Figura 31: Influência dos depressores no valor de potencial zeta do carbonato de manganês, no pH 10.	54

Figura 32: Coloração da dispersão contendo 0,1% p/p de rodonita, condicionada com 10 ⁻³ M de MnCl ₂ , no pH 10.....	55
Figura 33: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de silicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.....	57
Figura 34: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de silicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.....	57
Figura 35: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.....	58
Figura 36: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.....	58
Figura 37: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de fluorsilicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%)......	60
Figura 38: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de fluorsilicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.....	60
Figura 39: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.....	61
Figura 40: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.....	61
Figura 41: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de Floatan M3 e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%)......	62
Figura 42: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de Floatan M3 e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.....	63
Figura 43: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e Floatan M3.....	63
Figura 44: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e Floatan M3.....	64
Figura 45: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de milho e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%)......	65
Figura 46: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de milho e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.....	66
Figura 47: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de milho.....	66

Figura 48: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de milho.....	67
Figura 49: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de mandioca e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%)......	68
Figura 50: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de mandioca e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”	68
Figura 51:: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.....	69
Figura 52: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.....	69

TABELAS

Tabela 1: Principais minerais de manganês, suas fórmulas e composições químicas.....	05
Tabela 2: Especificações para minério de manganês tipo metalúrgico.....	06
Tabela 3 Especificações para minério de manganês tipo eletrolítico.....	06
Tabela 4: Características físicas e químicas do rejeito de Morro da Mina.	08
Tabela 5 Composição mineralógica do rejeito do minério sílico-carbonatado de Morro da Mina.....	09
Tabela 6: Coletores aniônicos e suas respectivas fórmulas estruturais.....	15
Tabela 7: Coletores catiônicos suas respectivas fórmulas estruturais.....	15
Tabela 8: Resultados dos testes de flotação em bancada do gondito.....	23
Tabela 9: Resultados otimizados dos ensaios de flotação de bancada com o rejeito de minério sílico-carbonatado de Morro da Mina.....	27
Tabela 10: Composição química das amostras minerais utilizadas nos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta.....	28
Tabela 11: Teores dos finos do minério sílico-carbonatado de Morro da Mina, antes da deslamagem, após a deslamagem e das lamas.....	42
Tabela 12: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e metassilicato de sódio.	56
Tabela 13; Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.....	59
Tabela 14: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e Floatan M3.....	62
Tabela 15: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de milho.....	65
Tabela 16: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.....	68
Tabela 17: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.....	78
Tabela 18: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.....	78

Tabela 19: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e Floatan M3.....	79
Tabela 20: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de milho.....	80
Tabela 21: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.....	81
Tabela 22: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.....	82
Tabela 23: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.....	82
Tabela 24: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e Floatan M3.....	83
Tabela 25: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de milho.....	83
Tabela 26: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.....	84

1 INTRODUÇÃO

O manganês é o quarto metal mais comercializado no mundo, muito aplicado na fabricação do aço, que consome de 80-90% da produção mundial. Também é empregado na indústria de tintas, na fabricação de pilhas secas e alcalinas, na produção de vidro, fertilizantes, além de aplicações médicas e de nutrição animal (Tramp, 2010).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de minério de manganês, em 2010 a produção nacional foi de 2,6 milhões de toneladas, sendo que cerca de 90% da produção destinou-se ao mercado externo, gerando um superávit de US\$352 milhões (IBRAM, 2011).

As reservas brasileiras (medidas + indicadas) chegaram a 587 milhões de toneladas de minério, das quais 87% encontram-se no Estado de Minas Gerais, com teor médio de 36,75% de manganês (Quaresma, 2009).

A Vale é a maior produtora de minério de manganês do Brasil, possuindo unidades nos Estados de Minas Gerais, Bahia, Mato Grosso do Sul e Pará. A capacidade de produção de minério de manganês da Vale é de 3,2 milhões de toneladas por ano.

Segundo Viana (2009), o minério de manganês da Unidade Morro da Mina está classificado em três tipologias, que são minério de primeira (M1), minério de segunda (M2) e minério de terceira (M3). Sendo que o M1 tem o maior teor de Mn (34,49%) e o menor teor de SiO₂ (15,17%), o M2 possui teores de Mn e de SiO₂ iguais a 32,31% e 21,70%, respectivamente, e o M3 tem teores de Mn e SiO₂ de 28,75% e de 33,21%, respectivamente. Os produtos comercializados são o minério granulado PGR (> 6,3 mm) e o *sinter feed* PSF (0,115 mm - 6,3mm).

A unidade Morro da Mina, situada em Conselheiro Lafaiete, MG, produz atualmente cerca de 200 mil toneladas anuais. Nesta unidade, a lavra é feita por bancadas a céu aberto, a relação estéril/minério é de 1:1, a recuperação metalúrgica da planta de beneficiamento é de 75% (Quaresma, 2009). O beneficiamento do minério de manganês de Morro da Mina consiste em fragmentação e classificação. A fração granulométrica menor do que 0,106 mm é encaminhada para um tanque de decantação.

A água recuperada do tanque é reaproveitada no processo e os finos são removidos e estocados como rejeitos (Lima et al., 2010). No entanto, em estudos prévios (Lima et al., 2010; Reis, 2005; Andrade, 2010), verificaram-se que os mesmos possuíam teores de manganês razoáveis e que poderia se pensar em recuperá-los, diminuindo desta forma os impactos ambientais provenientes da deposição dos mesmos nas bacias de rejeito, além de aumentar a vida útil da mina.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

As mineradoras vêm buscando soluções sustentáveis para suas atividades com intuito de diminuir o impacto ambiental e ao mesmo tempo aumentar a eficiência de seus processos de produção.

Há mais de cem anos, aproximadamente 25% do minério de manganês lavrado na Unidade Morro da Mina vêm sendo estocado na barragem de rejeitos (Quaresma, 2009). A reutilização desse material possibilitaria ganhos econômicos e ambientais, aumentando a produtividade e reduzindo a necessidade de criação de novas barragens.

A flotação é a mais versátil dentre as técnicas convencionais de concentração de minérios (concentração gravítica, magnética e eletrostática). A mesma possibilita a utilização de minérios de baixos teores, de granulometrias mais finas e de mineralogia complexa, como é o caso do minério sílico-carbonatado proveniente da usina de beneficiamento de Morro da Mina.

Em estudos de caracterização química, verificou-se que esses finos encontravam-se dentro das especificações de produtos comercializados pela Vale S.A.. Além de caracterização mineralógica, granulométrica e química, também foram efetuados ensaios de concentração gravítica (Reis, 2005) e estudos de flotação aniônica, verificando aumento dos teores de Mn de 28 para 33% nos concentrados *rougher*.

Pelo fato da maior proporção de silicatos de manganês no rejeito de Morro da Mina [Reis (2005); Viana (2009)], esse trabalho teve por objetivo estudar a possibilidade técnica de concentrar por flotação catiônica esse material.

Os objetivos específicos foram:

- I. Efetuar estudos fundamentais, que englobaram ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta, com minerais de manganês (rodonita e rodocrosita) e quartzo, presentes no minério, usando eteramina como coletor e diversos depressores.
- II. Efetuar ensaios de flotação em bancada com a amostra do minério com os sistemas de reagentes testados na microflotação, com finalidade de obter concentrados com os teores de Mn (30,1%), Fe (3,9%), SiO₂ (33,1%) e Al₂O₃

(11,6%), correspondentes ao produto minério granulado tipo 3, denominado M3GR (Viana, 2009).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Manganês: Aspectos Gerais

O manganês é encontrado na natureza combinado com outros elementos e distribuído em diversos ambientes geológicos sob a forma de dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (Sampaio et al., 2008).

Os minerais oxidados constituem as principais fontes comerciais do metal, destacando-se a pirolusita, a psilomelana e a manganita. A rodocrosita é um carbonato de manganês. A rodonita é um silicato de manganês com quantidades variáveis de ferro, cálcio, zinco e outros. Na Tabela 1 são relacionados os principais minerais de manganês, suas respectivas fórmulas e composições químicas.

Tabela 1: Principais minerais de manganês, suas fórmulas e composições químicas.

Minerais	Fórmula química	Composição Química (%)				
		Mn	MnO	MnO ₂	CO ₂	H ₂ O
Braunita	2Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	66,6	44,8	55,2	-	-
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆	59,8	-	-	-	-
Hausmannita	Mn ₃ O ₄	72	62,0	32	-	-
Jacobsita	MnFe ₂ O ₄	24	-	-	-	-
Manganita	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62,5	40,4	49,4	-	10,2
Nsutita	MnO ₂ -γ	-	-	-	-	-
Psilomelana	mMnO.MnO ₂ .nH ₂ O	45-60	-	-	-	-
Pirolusita	MnO ₂ -β	62-63	-	-	-	-
Rodocrosita	MnCO ₃	47,8	61,7	-	38,3	-
Rodonita	(Mn,Ca,Fe,Zn)SiO ₃	47,8	-	-	-	-
Todorokita	(Na,Ca,KMn ²⁺)(Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺ ,Mg).3H ₂ O	-	-	-	-	-

Fonte: Sampaio et al., 2008.

Geralmente, o processamento de minérios de manganês consiste em britagem, para uma redução de tamanho até 80 mm, seguida do estágio de atrição em troméis cegos ou em lavadores de cascalho, para desagregar a fração argilosa do minério. Então, o minério de manganês passa por separação granulométrica realizada em peneiras

rotativas ou vibratórias. A fração grossa, acima de 6 mm, constitui o granulado (*lump ore*), preferido para fins metalúrgicos. O material de 6 a 1 mm pode ser aproveitado como concentrado (*sinter feed*). A fração abaixo de 1 mm é confinada em bacias de rejeito, podendo ser concentrados por métodos gravíticos ou por flotação (Sampaio et al., 2008).

Os produtos de manganês são classificados em três tipos principais: minério metalúrgico, minério eletrolítico e minério químico. O minério tipo metalúrgico contém entre 38 e 55% de Mn e a razão Mn/Fe deve ser em torno de 7,5/1. As especificações do minério metalúrgico estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Especificações para minério de manganês tipo metalúrgico.

elemento/composto	teor (%)	elemento/composto	teor (%)
Mn	48 (mín.)	As	0,18 (máx.)
Fe	6 (máx.)	P	0,19 (máx.)
Al ₂ O ₃	7 (máx.)	Cu + Pb + Zn	0,30 (máx.)
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	11 (máx.)		

Fonte: Sampaio et al. (2008).

As especificações de concentrados de manganês para uso eletrolítico devem ter alto teor de MnO₂ (70 e 85%), como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 Especificações para minério de manganês tipo eletrolítico.

Produtos de manganês usados na fabricação de baterias.			
elemento/composto	teor (%)	elemento/composto	teor (%)
MnO ₂	75-85	Fe	0,2-0,3
Mn	48-58	SiO ₂	0,5-5,0
H ₂ O	3-5	Impurezas metálicas	0,1-0,2

Fonte: Sampaio et al. (2008).

Os teores do minério de manganês para indústria química devem ter no mínimo 85% de MnO₂, e no máximo 3% de Fe, SiO₂ e Al₂O₃ respectivamente (Abreu, 1973).

3.2 Minério de Manganês Sílico-Carbonatado da Mineração Morro da Mina

O minério da Unidade Morro da Mina é constituído de silicatos de manganês, carbonatos de manganês e minerais de ganga, com proporções em peso de 60, 25 e 15% respectivamente (Viana, 2009). A fração útil é constituída de rodocrosita, rodonita, tefroíta, alabandita e espessartita. A ganga é constituída de grafita, anfibólio, micas e sulfetos. O minério é classificado em três tipologias, de acordo a participação em peso de rodocrosita, que tende a se concentrar juntamente com a tefroíta nas frações mais grossas (granulado e no *sinter feed*). A espessartita e os minerais de ganga tendem a se concentrar na fração fina (*pellet feed*), abaixo de 0,15mm.

A partir de análises químicas e mineralógicas do minério de Morro da Mina, obtiveram-se as seguintes correlações:

- O aumento de PPC com o aumento da proporção de rodocrosita;
- Maior teor de Al_2O_3 nas fases com maior participação em peso da espessartita;
- Aumento do teor de SiO_2 com o aumento da participação em peso de silicatos de manganês;
- Redução do teor de SiO_2 com o aumento da participação em peso de rodocrosita.

Reis (2005), em estudos de caracterização tecnológica de um rejeito do minério de manganês sílico-carbonatado de Morro da Mina, determinou as propriedades físicas (densidade, superfície específica, porosidade e distribuição granulométrica), e identificação dos principais constituintes mineralógicos por difratometria de raios X (método do pó total) e composição química. Posteriormente, Lima et al. (2010), através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com sistema de análise dispersiva de raios X (MEV/EDS), e difratometria de raios X por faixa granulométrica complementaram a identificação mineralógica efetuada por Reis (2005). Na Tabela 4 estão apresentadas de forma resumida as características físicas e químicas e na Tabela 5 a composição mineralógica da amostra do rejeito da Unidade Morro da Mina, a mesma que foi estudada nesse trabalho.

Tabela 4: Características físicas e químicas do rejeito de Morro da Mina.

Propriedades Físicas		Composição Química (Amostra Global)	
		Composto	Teor
Densidade	3 g/cm ³	S	0,36%
		BaO	0,10%
Superfície Específica	3,96 m ² /g	CaO	2,63%
		Fe	3,67%
Volume total dos poros	7,807 cm ³ /g	K ₂ O	0,35%
		Mn	28,30%
Tamanho máximo dos poros	1374,1 Å	NiO	0,08%
		P	0,08%
Diâmetro médio dos poros	7,886 Å	TiO ₂	0,39%
		Al ₂ O ₃	9,30%
Volume dos microporos	1,699 cm ³ /g	MgO	3,80%
		Na ₂ O	0,22%
Área dos microporos	4,725 m ² /g	SiO ₂	28,10%
		P.P.C	13,84%

Fonte: Reis (2005).

Como pode ser observado pela Tabela 4, os teores da amostra global de Mn, Fe e SiO₂, foram 28,3%; 3,67% e 28,10 %, respectivamente. Segundo Reis (2005), este material está dentro das especificações químicas de um dos produtos comercializados pela empresa.

Pela Tabela 5, verifica-se que o material possui mineralogia bastante complexa e que os principais minerais de manganês presentes na amostra são silicatos de manganês (espessartita, tefroíta e rodonita) e o carbonato de manganês (rodocrosita).

Tabela 5 Composição mineralógica do rejeito do minério sílico-carbonatado do Morro da Mina.

Minerais	Fórmula Química	Proporção (%)
Espessartita	$Mn_3Al_2(SiO_4)$	20
Tefroíta	$Mn_2(SiO_4)$	15
Rodonita	$(Mn,Fe,Mg,Ca)_5(SiO_3)_5$	5
Dolomita	$(Ca,Mg)(CO_3)_2$	29
Magnesita	$MgCO_3$	
Huntita	$CaMg_3(CO_3)_4$	
Rodocrosita	$MnCO_3$	
Muscovita	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	6
Biotita/Flogopita	$K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$	
Feldspato	$KAlSi_3O_8$	5
Quartzo	SiO_2	4
Magnetita	Fe_3O_4	16
Rutilo	TiO_2	
Ilmenita	$FeTiO_3$	
Pirita	FeS_2	
Esfalerita	$(Zn,Fe)S$	
Pentlandita	$(Fe,Ni)S_8$	
Monazita	$(Ce,La)PO_4(H_2O)$	
Zircão	$ZrSiO_4$	

Fonte: Lima et al. (2010).

3.3 Flotação Mineral

A flotação é a técnica mais importante e versátil de processamento mineral (Wills, 2006). Seus usos e aplicações são continuamente expandidos por permitirem o tratamento de minérios em larga escala a um custo relativamente baixo. Esse processo baseia-se principalmente nas diferenças das características físico-químicas de superfície, sendo que a seletividade na separação das espécies minerais está relacionada aos diferentes graus de hidrofobicidade das mesmas. As diferenças físico-químicas das superfícies minerais constituem a primeira condição básica para que ocorra a concentração por flotação.

A segunda condição está relacionada à granulometria de liberação do mineral, ou seja, o maior tamanho em que o grão mineral de interesse encontra-se individualizado. Muitas vezes a granulometria de liberação é considerada como tamanho máximo na alimentação da usina, e o tamanho mínimo está relacionado ao conceito de lamas, que inclui os ultrafinos $[-10 \mu\text{m}, + 1 \mu\text{m}]$ e os colóides $[<1 \mu\text{m}]$. A presença de lamas é prejudicial para o processo de flotação, quando é constituída de minerais de ganga, recobre a superfície dos minerais de interesse (*slimes coating*) inibindo a ação dos reagentes; quando é constituída pelo próprio mineral-minério, aumenta consideravelmente o consumo de reagentes, reduzindo a seletividade e aumentando os custos (Peres et al., 2007).

A terceira condição básica relaciona-se com separabilidade dinâmica, ou seja, a existência de máquinas capazes de manter as partículas dispersas na polpa e de possibilitar sua aeração. No entanto, a aeração da polpa e a hidrofobicidade das partículas não são suficientes para que ocorra concentração por flotação, faz-se necessário a existência de reagentes capazes de formar uma espuma estável, de reduzir a tensão superficial na interface líquido/ar e de atuar na cinética da interação partícula-bolha .

Nos sistemas de flotação coexistem três fases distintas da matéria: sólida, líquida e gasosa. A região de transição compreendida entre duas fases é denominada interface (sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás). As principais ligações químicas que envolvem o sistema de flotação ocorrem na região interfacial, no entanto, ainda não é possível observá-las *in situ* devido à sua pequena espessura (na ordem de 10^{-9} metros). Desta forma, os estudos fundamentais do processo de flotação estão relacionados a modelos empíricos, baseados em medidas experimentais de três grandezas: adsorção, tensão superficial e potencial zeta (Peres et al., 2007).

A adsorção significa concentração de moléculas na interface sólido/líquido, podendo ser quantificada em termos de massa/área (g/cm^2 , mol/cm^2) ou por meio de isotermas de adsorção. A tensão superficial também é uma grandeza interfacial (líquido – gás) mensurável nos sistemas de flotação, sendo definida, do ponto de vista físico, pelo trabalho necessário para gerar um aumento unitário de área, e do ponto de vista químico, como empecilho à formação de uma ligação química. Os surfactantes atuam

na redução da tensão superficial, permitindo a formação de uma espuma estável e favorecendo a cinética de interação partícula bolha.

O potencial zeta é a terceira grandeza interfacial mensurável, estudada a partir do modelo da dupla camada elétrica – DCE, representada na Figura 1.

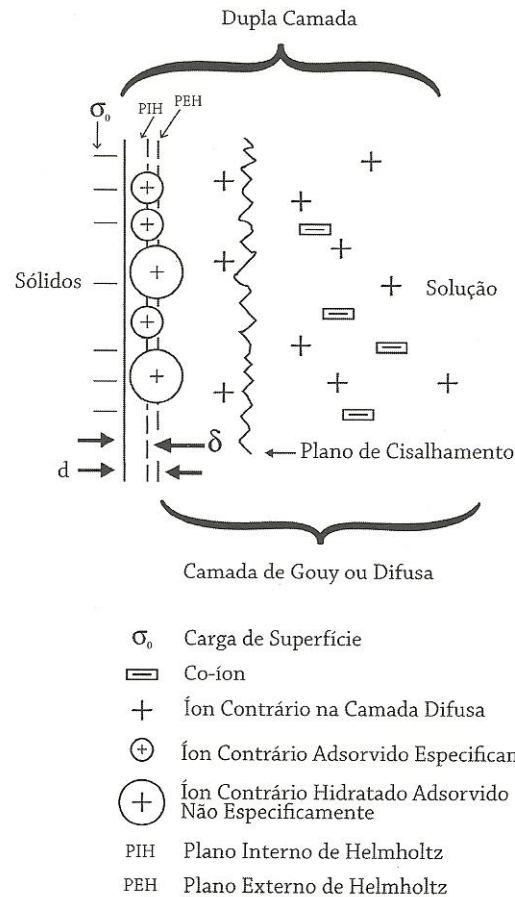


Figura 1: Modelo esquemático da dupla camada elétrica. Peres et al. (2007).

Os sólidos suspensos numa polpa atraem íons de carga contrária, alguns destes íons estão adsorvidos na superfície dos sólidos, outros estão difusos na água. A carga de superfície, os íons adsorvidos (camada de Stern) e a camada difusa (camada de Gouy) constituem a dupla camada elétrica.

Quando as partículas suspensas numa polpa se deslocam em relação ao fluido, surge um plano onde a dupla camada elétrica se parte, denominado plano de cisalhamento, que proporciona o aparecimento de um potencial eletrocinético, o

potencial zeta, que pode ser medido através de fenômenos eletrocinéticos (Fuerstenau e Pradip, 2005).

A carga superficial dos sólidos varia de acordo com a composição química dos mesmos, podendo ser identificada através da concentração de determinados íons presentes na solução, denominados íons determinadores de potencial (IDP). O ponto de carga zero (PCZ) é aquele em que o logaritmo negativo da atividade dos IDP na superfície do sólido é igual a zero, ou seja, o potencial eletrocinético na superfície do sólido é igual a zero. Definem-se ponto isoelétrico (PIE) quando o logaritmo negativo da atividade dos IDP na região do plano de cisalhamento é nulo, que corresponde ao valor de pH onde o potencial zeta é zero, quando os IDP forem H^+ e OH^- . As propriedades elétricas das interfaces estão relacionadas com os mecanismos de adsorção quando à especificidade dos mesmos [Parks (1975) *apud* Peres et al.(2007)]. A Figura 2 relaciona de forma esquemática a dupla camada elétrica e seu respectivo potencial elétrico quanto ao tipo de adsorção.

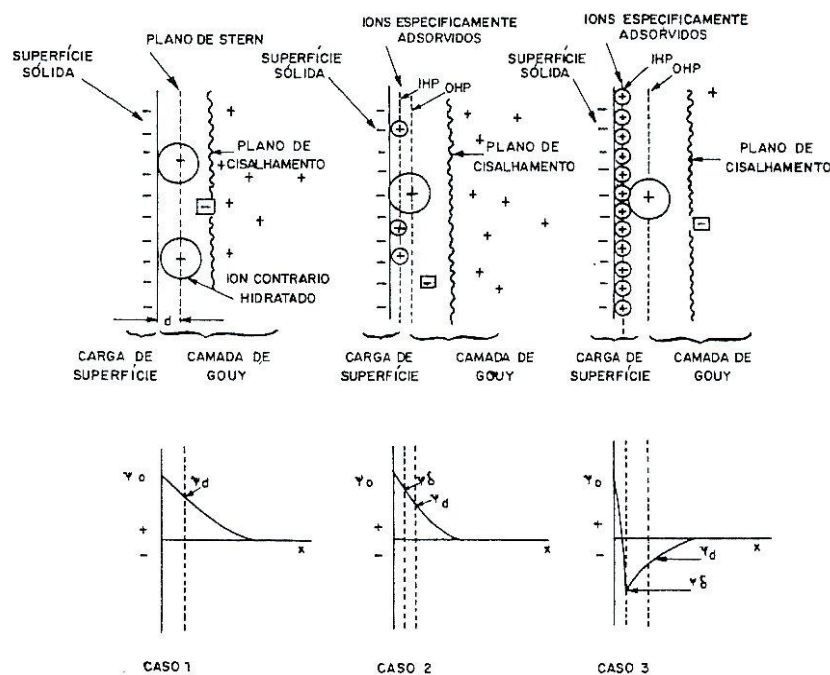


Figura 2: Modelo esquemático da dupla camada elétrica. Parks (1975) *apud* Peres et al.(2007).

No caso 1 da Figura 2 mostra o modelo da DCE e os íons que estão na superfície do mineral. No caso 2 existem três zonas de carga (zona superficial, zona específica e camada de Gouy), que caracterizam a existência de adsorção específica. No caso 3

observa-se uma adsorção específica super equivalente, onde há reversão da carga original dos íons adsorvidos.

Os reagentes de flotação são classificados como coletores, espumantes e modificadores [Wills e Munn (2006); Peres et al.(2007)].

A maioria dos minerais são naturalmente hidrofílicos, desta forma, os coletores são os reagentes mais importantes na flotação, pois tem a capacidade de se adsorver seletivamente na superfície dos minerais, tornando-a hidrofóbica. Os espumantes são adicionados, quando necessário, a fim de manter a espuma estável, reduzindo a tensão interfacial líquido/gás [Fuerstenau et al. (1985); Wills e Munn (2006); Bulatovic (2007); Peres et al. (2007)]. Os reagentes reguladores ou modificadores são usados para controlar o processo de flotação, podendo ser ativadores ou depressores e ainda moduladores de pH.

A adsorção é um fenômeno espontâneo e exotérmico, além de ser caracterizada quanto à especificidade, também pode distinguir-se com base na natureza da interação: adsorção física ou adsorção química.

A adsorção física possui baixa seletividade entre o adsorvente e o adsorvato, é resultante de ligações de van der Waals e de forças coulômbicas (Peres et al., 2007). As ligações de van der Waals permitem a formação de multicamadas, conseqüentemente a formação de hemimicelas, que são as interações moleculares entre os radicais de hidrocarbonetos (Peres et al., 1980).

A adsorção química é caracterizada pela existência de ligações iônicas, covalentes e/ou de hidrogênio, onde há compartilhamento ou transferência de elétrons, formando monocamadas e proporcionando a precipitação de compostos insolúveis em água, segundo a teoria da solubilidade de Taggart.

A variação da energia livre total envolvida na adsorção ($\Delta G_{ads.}$) corresponde à soma da variação das energias livres de ligações eletrostáticas (ΔG_e), covalentes (ΔG_c), de van der Walls (ΔG_{vW}), de hidrogênio (ΔG_h), conforme a equação (01):

$$\Delta G_{ads.} = \Delta G_e + \Delta G_c + \Delta G_{vW} + \Delta G_h \quad (01)$$

Adsorção relativa somente ao ΔG_e é “não específica” e este mecanismo é o principal responsável pela adsorção de íons coletores na flotação de não-sulfetos, conhecida como teoria da formação de hemimicelas [Gaudin (1974) *apud* Peres et al., (1980)].

Os coletores são substâncias orgânicas surfactantes, que apresentam um caráter anfipático, do tipo R-Z, sendo R o radical de hidrocarbonetos (não polar) e Z um grupo polar. O radical R pode ser classificado quanto ao tipo de cadeia (linear, ramificada ou cíclica) e quanto ao número de grupos polares (monopolares ou multipolares).

A Figura 3 mostra a classificação dos coletores quanto ao comportamento em solução aquosa.

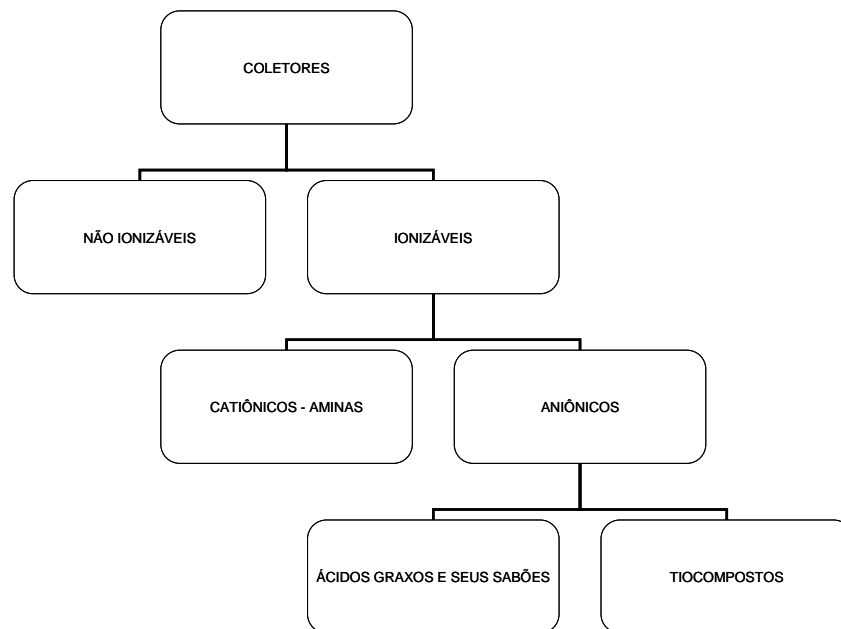


Figura 3 Classificação dos coletores na flotação – modificado. Glembotskii et al.(1972) *apud* Wills e Munn (2006).

A flotação de óxidos e silicatos com coletores catiônicos é possível no pH acima do ponto isoelétrico (PIE) dos mesmos, que é interpretado como uma indicação da formação hemimicelas. O aumento da concentração do coletor passa a contribuir negativamente para a adsorção, ao atingir a concentração micelar crítica (CMC), a adsorção torna-se constante.

Na flotação de minerais levemente solúveis, várias forças estão envolvidas na adsorção do coletor, entre elas destacam-se as ligações covalentes, as interações

eletrostáticas, as ligações de hidrogênio, a troca de íons na rede cristalina ou na dupla camada elétrica e as associações das cadeias hidrocarbônicas.

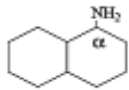
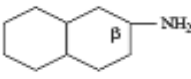
Nas Tabelas 6 e 7 estão apresentados os principais coletores catiônicos e aniônicos, respectivamente com suas fórmulas químicas estruturais.

Tabela 6: Coletores aniônicos e suas respectivas fórmulas estruturais

Designação	Fórmula Estrutural
Ácidos carboxílicos / Alquil carboxilatos	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H}^+ / \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil sulfato	$\text{R}-\text{O}-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O}^- \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil sulfonato	$\text{R}-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O}^- \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Dialquil fosfatos	$\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H}^+ / \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil hidroxamatos	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{O}^- \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$

Fonte: Monte e Peres (2004)

Tabela 7: Coletores catiônicos suas respectivas fórmulas estruturais.

n-amilamina	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$
n-dodecilamina	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$
n-dianilamina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$
n-trianilamina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$
Cloridrato de anilamina	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)^+ \text{Cl}^-$
Cloreto de tetrametilamônio	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ \text{Cl}^-$
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
p-toluidina	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
Benzilamina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$
Difenilamina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$
α -naftilamina	
β -naftilamina	

Fonte: Bulatovic (2007).

As aminas são coletores catiônicos amplamente utilizados na flotação mineral, classificadas quando ao número de radicais de hidrocarbonetos como primárias, secundárias, terciárias e quaternárias. São bases fracas e sua ionização é fortemente dependente do pH da solução.

As aminas comerciais são parcialmente neutralizadas com ácido acético ou ácido clorídrico, em que o grau de neutralização corresponde à razão de espécies iônicas (RNH_3^+) por espécies moleculares (RNH_2) (Lima, 1997). A eteramina Flotigam EDA-C possui grau de neutralização de 50%, um radical de hidrocarbonetos de cadeia média ramificada, sendo utilizada na flotação de minérios hematíticos [Clariant S/A *apud* Alcântara (2010)].

A solubilidade da amina é maior quando há predominância da espécie iônica (RNH_3^+) em relação à espécie molecular (RNH_2). Na Figura 4 está apresentado o diagrama de distribuição de espécies em função do pH da dodecilamina para a concentração de 1×10^{-4} M.

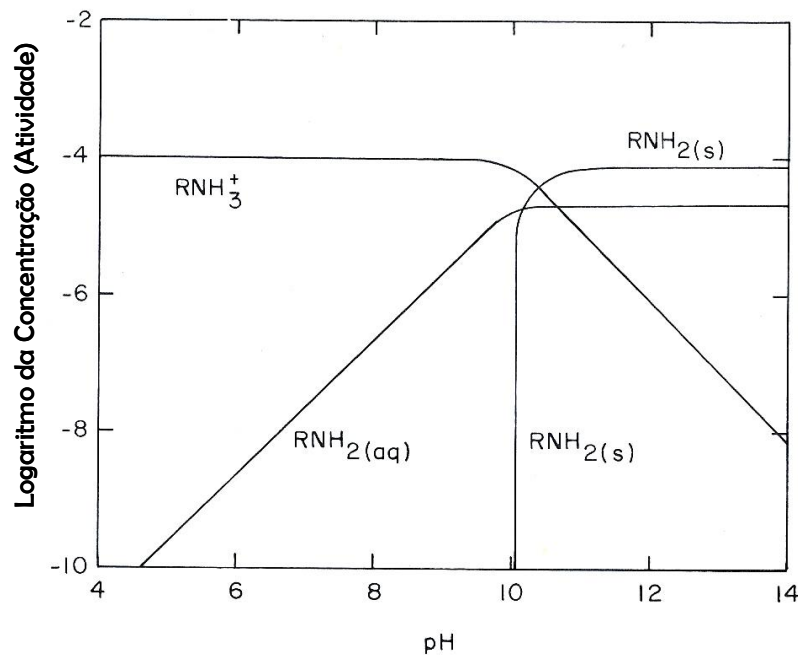


Figura 4: Diagrama da concentração logarítmica da dodecilamina com concentração de 1×10^{-4} M. Fuerstenau et al.(1985).

Como pode ser observado, para os valores de pH da região ácida até pH aproximadamente neutro, a espécie predominante é o cátion RNH_3^+ . A partir do valor de pH 10 começa a aparecer as espécies ionomoleculares na solução ($\text{RNH}_3^+ - \text{RNH}_2$),

onde os íons RNH_3^+ tem função de coletor catiônico e fase molecular RNH_2 tem função de espumante em valores de pH entre 10 e 11. Porém, com o aumento dos valores pH a concentração dos cátions RNH_3^+ diminui gradativamente e a concentração das moléculas RNH_2 aumenta, reduzindo a solubilidade da amina e consequentemente impedindo a adsorção desse coletor na superfície dos minerais (Fuerstenau et al., 1985).

A ionização da dodecilamina em solução aquosa é por protonação (Monte e Peres, 2004). As condições de equilíbrio para as espécies predominantes em solução, a 25°C, são dadas pelas equações (2), (3) e (4):



Em soluções saturadas:



Para que haja adsorção de coletores catiônicos de acordo com o conceito das hemimicelas de adsorção (Fuerstenau et al., 1985), a carga superficial do substrato deve ser negativa, de modo que a concentração hemimicelar crítica seja atingida antes da CMC. A Figura 5 sugere o mecanismo de adsorção de aminas na superfície de um mineral.

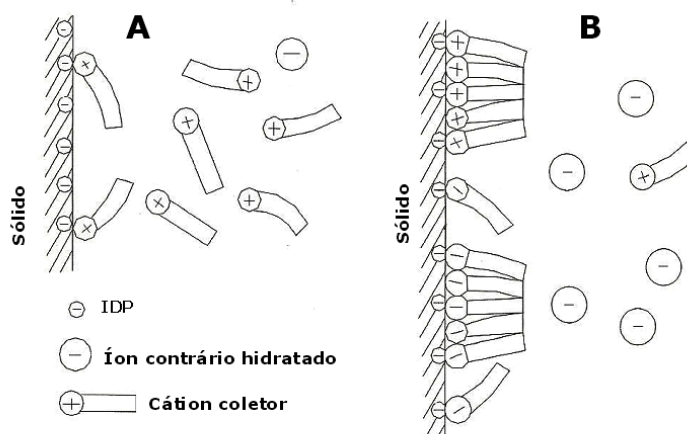


Figura 5: Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos na superfície de um mineral, adaptado de Smith e Akhtar (1976).

Na Figura 5 (A) ocorre atração eletrostática entre a cabeça catiônica do coletor e a superfície aniônica do mineral. Na Figura 5 (B) há a formação de hemimicelas, por ligações laterais de van der Waals entre os radicais do coletor.

Os mecanismos de ação dos modificadores na flotação de não-sulfetos estão ligados à natureza destes compostos e ao tipo de ligação (química ou física) entre o coletor e a superfície mineral. Além dos íons reguladores de pH, outros íons metálicos podem ser empregados como reagentes modificadores.

Nos sistemas de flotação há uma região de pH em que os coletores e depressores apresentam melhor desempenho. Os íons H^+ e OH^- interferem na oxidação dos minerais, na solubilidade dos minerais, na adsorção dos reagentes e definem o pH. Frequentemente reagem com íons dissolvidos dos minerais, formando complexos. O excesso de íon OH^- reduz a seletividade da flotação catiônica e pode ter efeito depressor (Bulatovic, 2007).

Os depressores utilizados na flotação podem ser inorgânicos (silicato de sódio, fluorsilicato de sódio, hexametáfosfato, etc.) ou orgânicos (amido, tanino, quebracho, etc.) que geralmente são polímeros de alto peso molecular [Leja (2004); Wills e Munn (2006)].

O silicato de sódio [$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$] é um reagente amplamente utilizado como depressor, ativador ou dispersante na flotação de minerais não sulfetados. Como depressor, pode reagir com cálcio formando silicatos de cálcio quase insolúveis ou podem interagir com coletores, bloqueando sua adsorção na superfície dos minerais. O mecanismo de adsorção do silicato de sódio como depressor não é bem conhecido, existindo suposições que seja física. Como ativador, o silicato de sódio promove a melhoria da qualidade da espuma, a peptização de limos e a adsorção seletiva de alguns íons que antes impediam a ação dos coletores (Butalovic, 2007).

Os fluoretos, incluindo o fluorsilicato de sódio [Na_2SiF_6], têm um forte efeito depressor sobre silicatos no pH ácido. Como ativador, podem reagir com alumina, por exemplo, e formar complexos que permitem adsorção de coletor catiônico.

O Floatan-M3 [$C_{13}O_7H_{15}$] $_n$ é um reagente orgânico de alto peso molecular, conhecido como quebracho. No processamento mineral pode atuar como depressor de carbonatos e sulfetos, como dispersante de argila ou como floculante [Pearse (2005) *apud* Albuquerque (2010)].

O amido é um polímero de alto peso molecular de origem vegetal (milho, mandioca, batata, trigo, arroz, etc.), formado pela condensação de moléculas de glicose geradas no processo de fotossíntese, tendo como fórmula aproximada: $[C_6H_{10}O_5]_n$, onde n é o número de unidades α -glicose. Os amidos modificados (gelatinizados com solução de NaOH) são utilizados como depressores de óxidos de ferro e da apatita, usando coletores catiônicos (aminas). Também atuam como depressores de carbonatos, na flotação direta de rochas fosfáticas, com coletores ácidos graxos (Monte e Peres, 2004).

Os cátions metálicos em solução aquosa formam hidróxidos complexos que são quimisorvidos na superfície dos silicatos. A Figura 6 mostra o efeito da concentração de um cátion metálico divalente no potencial zeta do quartzo (Fuerstenau et al., 1985).

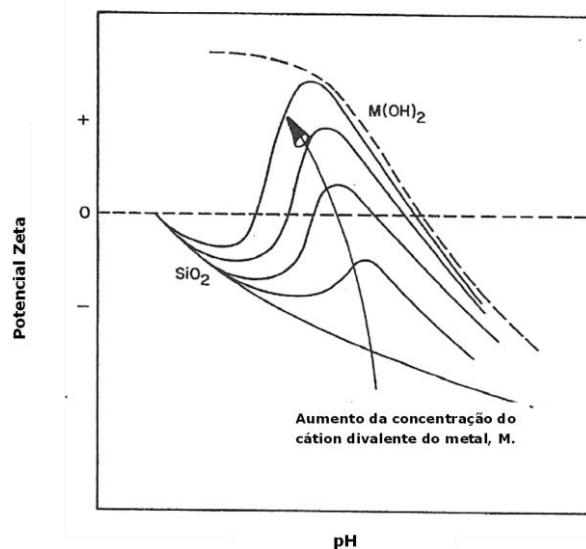


Figura 6: Potencial zeta do quartzo em função do pH e da concentração do íon divalente. Fuerstenau et al.(1985).

O aumento da concentração dos cátions metálicos favorece a precipitação de hidróxidos que se adsorvem quimicamente na superfície do quartzo, revertendo seu potencial zeta.

A Figura 7 mostra que o potencial zeta da rodonita na ausência e na presença de sulfato de manganês, com concentração de 10^{-4} M.

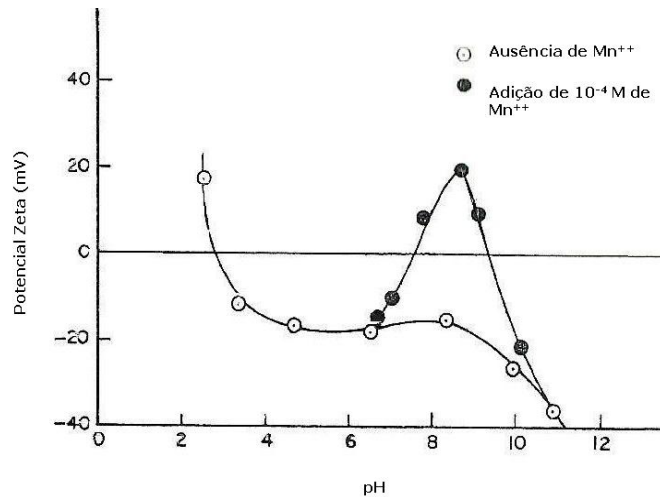


Figura 7: Potencial zeta da rodonita na ausência e na presença de sulfato de manganês, com concentração de 10^{-4} M. Fuerstenau e Rice (1968) *apud* Fuerstenau et al.(1985).

A presença dos íons Mn^{++} modificou a curva de potencial zeta da rodonita no pH alcalino, revertendo o sinal mais intensamente entre os valores de pH 8 – 9, onde foi máxima a presença dos cátions $MnOH^+$, como mostra o diagrama da Figura 8. A literatura mostrou que o pH onde é máxima a concentração dos cátions $MnOH^+$ coincide com a máxima flotação da rodonita com coletor aniônico octil hidroxamato e do quartzo com sulfonato, ambos com concentração de 10^{-4} M [Butler (1964) *apud* Fuerstenau et al. (1985)].

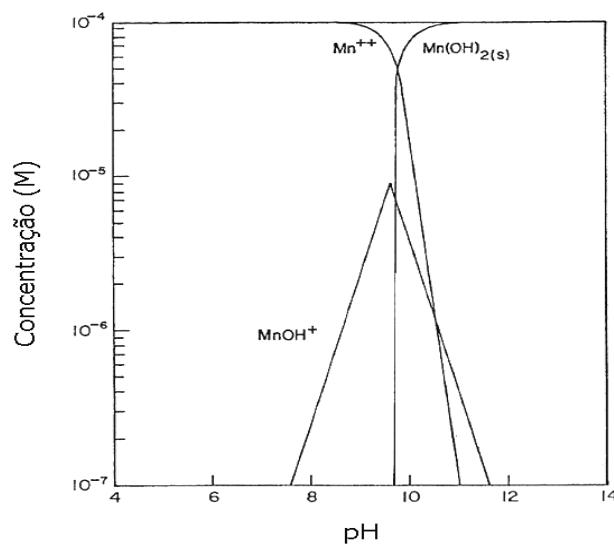


Figura 8: Diagrama da concentração logarítmica do cátion Mn^{++} com concentração de 10^{-4} M. Butler (1964) *apud* Fuerstenau et al.(1985).

Observa-se na Figura 8 que a partir do pH 7,5 o Mn^{++} formou complexos, chegando a uma concentração máxima desses íons no pH (9 - 10); a partir do qual iniciou-se a precipitação do $MnOH_{2(s)}$, sendo que no pH 12 esse hidróxido insolúvel passou a ser a única espécie presente na solução. A Figura 9 mostra o diagrama da concentração do cátion Mg^{++} .

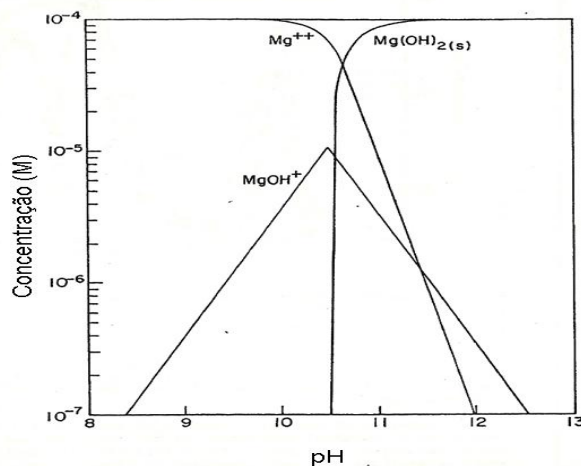


Figura 9: Diagrama da concentração logarítmica do cátion Mg^{++} com concentração de 10^{-4} M. Butler (1964) *apud* Fuerstenau et al. (1985).

A máxima concentração da espécie $MgOH^+$ ocorre no pH $\sim 10,5$, a partir do qual inicia a precipitação do hidróxido de magnésio (Figura 9). O diagrama de concentração dos cátions Ca^{++} (Figura 10) mostra que no pH 10 coexistem as espécies Ca^{++} e $CaOH^+$, e a máxima concentração da espécie coloidal $CaOH_{2(s)}$ ocorre no pH 13.

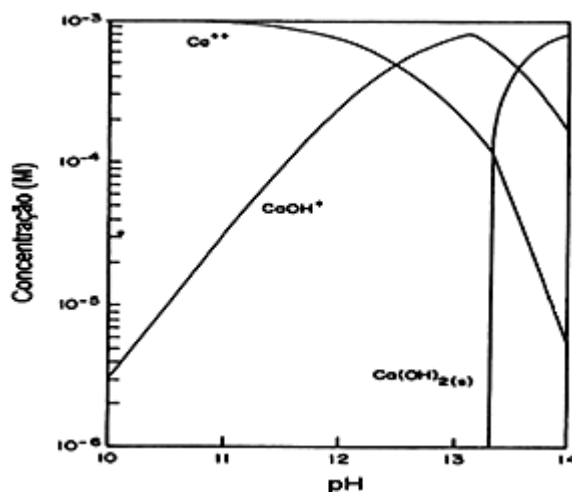


Figura 10: Diagrama da concentração logarítmica do cátion Ca^{++} com concentração de 10^{-3} M. Butler (1964) *apud* Fuerstenau et al. (1985).

A presença de cátions metálicos na polpa de flotação reduz a adsorção dos cátions RNH_3^+ da dodecilamina na superfície dos silicatos e causam efeito depressor nesses minerais [Butler (1964) *apud* Fuerstenau et al. (1985)].

3.4 Flotação de Minerais de Manganês

Na literatura, existem alguns estudos fundamentais de flotação aniônica e catiônica de minerais de manganês, englobando ensaios de microflotação, determinação de potencial zeta dos minerais condicionados na ausência e presença de reagentes, além de estudos de adsorção, utilizando espectroscopia infravermelha.

Abeidu (1973) estudou a influência dos cátions Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} na ativação dos minerais de manganês pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e rodocrosita (MnCO_3), na flotação com oleato de sódio, usando tubo de Hallimond. Foram determinadas as curvas de potencial zeta dos mesmos na ausência e na presença dos cátions. Os pontos isoelétricos da pirolusita, manganita e rodocrosita foram obtidos no pH 3,8; 3,9 e 4,8; respectivamente. As principais conclusões desse estudo foram:

- O Cu^{2+} e o Mn^{2+} se hidrolisam em valores de pH acima dos pontos isoelétricos dos minerais de manganês, podendo agir como ativadores da pirolusita e da manganita no pH 7 - 8 (neutro a levemente alcalino).
- O Fe^{3+} não age como ativador desses minerais na flotação aniônica com ácido oléico, pois se ioniza no pH 2,2 e é precipitado no pH 3,7. O Fe^{3+} atua como depressor, devido à adsorção de ácido oléico nas superfícies dos colóides precipitados, carregados positivamente.

Acevedo (1977) realizou estudos de microflotação dos minerais rodocrosita, rodonita e óxidos de manganês, usando oleato de sódio como coletor, na concentração de 5×10^{-5} M. Observou-se alta flotabilidade da rodonita nos valores de pH igual a 3 e 10. No caso da rodocrosita a flotabilidade foi alta em todos os valores de pH, efeito de alta dosagem do coletor para a flotação desse mineral. Nos estudos de flotabilidade da rodocrosita com oleato de sódio, realizados por Lima et al. (2008), verificaram-se que a flotabilidade máxima deste mineral ocorreu no pH 11.

Andrade (1978) fez um estudo de concentração do gondito, um minério de manganês constituído principalmente de espessartita ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$), quartzo (SiO_2) e óxidos de manganês. Foram feitos estudos de potencial zeta, ensaios de microflotação

em tubo de Hallimond e flotação catiônica em bancada. As principais conclusões desses estudos foram:

- O PIE do quartzo, da espessartita e da pirolusita ocorreram nos valores de pH 2,6; 3,0; e 4,7; respectivamente. Os valores de potencial zeta dos minerais condicionados em solução contendo íons provenientes da dissolução dos minerais presentes na amostra de gondito tornaram-se mais negativos para os três minerais, e os novos valores do PIE ocorreram no pH 2,3; 2,0 e 4,0; respectivamente.
- A flotabilidade do quartzo e da espessartita foram de 96 e 81%, respectivamente, no pH 9, usando a dodecilamina como coletor. Quando esses minerais foram condicionados em soluções contendo os íons do minério (gondito), a flotabilidade foi ainda maior.
- Através das curvas de potencial zeta dos minerais, os autores sugeriram que a adsorção da amina foi de caráter fortemente eletrostático, uma vez que a flotabilidade máxima dos mesmos ocorreu em valor de pH acima dos PIE dos minerais, resultado este posteriormente confirmado por Ciminelli (1980).
- Os testes de flotação da amostra de gondito em escala de bancada, realizados no pH 9 -10, utilizando amido cáustico como depressor (450g/t) e diversas aminas como coletor (600g/t) não apresentaram bons resultados. Por essa razão, foram feitos testes com diversos coletores catiônicos, apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados dos testes de flotação em bancada do gondito.

Teste	Modulador de pH	pH	Coletores	Dosagem de coletor	Recuperação Mn %	Recuperação Mn sol %	Teor Mn %	Teor Mn sol%	Teor SiO ₂ %	Teor Fe %
1	NaOH	9 - 10	Mistura de sais de amônio primário	600	68,11	70,41	36,1	30,44	15,98	5,01
2	HCl	3 - 4	Oleilamina primária Acetato de eteramônio primário Acetato de eterdiamônio primário	600	66,67	79,42	41,12	35,17	10,1	4,94
3	H ₂ SO ₄	3 - 4	Oleilamina primária Acetato de eteramônio primário Acetato de eterdiamônio primário	600	46,67	66,82	44,44	42,62	5,28	5,23
4	HF	3 - 4	Oleilamina primária Acetato de eteramônio primário Acetato de eterdiamônio primário	600	37,44	54,55	44,4	42,37	6,04	4,89
5	H ₃ PO ₄	3 - 4	Oleilamina primária Acetato de eteramônio primário Acetato de eterdiamônio primário	600	60,05	78,34	32,69	38,5	11,46	4,44
6	HF	3 - 4	Oleilamina primária Acetato de eteramônio primário Acetato de eterdiamônio primário	600	49,88	78,26	46,62	46,11	2,54	5,56
7	HF	3 - 4	Óleo Diesel Mistura de sais de amônio primário	400	46,9	66,81	45,38	42,45	6,74	5,9

Fonte: Andrade (1978).

Como pode ser observado na Tabela 8, os melhores resultados obtidos foram de 46,62% de Mn e de 2,54% SiO₂ no concentrado, quando utilizou-se HF como

modulador de pH e como coletores uma mistura de oleilamina primária, acetato de eteramônio primário e acetato de eterdiamônio primário (600g/t), no entanto a recuperação metalúrgica foi de 49,88% (Andrade, 1978).

Ciminelli (1980) através de medidas de potencial zeta e ensaios de microflotação de minerais do gondito (quartzo, espessartita e óxidos de manganês) concluiu que a dodecilamina mostrou-se mais seletiva para a recuperação do quartzo e da espessartita no intervalo de pH entre 3,0 e 6,5. A oleilamina melhorou a flotabilidade de todos os minerais estudados no pH maior do que o ponto isoelétrico (PIE) desses minerais. No entanto, foi seletiva para os silicatos numa estreita faixa de pH. Os íons fluoreto pareciam agir como depressores para o quartzo e a espessartita.

Na Figura 11, estão apresentadas curvas de recuperação de MnO_2 em função do pH e da concentração de coletores (oleato de sódio, cloreto de dodecilamônio, miristato de sódio, dodecilsulfonato e octil hidroxamato de potássio) para concentração de 10^{-4} M (Fuerstenau e Shibata, 1999).

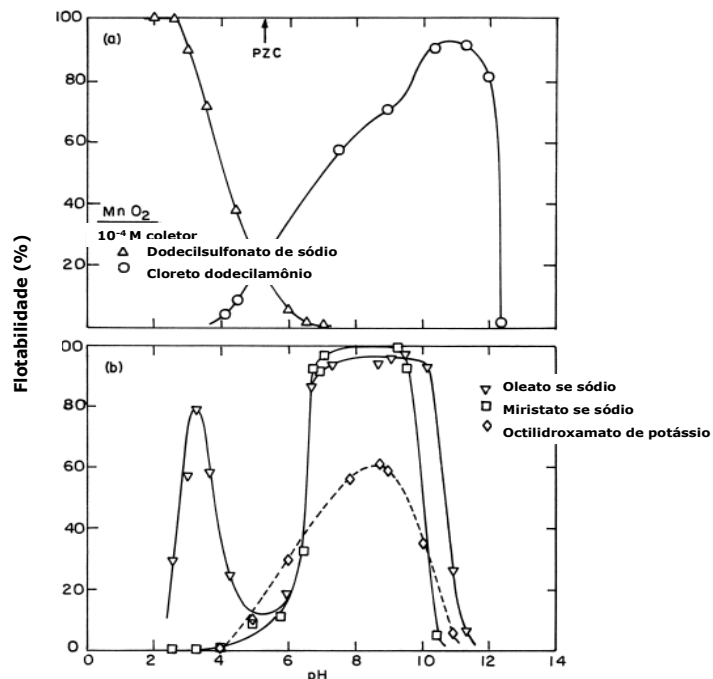


Figura 11: Flotabilidade do dióxido de manganês em função do pH utilizando em (a) dodecilsulfonato de sódio e cloreto dodecilamônio, em (b) oleato de sódio, miristato de sódio e octilhidroxamato de potássio. Adaptado de Fuerstenau e Shibata (1999).

Na Figura 11 (a), o dióxido de manganês respondeu à flotação com dodecilsulfonato de sódio como coletor em pH abaixo do PIE do óxido de manganês (pH 5,3) e com cloreto de dodecilamônio no pH acima do PIE. Isto sugere que estes coletores adsorvem fisicamente por interação eletrostática com a superfície mineral. No caso do cloreto dodecilamônio, a máxima flotabilidade ocorreu entre os valores de pH 10 a 11. A Figura 11 (b) mostrou que a flotabilidade de dióxido de manganês com oleato de sódio apresentou dois picos, um no pH 3 e outro nos valores de pH 7 a 10. A resposta de flotação de MnO_2 com miristato de sódio e octilhidroxamato de potássio ocorreu nos valores de pH 7 a 10. Na Figura 12 estão apresentadas as curvas de flotabilidade do MnO_2 em função da dosagem de oleato de sódio e do pH.

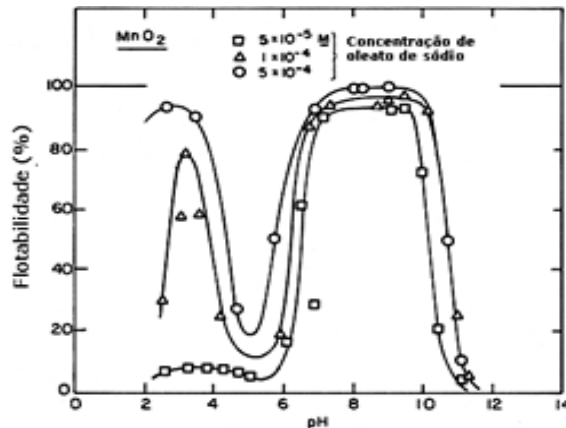


Figura 12: Flotabilidade do MnO_2 com oleato de sódio em diferentes concentrações. Fuerstenau e Shibata (1999).

Observou-se que mesmo em baixas concentrações de coletor ($5 \times 10^{-5} M$), a recuperação do MnO_2 foi alta entre os valores de pH 6 a 10 e os pesquisadores sugeriram um mecanismo de quimissorção a partir da hidroxilação dos cátions na superfície do mineral quando o pH é alcalino. O aumento da concentração de oleato fez surgir um pico de flotabilidade no pH 3, onde carga superficial do mineral é positiva (o PIE MnO_2 ocorreu no pH 5,3), denotando atração eletrostática dos ânions do coletor pela superfície do mineral.

Foram feitos estudos de flotação aniônica do rejeito de minério de manganês sílico-carbonatado de Morro da Mina - Vale, utilizando óleo de soja e ácido oléico saponificados como coletores e metassilicato de sódio como depressor [Silva (2007); Lima et al.(2008)]. A recuperação metalúrgica obtida foi de 63% de Mn, tanto para o

oleato de sódio quanto para o sabão de óleo de soja. O teor máximo de Mn no concentrado foi de 32%, obtido com oleato de sódio, no pH 11. O metassilicato de sódio reduziu a flotabilidade dos três minerais (rodonita, rodocrosita e quartzo) com coletor oleato de sódio, sendo mais eficiente na depressão da rodonita. Baseado nos valores dos pontos isoelétricos dos minerais, os pesquisadores sugeriram que a adsorção do ânion oleato de sódio na superfície dos mesmos foi de caráter químico, já que os valores de potencial zeta dos mesmos eram negativos nos valores de pH de maior flotabilidade.

Tramp e Ramsey (2010) na concentração por flotação catiônica reversa de um minério de manganês de baixo teor [14 - 17% Mn], oriundo da Chamberlin, South Dakota - USA, constituído principalmente de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), rodocrosita (MnCO_3), e quartzo (SiO_2), utilizando dodecilamina como coletor e espumantes óleo de pinho e um sabão denominado Fantastic (D-glucopirranose, oligomérico, e $\text{C}_9\text{-C}_{11}$ -glicosídeos alquil) obtiveram recuperação de 43% de rodocrosita.

Andrade (2010) testou diversos tipos de depressores na flotação de finos de minério sílico-carbonatado de manganês da Unidade Morro da Mina, utilizando oleato de sódio como coletor. Em uma primeira fase foram efetuados testes de microflotação em tudo de Hallimond modificado, com os minerais puros (rodocrosita, rodonita e quartzo). Os depressores mais eficientes na flotação em bancada entre os minerais de manganês e de ganga foram o Floatan M3, no pH 11, seguido do Floatan T1 e do Fluorsilicato de Sódio, no pH 9. Foram obtidos concentrados com teores de Mn, SiO_2 e Al_2O_3 de aproximadamente 30, 17 e 10 %, respectivamente, para os três depressores testados. A recuperação metalúrgica de Mn foi de 72,5 % para o Floatan M3, de 51 % para o Floatan T1 e de 45,2 % para o Fluorsilicato de Sódio. Foram feitos testes de flotação em bancada com esses depressores, cujas condições otimizadas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados otimizados dos ensaios de flotação de bancada com o rejeito de minério sílico-carbonatado de Morro da Mina.

Sistema	Condição Otimizada	Rec. Met. Mn (%)	Teores (%)		
			Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Oleato/fluorsilicato de sódio	% de sólidos - 60 pH - 11 oleato de sódio - 1000 g/t fluorsilicato - 1000g/t	45,2	29,9	17,8	9,6
Oleato/floatan T ₁	% de sólidos - 60 pH - 9 oleato de sódio - 1000 g/t floatan T ₁ - 500g/t	55	30,4	19,1	10,2
Oleato/floatan M ₃	% de sólidos - 60 pH - 9 oleato de sódio - 500 g/t floatan M ₃ - 500g/t	72,5	30,3	17,4	10,7

Fonte: Andrade (2010).

De acordo com a Tabela 9, o depressor mais seletivo para flotação aniônica do rejeito de minério de manganês sílico-carbonatado foi o Floatan M3, segundo a autora, nenhum dos depressores testados obtiveram concentrados com os teores especificados como minério de primeira da empresa Vale S. A., que são de 35% de Mn (mínimo) e de 20% para Al₂O₃ e SiO₂ (máximo).

Alcântara (2010) realizou estudos de microflotação com os minerais rodonita, carbonato de manganês (rodocrosita sintética) e quartzo, com coletor catiônico Flotigam EDA-C, com dosagens variando de 5 a 80 mg/L. Verificou-se que a máxima flotabilidade da rodonita (84,5%) e do quartzo (> 80%) ocorreu no pH 10, na dosagem de 5 mg/L. No pH 12, a flotabilidade desses minerais reduziu-se para 10% e 20%, respectivamente, para a rodonita e o quartzo. Quanto a rodocrosita, verificou-se baixa flotabilidade desse mineral em todos os valores de pH, sendo que a máxima flotabilidade (57%) ocorreu no pH 12, na dosagem de 120 mg/L. Testes realizados com coletor Flotigam EDA-C (5 mg/L) e depressor Floatan M3 (100 mg/L), no pH 10, reduziram em 26% a flotabilidade da rodonita, permanecendo inalterada a flotabilidade do quartzo e da rodocrosita. Este trabalho mostrou que o coletor Flotigam EDA-C não foi seletivo na separação do quartzo e da rodonita sem adição de depressores, além de verificar a baixa flotabilidade da rodocrosita com coletor catiônico no pH 10. O potencial zeta de rodocrosita é nulo no pH 10,2 (Andrade, 2010); o que dificulta a adsorção de coletores catiônicos nesse valor de pH, ao contrário do quartzo e rodonita, cujos PIEs ocorrem no pH 1,8 (Lopes, 2009) e 2,6 (Andrade, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos realizados em laboratório consistiram na preparação das amostras minerais e minério, caracterização granulométrica do minério, preparação dos reagentes, ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado, medidas de potencial zeta e flotação em escala de bancada com amostra de finos de minério de manganês sílico-carbonatado de Morro da Mina, após deslamagem. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (DEMIN - UFOP).

4.1 Preparação das Amostras Minerais e Minério

Na Tabela 10 está apresentada a composição química das amostras de rodonita, quartzo, e carbonato de manganês (rodocrosita sintética), que foram utilizadas nos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta.

Tabela 10: Composição química das amostras minerais utilizadas nos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta.

Composto	Minerais		
	Rodocrosita (%) (sintética)	Rodonita (%)	Quartzo (%)
MnO	61,23	42,83	-
SiO ₂	0,107	50,56	99,43
FeO	-	3,08	0,049
CaO	0,21	2,11	0,200
MgO	-	0,93	0,035
Al ₂ O ₃	-	0,095	0,222
BaO	-	0,05	-
TiO ₂	-	0,003	-
K ₂ O	0,06	-	0,035
Na ₂ O	0,13	-	0,025
S	0,02	-	-

Fonte: Andrade et al.(2012).

A preparação das amostras minerais de quartzo e rodonita, que já se encontravam fragmentadas no Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN-

UFOP) consistiu em separação granulométrica entre as frações $[-74 \mu\text{m}, +37 \mu\text{m}]$ das frações $[-37 \mu\text{m}]$, por peneiramento à úmido. Posteriormente, as mesmas foram secadas em estufa a 110°C . A fração granulométrica $[-74 \mu\text{m}, +37 \mu\text{m}]$ foi utilizada nos ensaios de microflotação. A fração granulométrica $[-37 \mu\text{m}]$ foi pulverizada em grau de ágata (Figura 13) para obtenção de d_{90} de $10 \mu\text{m}$. O carbonato de manganês utilizado nos ensaios de microflotação e nos ensaios de determinação de potencial zeta não foi classificado granulometricamente.



Figura 13: Pulverização da rodonita em grau de ágata para determinação de potencial zeta.

Nos ensaios de flotação em bancada, foram utilizados os finos, que constituem o rejeito do minério sílico-carbonatado de Morro da Mina, que já se encontrava arquivado no Laboratório de Tratamento de Minérios (DEMIN – UFOP). Em uma primeira fase, uma porção de aproximadamente 35 kg da amostra foi homogeneizada em uma pilha, como mostra a Figura 14, e quarteada por pazadas alternadas, separadas em sacos de 5 kg, dos quais se retirou duas porções de 120g para realização de peneiramento à úmido, em série Tyler $[420 \text{ a } 37 \mu\text{m}]$, a fração menor do que $37 \mu\text{m}$ foi analisada em granulômetro por dispersão a laser CILAS 1064, do Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN – UFOP). A densidade do minério foi determinada pelo multiplicnômetro a hélio da marca Contachrome - modelo 1000, do Laboratório de Propriedades Interfaciais. Finalmente, foi retirada uma alíquota da amostra, que foi

pulverizada e enviada para análise química dos teores de Mn, Fe, SiO₂ e Al₂O₃ , na Unidade Morro da Mina.



Figura 14: Amostra do rejeito sílico-carbonatado da unidade Morro da Mina-Vale.

Por verificar uma grande porcentagem de finos (fração menor que 37 μm) na análise granulométrica, o minério foi previamente deslamado no pH neutro por meio de um balde com capacidade de 10 L, um rotor adaptado a uma furadeira elétrica, com rotação aproximada de 1200 rpm, e uma mangueira de jardim de diâmetro de 3/4". A porcentagem de sólidos da polpa foi de 20%, os tempos de agitação e decantação foram de 3 minutos e 1 minuto, respectivamente, sendo a polpa novamente submetida à agitação e feita nova coleta, totalizando uma proporção de lama (<10 μm) em torno de 11% da massa inicial. Essa metodologia foi obtida a partir de vários testes de deslamagem realizados previamente em uma célula de flotação, juntamente com os resultados obtidos em suas respectivas análises granulométricas.

4.2 Preparação dos Reagentes

O coletor empregado nos ensaios de microflotação, de flotação em bancada e potencial zeta foi uma eteramina com grau de neutralização igual a 50% (Flotigam EDA-C - Clariant S.A.). Os depressores foram o metassilicato de sódio (Vetec Ltda.), fluorsilicato de sódio (Vetec Ltda.), Floatan M3 (Unitan S.A.), amido de milho (Unilever S.A.), amido de mandioca (Amafil Ltda.). Visando verificar a influência do íon Mn^{2+} , foram efetuados ensaios de microflotação e de potencial zeta, usando o cloreto de manganês (Vetec Ltda.). Os moduladores de pH foram HCl (Vetec Ltda.), NaOH (Vetec Ltda.). Nos ensaios de determinação de potencial zeta foi utilizado cloreto de sódio (Santa Helena Ltda.) com o objetivo de manter a força iônica constante.

4.2.1 Preparação das soluções de reagentes utilizadas nos ensaios de microflotação e de flotação em bancada

- **Flotigam EDA-C a 0,5% e 5% (p/v)**

- i. Pesou-se 0,5 g (microflotação) ou 5 g (flotação em bancada) de eteramina em um béquer de 50 mL;
- ii. Transferiu-se a eteramina com auxílio de uma pisseta contendo água destilada para um balão volumétrico de 100 mL, até completar o volume;
- iii. Agitou-se a solução em agitador magnético por 3 minutos.

- **Silicato de sódio a 1 e 5% (p/v)**

- i. Pesou-se 1 g (microflotação) ou 5 g (flotação em bancada) de silicato de sódio em béquer de 50 mL;
- ii. Transferiu-se o silicato de sódio com auxílio de uma pisseta contendo água destilada para um balão volumétrico de 100 mL, até completar o volume;
- iii. Agitou-se a solução em agitador magnético por 3 minutos.

- **Fluorsilicato de sódio a 1% (p/v)**

- i. Pesou-se 1 g de fluorsilicato de sódio em béquer de 50 mL;

- ii. Transferiu-se o fluorsilicato de sódio com auxílio de uma pisseta contendo água destilada para um balão volumétrico de 100 mL, até completar o volume;
 - iii. Agitou-se a solução em agitador magnético por 10 minutos, aquecendo até 70 °C.
- **Floatan M3 a 1 e 5% (p/v)**
 - i. Pesou-se 1 g (microflotação) ou 5 g (flotação em bancada) de Floatan M3 em béquer de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o Floatan-M3 com auxílio de uma pisseta contendo água destilada para um balão volumétrico de 100 mL, até completar o volume;
 - iii. Agitou-se a solução em agitador magnético por 3 minutos.
- **Amido de milho e de mandioca a 1% (p/v)**
 - i. Pesou-se 1 g de amido de milho em béquer de 50 mL;
 - ii. Adicionou-se uma colher de chá de água destilada (5 mL), misturando o amido com auxílio de um bastão de vidro;
 - iii. Por meio de um conta gotas, adicionou-se a solução de NaOH 5% p/v (aproximadamente 5 mL), agitando manualmente com bastão de vidro até a completa gelatinização do amido;
 - iv. Transferiu-se o amido gelatinizado com auxílio de uma pisseta contendo água destilada para um balão volumétrico de 100 mL, até completar o volume;
 - v. Agitou-se a solução em agitador magnético por 5 minutos.
- **Solução a 1% (p/v) de MnCl₂**
 - i. Pesou-se 1 g de MnCl₂ em béquer de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o cloreto com auxílio de uma pisseta contendo água destilada para um balão volumétrico de 100 mL, até completar o volume;

- iii. Agitou-se a solução em agitador magnético por 3 minutos.

- **Solução de NaOH a 5 e 10 % (p/v)**
 - i. Pesou-se 5 g (5% p/v) ou 10 g (10% p/v) de NaOH em béquer de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o NaOH com auxílio de uma pipeta contendo água destilada para um balão volumétrico de 100 mL, até completar o volume;
 - iii. Agitou-se a solução em agitador magnético por 3 minutos.

- **Solução de HCl a 5 e 10 % (p/v)**
 - i. Pipetou-se 4,2 mL (5% p/v) ou 8,4 mL (10% p/v) de HCl , com o auxílio de uma pêra;
 - ii. Transferiu-se para balão volumétrico de 100 mL contendo água destilada e completou o volume;
 - iii. Agitou-se a solução manualmente.

4.2.2 Preparação das soluções de reagentes utilizadas nos ensaios de determinação de potencial zeta

- **Solução com 10^{-3} M de NaCl**
 - i. Pesou-se 58,5 mg de NaCl em um béquer de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o NaCl, com auxílio de uma pipeta contendo água destilada para um balão volumétrico de 1L, até completar o volume;
 - iii. Agitou-se a solução manualmente.

- **Solução de NaCl e Flotigam EDA-C, ambos com concentração de 10^{-3} M**
 - i. Pesou-se 58,5 mg de NaCl e 430 mg de Flotigam EDA-C em béqueres de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o NaCl e a eteramina, com auxílio de uma pipeta contendo água destilada, para um balão volumétrico de 1L, até completar o volume;

- iii. Agitou-se a solução manualmente.

- **Solução de NaCl e silicato de sódio, ambos com concentração de $10^{-3}M$**
 - i. Pesou-se 58,5 mg de NaCl e 212 mg de silicato de sódio em béqueres de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o NaCl e o silicato de sódio, com auxílio de uma pisseta contendo água destilada, para um balão volumétrico de 1L, até completar o volume;
 - iii. Agitou-se a solução manualmente.

- **Solução de NaCl e fluorsilicato de sódio, ambos com concentração de $10^{-3}M$**
 - i. Pesou-se 58,5 mg de NaCl e 188 mg de fluorsilicato de sódio em béqueres de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o NaCl e o fluorsilicato de sódio, com auxílio de uma pisseta contendo água destilada, para um balão volumétrico de 1L, até completar o volume;
 - iii. Agitou-se a solução manualmente.

Solução de NaCl e $MnCl_2$, ambos com concentração de $10^{-3}M$

- i. Pesou-se 58,5 mg de NaCl e 198 mg de cloreto de manganês em béqueres de 50 mL;
 - ii. Transferiu-se o NaCl e o cloreto de manganês, com auxílio de uma pisseta contendo água destilada, para um balão volumétrico de 1L, e completo-se o volume com água destilada;
 - iii. Agitou-se a solução manualmente.
-
- **Solução de NaCl e Floatan-M3, com concentrações de $10^{-3}M$ e 10 mg/L, respectivamente**
 - i. Pesou-se 58,5 mg de NaCl em béquer de 50 mL;

- ii. Pipetou-se 1 mL da solução 1% p/v de Floatan-M3
 - iii. Transferiu-se o NaCl e o Floatan-M3 para um balão volumétrico de 1L, até completar o volume;
 - iv. Agitou-se a solução manualmente.
-
- **Solução de NaCl e amido de milho, com concentrações de 10^{-3} M e 10 mg/L, respectivamente**
 - i. Pesou-se 58,5 mg de NaCl em béquer de 50 mL;
 - ii. Pipetou-se 1 mL da solução 1% p/v de amido de milho;
 - iii. Transferiu-se o NaCl e o amido para um balão volumétrico de 1000 mL, até completar o volume;
 - iv. Agitou-se a solução manualmente.

4.3 Ensaios de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram efetuados em tubo de Hallimond modificado, do Laboratório de Flotação (DEMIN – UFOP), ilustrado na Figura 15.

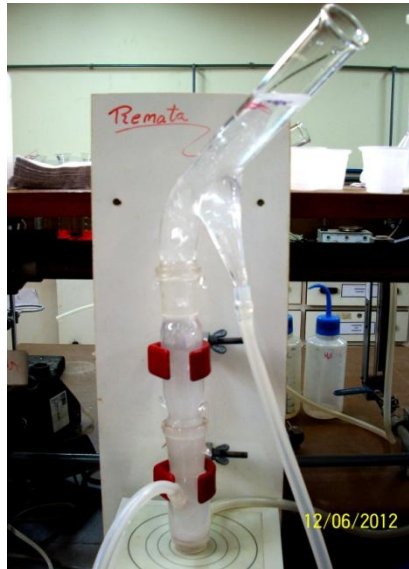


Figura 15: Montagem utilizada nos ensaios de microflotação, evidenciando o tubo de Hallimond modificado, e o agitador magnético.

A dosagem de eteramina Flotigam EDA-C foi fixada em 5 mg/L, sendo esse o valor de maior flotabilidade da rodonita no pH 10, determinado por Alcântara (2010). A dosagem dos depressores foram de 1, 10, 50 e 100 mg/L. Os testes de microflotação foram feitos em triplicata, em três estágios:

- Estudo da flotabilidade da rodonita em função dos valores de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12), com coletor eteramina Flotigam EDA-C;
- Estudo de flotabilidade da rodonita, do quartzo e do carbonato de manganês, com coletor eteramina Flotigam EDA-C, no pH 10, em função da dosagem dos depressores: silicato de sódio, fluorsilicato de sódio, Floatan M3, amido de milho;
- Estudo de flotabilidade da rodonita e do quartzo com coletor eteramina Flotigam EDA-C, no pH 10, em função da dosagem de $MnCl_2$.

4.3.1 Procedimento Experimental

Em uma primeira fase, visando a confirmação dos estudos efetuados por Alcântara (2010), levantou-se a curva de flotabilidade da rodonita para a dosagem de 5 mg/L de amina em função do pH. O procedimento experimental foi efetuado da seguinte forma: Adicionou-se 1g de rodonita ao tubo de Hallimond, juntamente com 250 mL da solução de eteramina Flotigam EDA-C, na concentração de 5 mg/L, com o pH previamente ajustado (pH 2, 4, 6, 8, 10 ou 12). Então, o mineral foi condicionado durante 4 minutos, sendo mantido em suspensão por meio de um agitador magnético. Posteriormente, abriu-se o registro de nitrogênio, na vazão de 75 mL/min., deixando-se flotar por 1 minuto. Coletou-se o flotado e o afundado em béqueres, sendo os mesmos filtrados e secados em estufa a 110 °C. Após o resfriamento em temperatura ambiente, pesaram-se os papéis de filtros contendo a rodonita, e os mesmos após a remoção das partículas sólidas, sendo que as massas dos minerais contidas nos mesmos foram obtidas pela diferença entre os papéis de filtros com as partículas minerais e após a remoção das mesmas.

Nos ensaios efetuados com os diversos depressores no pH 10 (máxima flotabilidade da rodonita e 5 mg/L de amina), o procedimento consistiu em adicionar 1g do mineral (rodonita, quartzo ou rodocrosita) ao tubo de Hallimond, juntamente com 250 mL da solução contendo depressor na dosagem desejada (1, 10, 50 ou 100 mg/L), no pH 10. O mineral foi condicionado durante 6 minutos, sendo mantido em suspensão, por meio de um agitador magnético. Posteriormente, adicionou-se 0,25 mL da solução de Flotigam EDA-C (0,5% p/v), que correspondia a dosagem de 5 mg/L, deixando condicionar durante mais 4 minutos, abriu-se o registro de nitrogênio, na vazão de 75 mL/min., deixando flotar por 1 minuto. Coletou-se o flotado e o afundado em béqueres, sendo os mesmos filtrados e secados em estufa à 110 °C. Após o resfriamento em temperatura ambiente, pesaram-se os papéis de filtros contendo o mineral, e após a remoção das partículas sólidas, sendo que as massas dos minerais contidas nos mesmos foram obtidas pela diferença entre os papéis de filtros com as partículas minerais e após a remoção das mesmas.

A flotabilidade dos minerais foi calculada da seguinte forma:

$$Flotabilidade (\%) = \left[\left(\frac{mf}{mf + maf} \right) \times 100 \right]$$

Eq.: (5)

Onde *mf* é a massa do flotado, *maf* é a massa do afundado.

4.4 Estudos de Potencial Zeta

Foram levantadas curvas de potencial zeta em função dos valores de pH (4, 6, 8, 10 e 12) para os minerais rodonita, quartzo e carbonato de manganês, com força iônica constante (solução de NaCl a 10^{-3} M) tanto na ausência quanto na presença de acetato de eteramina Flotigam EDA-C. No caso dos depressores (silicato de sódio, fluorsilicato de sódio, Floatan-M3, amido de milho ou cloreto de manganês), foram determinados o valor de potencial zeta somente para pH 10, para cada mineral estudado. A dosagem das soluções de coletor (Flotigam EDA-C) e dos depressores inorgânicos (silicato de sódio, fluorsilicato de sódio e $MnCl_2$) foram fixadas em 10^{-3} M. No caso dos depressores orgânicos (Floatan-M3, amido de milho) a dosagem das soluções dos mesmos foi fixada em 10 mg/L.

4.4.1 Procedimento Experimental

O procedimento experimental dos ensaios de determinação de potencial zeta que será descrito a seguir foi efetuado conforme metodologia descrita por Nascimento et al. (2013).

Adicionou-se 25 mg do mineral a uma proveta de 250 mL contendo uma das soluções descritas no item 4.2.2 desse trabalho. A seguir, a proveta foi coberta com um filme plástico e a solução contendo o mineral foi agitada por inversão, sendo deixada em repouso durante o tempo de sedimentação das partículas de 10 μ m, calculado pela fórmula de sedimentação gravitacional - Lei de Stokes:

$$v = \frac{1}{18 \times \eta} d^2 \times g \times (\rho_s - \rho_f) \quad \text{Eq.: (6)}$$

Onde: v é a velocidade terminal de sedimentação [m/s]; ρ_s e ρ_f são, respectivamente, os pesos específicos do sólido e fluido [kg/m^3]; η é a viscosidade do fluido [kg/m.s]; g é a aceleração da gravidade [m/s^2] e d é o diâmetro da partícula [m].

Os tempos de sedimentação das partículas de 10 μm da rodonita, do quartzo e do carbonato de manganês foram de 16,65; 51,15 e 30,58 minutos, respectivamente.

A seguir, as soluções foram cuidadosamente transferidas para béqueres de 50 mL, sendo mantidas em suspensão por um agitador magnético e aferido o pH para o valor desejado. Com auxílio de uma seringa, a dispersão foi introduzida a uma cubeta, sendo a mesma inserida ao zetâmetro da Malvern Instruments - Zetasizer Nano Z, do Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN – UFOP) e iniciaram-se as análises, com três leituras de pH, feitas em réplicas para cada módulo.

4.5 Ensaios de Flotação em Bancada

Os ensaios de flotação em bancada foram efetuados no Laboratório de Tratamento de Minérios (DEMIN – UFOP), com uma amostra do rejeito do minério sílico-carbonatado, da Unidade Morro da Mina - Vale, usando planejamento estatístico de experimentos em réplica, no pH 10 e com 60% de sólidos na polpa. As variáveis estudadas foram dosagens de coletor e de depressores (50 e 600 g/t). Os resultados analisados foram a recuperação metalúrgica do Mn, teores de Mn, Fe, SiO_2 e Al_2O_3 . Tanto o planejamento dos experimentos como a análise dos resultados obtidos foram efetuados pelo software Minitab 15.

4.5.1 Procedimento Experimental

O procedimento experimental dos ensaios de flotação em bancada consistiu de adicionar cerca de 630,0 g do minério (deslamado e homogeneizado) a 420 mL de água de torneira a uma cuba de aço inox de 1 L, perfazendo uma porcentagem de sólidos igual a 60%. A seguir a polpa foi agitada pelo rotor da célula, à velocidade média de 1200 rpm durante o tempo de 1 minuto, foi aferido o pH e conforme necessário, adicionada a solução de NaOH (10% ou 5% p/v) ou HCl (5% p/v) para que o pH ficasse em torno de 10, valor esse fixado com base nos estudos de microflotação

realizados por Alcântara (2010). Posteriormente, foi adicionado o depressor, nas dosagens de 50g/t ou 600 g/t, e condicionado durante 6 minutos, a seguir foi adicionado o coletor, nas dosagens de 50 g/t ou 600 g/t, condicionado por 5 minutos, sempre aferindo o pH. Após tempo total de 12 minutos, a válvula de ar era aberta durante 8 minutos e o minério flutuado é coletado em um recipiente com auxílio de uma espátula de madeira, adicionando água no pH 10 para manter o nível da espuma constante. Por fim, a célula era desligada e os produtos coletados (afundados e flotados) eram secados em estufa a 110 °C, por 24 horas. Após a secagem, os produtos foram pesados e pulverizados para realização das análises químicas, nas quais se obtiveram a recuperação metalúrgica (Anexo I) e os teores de Mn, Fe, SiO₂ e Al₂O₃ (Anexo II). A Figura 16 mostra a estação de trabalho onde foram realizados os ensaios de flotação em bancada.



Figura 16: Célula de flotação de bancada, utilizada nos ensaios de flotação dos finos do minério sílico-carbonatado de manganês de Morro da Mina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características do Minério Sílico-Carbonatado

A Figura 17 mostra a distribuição granulométrica da amostra do minério sílico-carbonatado antes e após a deslamagem. Conforme pode ser observado, houve diminuição de cerca de 10% de partículas menores do que 0,01 mm após a deslamagem, e que 60% do minério deslamado encontrava-se abaixo de 0,1 mm, que corresponde à granulometria do *pellet feed*. A densidade do minério de manganês sílico-carbonatado, após a deslamagem foi de 3,52 g/cm³.

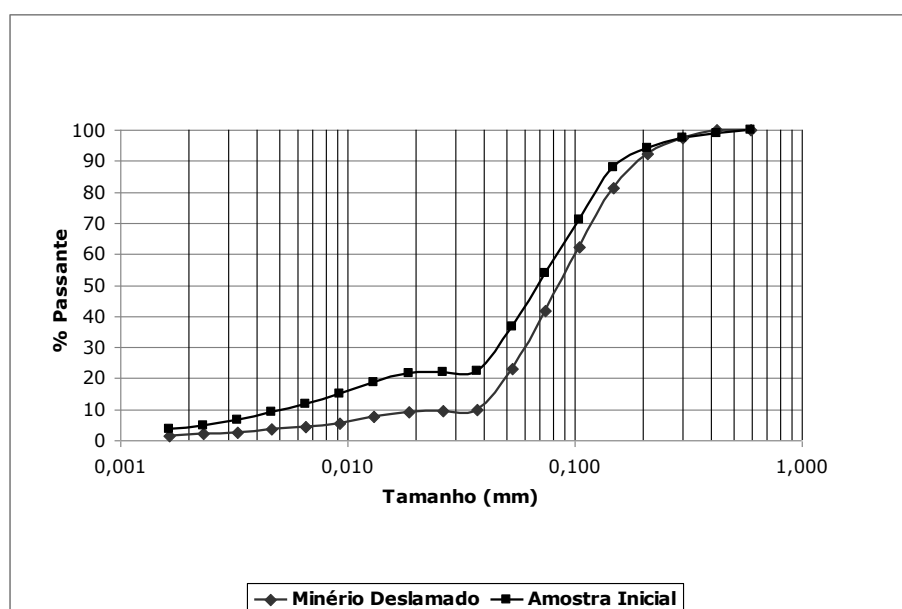


Figura 17: Distribuição granulométrica do minério de manganês sílico-carbonatado da Unidade Morro da Mina.

Na Tabela 11, estão apresentados os teores das amostras de finos do minério sílico-carbonatado de Morro da Mina antes da deslamagem, após a deslamagem e das lamas.

Tabela 11: Teores dos finos do minério sílico-carbonatado de Morro da Mina, antes da deslamagem, após a deslamagem e das lamas.

	Teores (%)			
	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Amostra antes da deslamagem	28,56	3,80	27,60	7,86
Amostra após a deslamagem	29,15	3,53	27,95	7,96
Lamas	28,95	3,63	27,74	7,86

Esses valores são coerentes com os teores globais do minério sílico-carbonatado obtidos por Reis (2005) e Silva (2007).

5.2 Ensaios de Microflotação

Os resultados obtidos nos ensaios de microflotação dos minerais de quartzo, rodonita e rodocrosita serão apresentados a seguir.

5.2.1 Microflotação da Rodonita com Flotigam EDA-C

A Figura 18 mostra a flotabilidade da rodonita (MnSiO₃) condicionada com coletor catiônico Flotigam EDA-C (5 mg/L) em função do pH.

A máxima recuperação da rodonita foi de 89% no pH 10, esse valor é ligeiramente maior do que o obtido por Alcântara (2010) que foi de 84,5%. Observa-se que há uma redução significativa da recuperação no pH 12, que pode estar relacionado com a menor concentração de cátions eteramônio presente na solução (Fuerstenau et al., 1985).

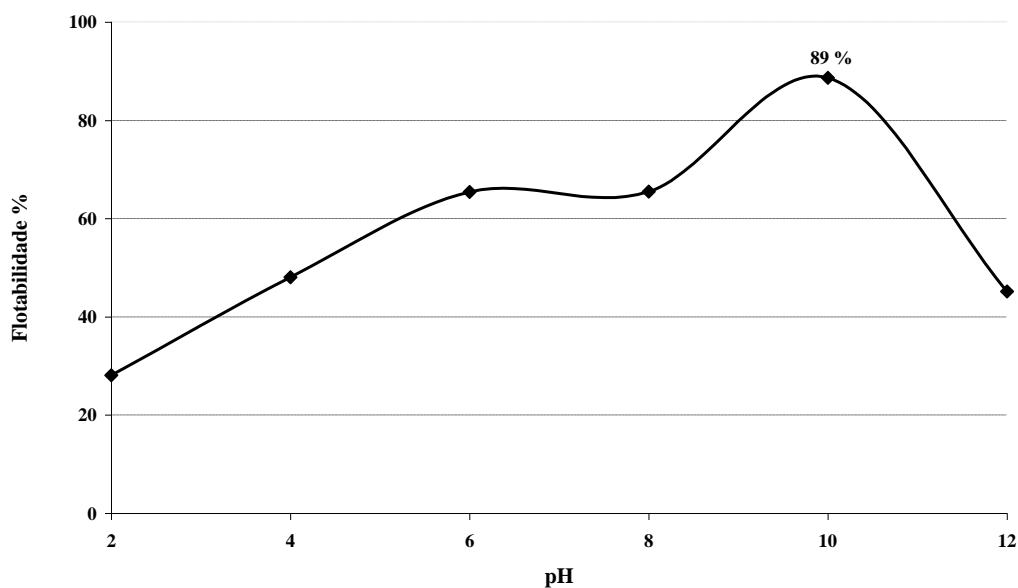


Figura 18: Flotabilidade da rodonita com amina Flotigam EDA-C (5 mg/L) em função do pH.

A partir do resultado de máxima flotabilidade da rodonita, fixou-se o valor de pH em 10 para os ensaios de microflotação do quartzo e da rodocrosita condicionadas com coletor Flotigam EDA-C (5 mg/L), cujos os resultados obtidos estão representados na Figura 19 .

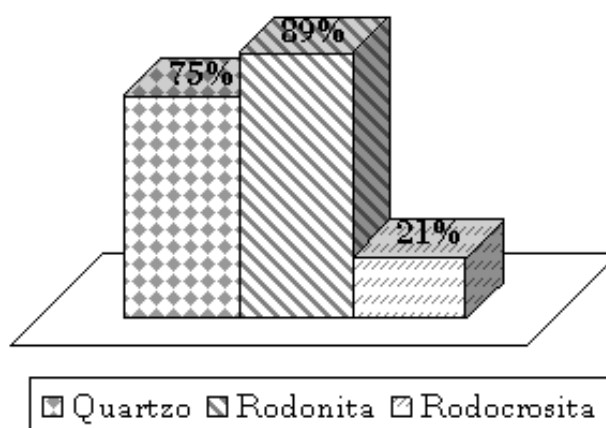


Figura 19: Flotabilidade dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita com Flotigam EDA-C (5 mg/L), no pH 10.

Observa-se (Figura 19) que o Flotigam EDA-C permite uma alta flotabilidade do quartzo (75%) no pH 10. No caso da rodocrosita a flotabilidade foi muito baixa (21%). Desta forma, foram efetuados testes com depressores a fim de verificar a interação dos mesmos com os principais minerais presentes no rejeito sílico-carbonatado da Unidade Morro da Mina.

5.2.2 Microflotação com Depressores

5.2.2.1 Flotigam EDA-C e Silicato de Sódio

A Figura 20 mostra os resultados de microflotação dos minerais de quartzo, rodonita e carbonato de manganês com 5 mg/L de Flotigam EDA-C em função da dosagem de silicato de sódio, no pH 10.

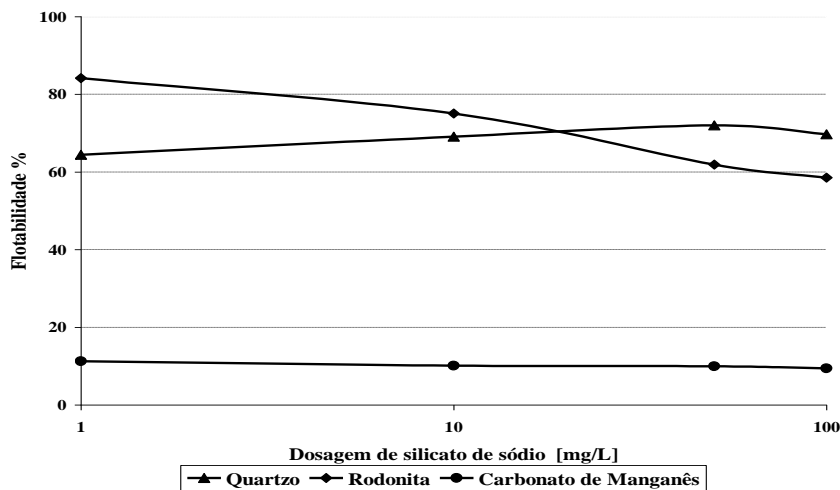


Figura 20: Influência da dosagem silicato de sódio na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10 .

Observa-se que a flotabilidade da rodocrosita (carbonato de manganês) teve uma redução de aproximadamente 50% para todas as dosagens de silicato de sódio. A dosagem mínima desse reagente (1 mg/L) foi mais eficiente na depressão do quartzo (15%) do que na depressão da rodonita (6%), no entanto, em dosagens maiores do que 50 mg/L essa situação se inverteu e o silicato de sódio passou a influenciar mais na depressão da rodonita (34%) do que na depressão do quartzo (7%).

5.2.2.2 Flotigam EDA-C e Fluorsilicato de Sódio

A Figura 21 mostra os resultados de microflotação dos minerais de quartzo, rodonita e rodocrosita com Flotigam EDA-C em função da dosagem de fluorsilicato de sódio, no pH 10.

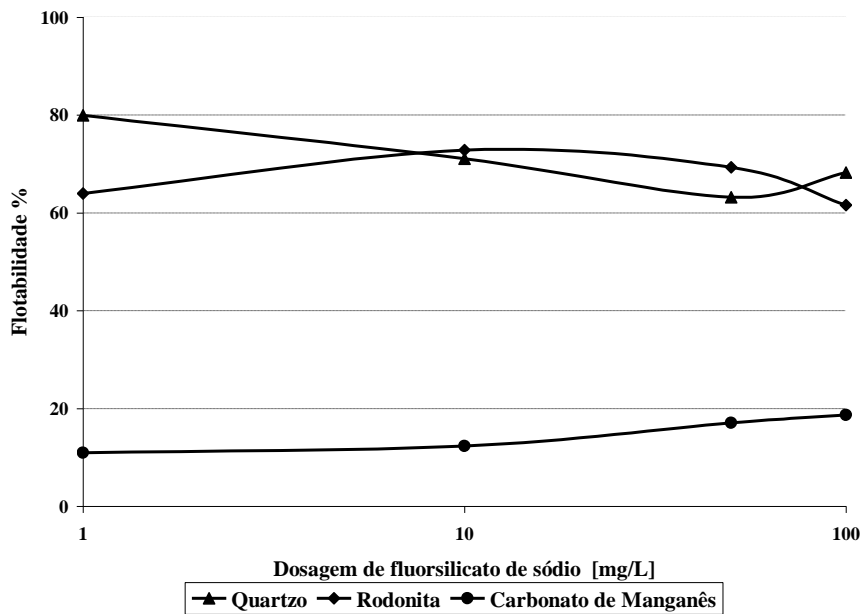


Figura 21: Influência da dosagem de fluorsilicato de sódio na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10 .

Observou-se que para dosagem de 1 mg/L, o fluorsilicato de sódio reduziu em 28% a recuperação da rodonita e pareceu agir como ativador do quartzo, aumentando sua flotabilidade em torno de 7%, o que poderia estar relacionado com a adsorção química da espécie SiF_6^{2-} presente na solução (Fuerstenau et al., 1985). No entanto, o aumento da dosagem de fluorsilicato de sódio reduziu a recuperação do quartzo e aumentou levemente a recuperação da rodonita. Para o carbonato de manganês, observou-se um efeito depressor de 50% para dosagem mínima de fluorsilicato de sódio, sendo que o aumento dessa dosagem parece não influenciar na flotabilidade desse mineral.

5.2.2.3 Flotigam EDA-C e Floatan M3

A Figura 22 mostra os resultados de microflotação dos minerais de quartzo, rodonita e rodocrosita com Flotigam EDA-C em função da dosagem de Floatan M3, no pH 10.

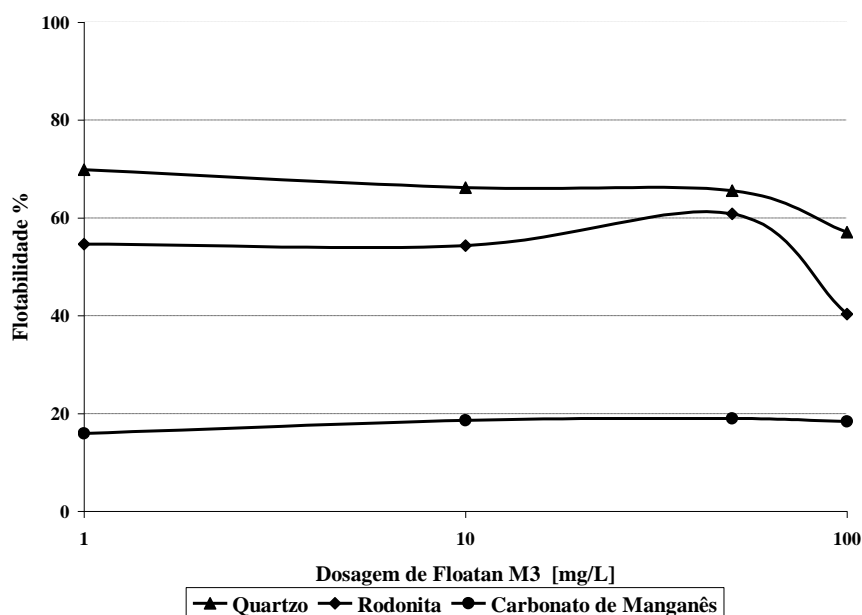


Figura 22: Influência da dosagem Floatan M3 na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10.

A flotabilidade da rodonita permaneceu em torno de 55%, até a dosagem de 50mg/L de Floatan M3, reduzindo para 40% na dosagem de 100 mg/L. O Floatan M3 não influenciou significativamente na flotabilidade do quartzo até a dosagem de 50 mg/L e provocou uma redução de 24% na flotabilidade desse mineral para dosagem de 100 mg/L. No caso da rodocrosita, não foram observadas variações significativas de flotabilidade com o uso de Floatan M3.

5.2.2.4 Flotigam EDA-C e Amido de Milho

A Figura 23 mostra os resultados de microflotação dos minerais de quartzo, rodonita e carbonato de manganês com Flotigam EDA-C em função da dosagem de amido de milho, no pH 10.

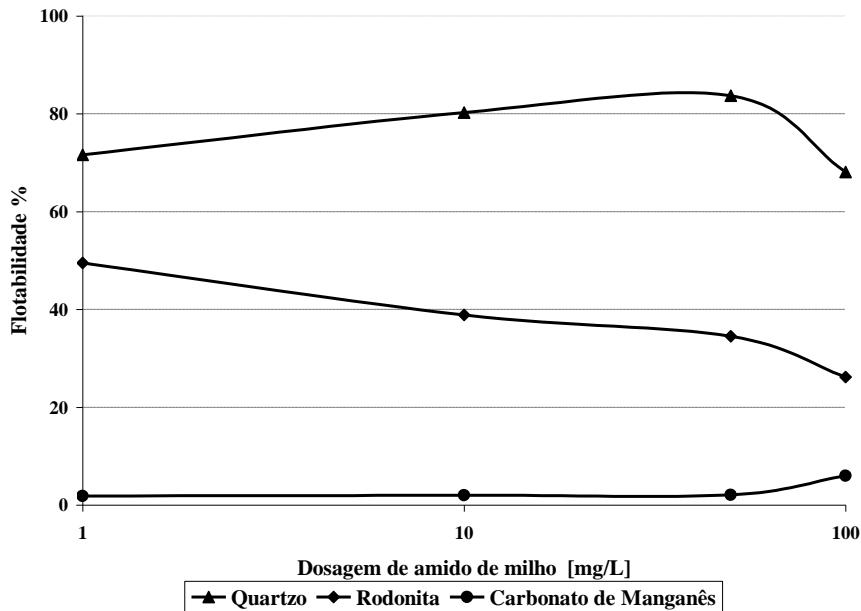


Figura 23: Influência da dosagem de amido de milho gelatinizado na flotação dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10.

O amido de milho teve forte efeito depressor para a rodonita e para o carbonato de manganês, reduzindo a flotabilidade desses minerais de 71% e 90% respectivamente, na dosagem máxima desse reagente (100 mg/L). A dosagem de amido de milho não teve grande influência na flotabilidade do quartzo, inclusive aumentou a flotabilidade do mesmo para mais de 80% nas dosagens de 10 e 50 mg/L. Dentre esses depressores, o amido de milho foi o que possibilitou uma depressão mais seletiva entre os minerais de quartzo e rodonita, esse efeito que pode estar relacionado com o formato dos grãos desses minerais, sendo de hábito tabular para rodonita e prismático para o quartzo (Bulatovic, 2007).

5.2.2.5 Flotigam EDA-C e Cloreto de Manganês (MnCl₂)

A Figura 24 mostra os resultados da microflotação do quartzo e da rodonita em função da dosagem do cloreto de manganês.

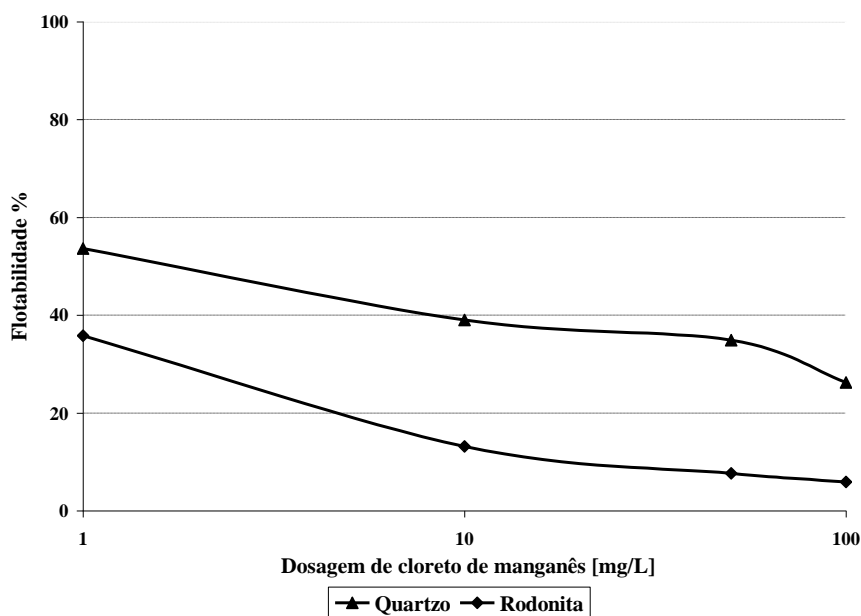


Figura 24: Influência da dosagem de cloreto de manganês na depressão dos minerais quartzo e rodonita, com coletor Flotigam EDA-C [5mg/L], no pH 10.

O $MnCl_2$ teve forte efeito depressor nos minerais quartzo e rodonita, reduzindo a recuperação dos mesmos com o aumento da dosagem do reagente. Para dosagem de 1 mg/L a flotabilidade do quartzo e da rodonita tiveram redução de 28% e de 60% respectivamente, sendo que o aumento da dosagem desse reagente acentuou ainda mais esse efeito depressor, chegando a reduzir a recuperação do quartzo e da rodonita de 74% e 94% respectivamente, na dosagem de 100 mg/L. No pH 10, as espécies presentes na solução Mn^{2+} e $Mn(OH)^+$ em meio aquoso. A adsorção do hidroxocomplexo $Mn(OH)^+$ sobre a superfície dos minerais, por ligação de hidrogênio e posterior formação de água, tornou-as carregadas positivamente e evitou a adsorção do cátion eteramônio, reduzindo a flotabilidade desses minerais com o acetato de eteramina (Fuerstenau et al., 1985).

Observou-se a formação de um precipitado de cor marrom para as dosagens de 50 mg/L e de 100 mg/L. A Figura 25 mostra a diferença na coloração do quartzo e da rodonita, quando condicionados com 50 mg/L de $MnCl_2$ no pH 10, mesmo tendo sido lavados exhaustivamente com água destilada. Também houve uma grande dificuldade em

filtrar as suspensões pré-condicionadas com o MnCl_2 , provavelmente devido a precipitação de $\text{Mn(OH)}_{2(s)}$ e $\text{MnO(OH)}_{2(s)}$ coloidal, que obstruíram os poros do papel de filtro.

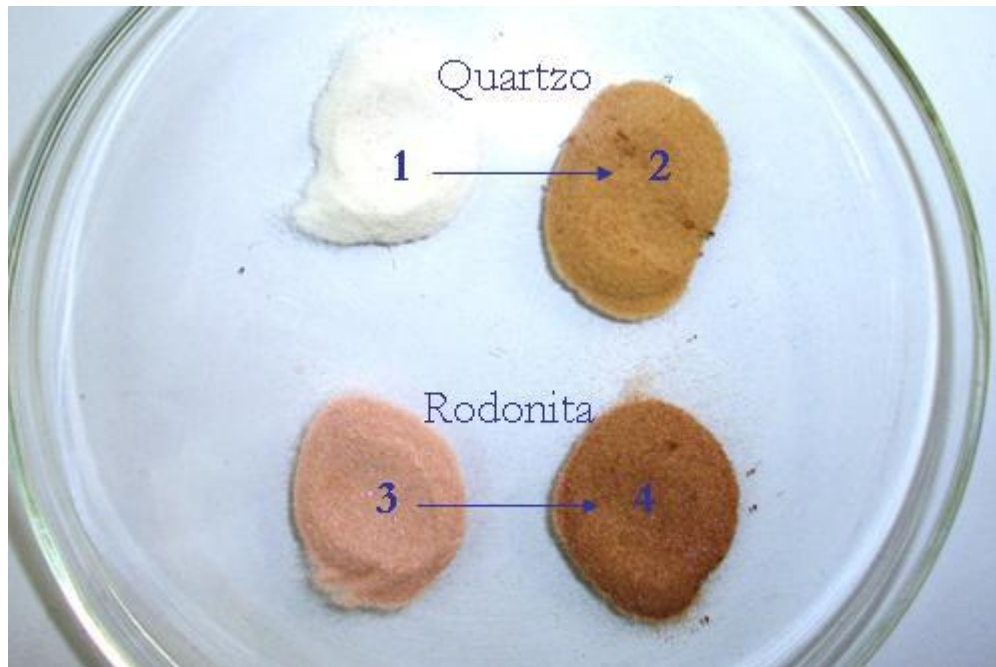


Figura 25: Aspectos da coloração do quartzo (1-2) e da rodonita (3-4), antes e após condicionamento com MnCl_2 .

5.3 Determinações de Potencial Zeta

5.3.1 Potencial Zeta dos Minerais Rodonita, Quartzo e Rodocrosita na Ausência e na Presença de Flotigam EDA-C

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam as curvas de potencial zeta dos minerais rodonita, quartzo e rodocrosita, respectivamente, em função do pH na ausência e após condicionamento com Flotigam EDA-C para força iônica constante (NaCl de 10^{-3} M).

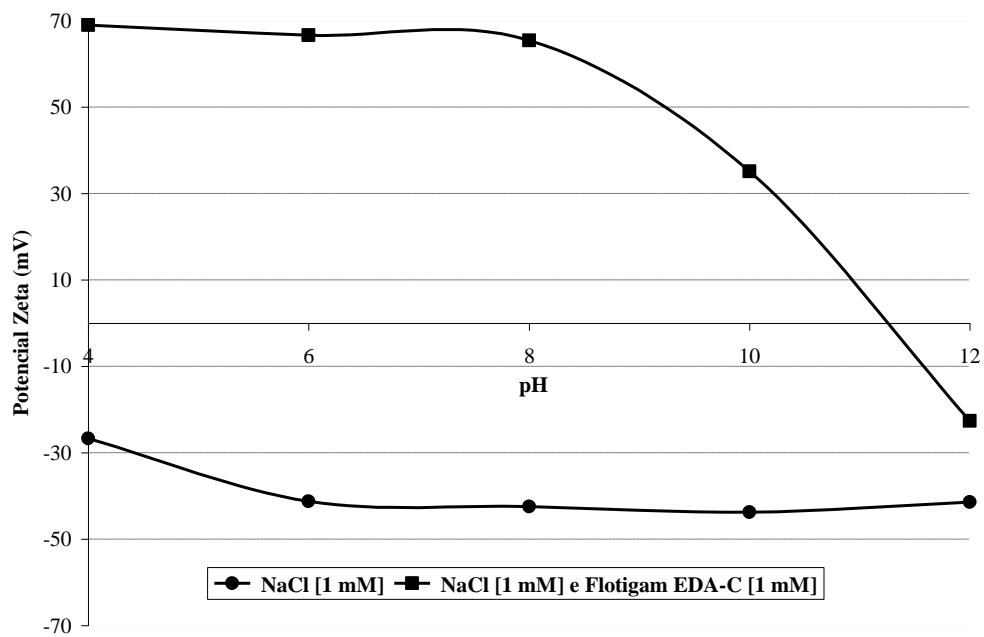


Figura 26: Potencial zeta da rodonita, em função do pH, na ausência e após condicionamento com o coletor Flotigam EDA-C.

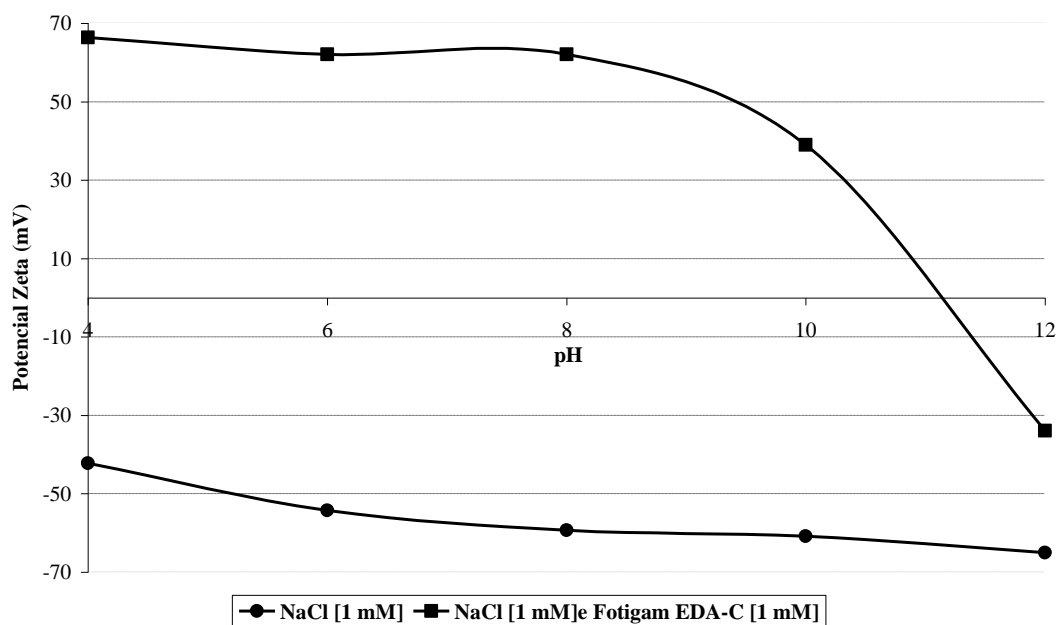


Figura 27: Potencial zeta do quartzo, em função do pH na ausência e após condicionamento com o coletor Flotigam EDA-C.

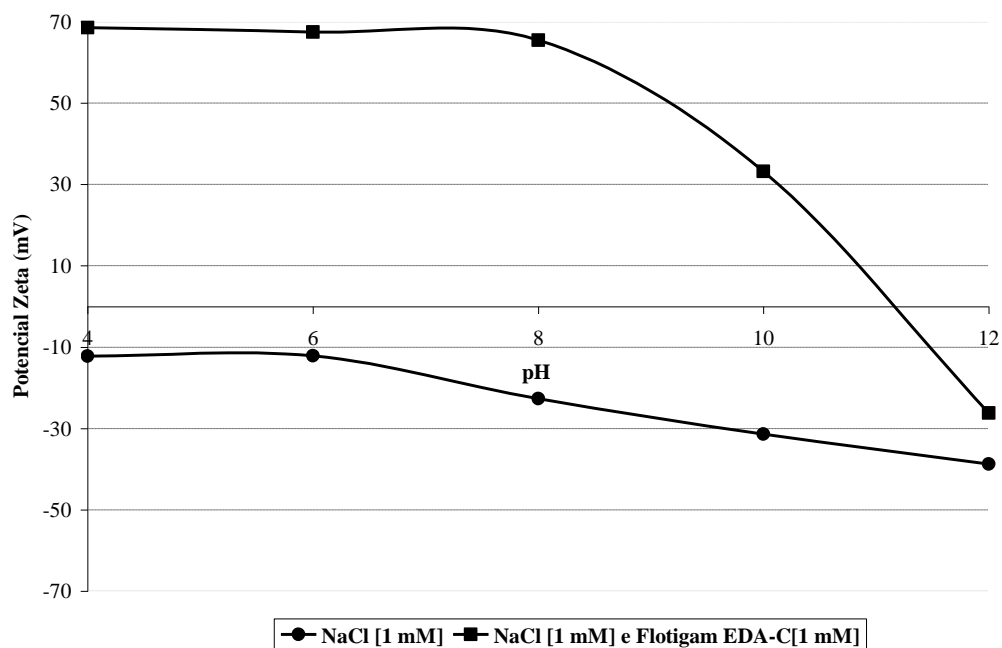


Figura 28: Potencial zeta da rodocrosita, em função do pH na ausência e após condicionamento com o coletor Flotigam EDA-C.

Observa-se que os valores de potencial zeta do quartzo (Figura 27) foram mais negativos do que da rodonita (Figura 26) em todos os valores de pH analisados. O que

está coerente com os resultados de ponto isoelétrico da rodonita (2,2) (Andrade, 2010) e do quartzo (1,8) (Lopes, 2009). No entanto, o potencial zeta da rodocrosita condicionada com NaCl tornou-se mais negativo, indicando que seu PIE ocorreu antes do pH 4, diferente dos valores obtidos por Andrade (2010) e por Abeidu (1973) que foram de pH 10,2 e pH 4,8 respectivamente, na ausência de reagentes. Esse comportamento diferente pode estar relacionado com o uso de amostras diferentes.

Observa-se que o potencial zeta dos três minerais condicionado com Flotigam EDA-C tornou-se positivo e praticamente constante até o pH 8, tendo seu valor reduzido pela metade no pH 10, revertendo o sinal no pH entre 10 e 12, onde a adsorção desse coletor foi bastante reduzida. O sinal positivo de potencial zeta dos minerais na presença de Flotigam EDA-C, está relacionado com a adsorção dos íons etermônio na superfície dos mesmos, carregados negativamente, especialmente por atração eletrostática. No pH 12, o potencial zeta de todos os três minerais foi menos negativo do que os potenciais zetas dos mesmos na ausência do coletor, o que pode estar relacionado com a menor concentração de espécies iônicas presentes na solução neste valor de pH, conforme diagrama de distribuição de espécies, apresentado na Figura 4 (Fuerstenau et al., 1985).

Os resultados de potencial zeta dos minerais condicionados estão inteiramente coerentes com os ensaios de microflotação dos mesmos, pois no pH 12 observou-se a diminuição da recuperação de rodonita com Floatigam EDA-C, devido aos motivos mencionados no parágrafo anterior.

5.3.2 Influência de Depressores e de $MnCl_2$ no Potencial Zeta dos Minerais Rodonita, Quartzo e Rodocrosita, no pH 10

As Figuras 29, 30 e 31 mostram a influência dos depressores no potencial zeta dos minerais quartzo, rodonita e rodocrosita, respectivamente, no pH 10. Para efeito de comparação estão apresentadas também as curvas de potencial zeta dos minerais em função do pH apresentadas anteriormente.

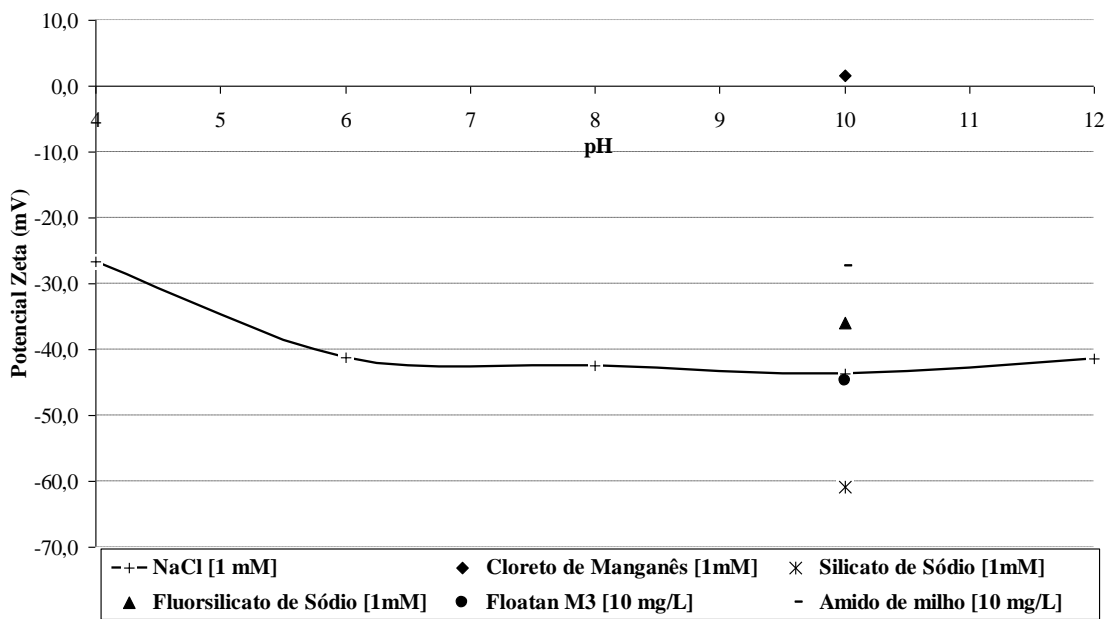


Figura 29: Influência dos depressores no valor de potencial zeta da rodonita, no pH 10.

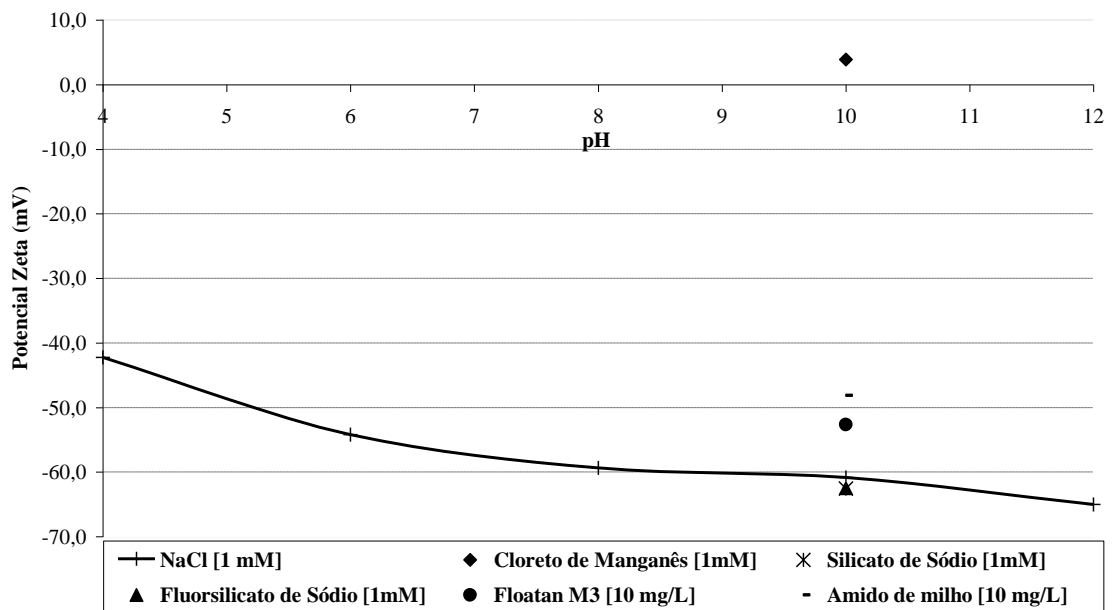


Figura 30: Influência dos depressores no valor de potencial zeta do quartzo, no pH 10.

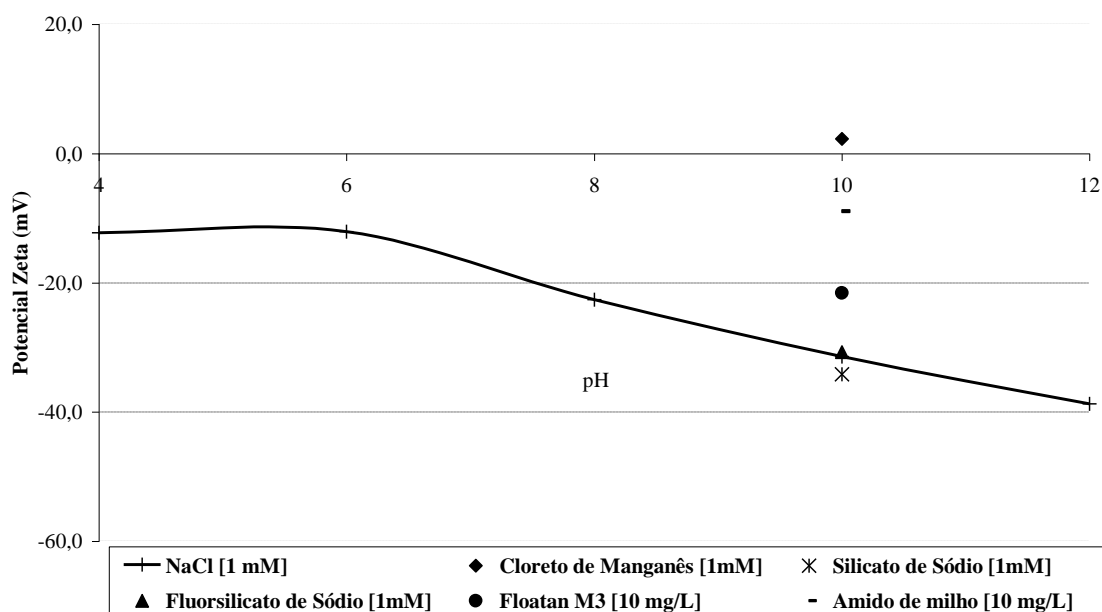


Figura 31: Influência dos depressores no valor de potencial zeta da rodocrosita, no pH 10.

Como pode ser observado pelas Figuras 29, 30 e 31, os valores de potencial zeta dos três minerais condicionados com silicato de sódio foram mais negativos do que na ausência de reagente devido a adsorção específica das espécies aniônicas $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ e $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ presentes na solução (Marinakís e Sherogold, 1985).

No caso do fluorsilicato de sódio, pelas constantes de equilíbrio das equações de hidrólise do Na_2SiF_6 , apresentadas por Song et al. (2002) *apud* Andrade et al. (2010). Tais autores verificaram que o SiF_6^{2-} e o $\text{Si}(\text{OH})_4$ são as espécies predominantes nos valores de pH 9 e 11. Logo, o ligeiro aumento do valor negativo do potencial zeta do quartzo (Figura 30) condicionado com Na_2SiF_6 pode ser justificado devido às ligações por interação de hidrogênio entre o ânion SiF_6^{2-} e as hidroxilas presentes na superfície do mineral (Fuerstenau, 1985). Para os minerais rodonita e rodocrosita, houve maior adsorção da espécie $\text{Si}(\text{OH})_4$.

O Floatan M3 não teve influência significativa no valor de potencial zeta da rodonita (Figura 29), no entanto, tornou menos negativo o potencial zeta do quartzo (Figura 30) e da rodocrosita (Figura 31) em relação aos valores de potencial zeta dos minerais condicionados com NaCl (10^{-3}M). Provavelmente, a diminuição dos valores

negativos do potencial zeta do quartzo e do carbonato de manganês está associado a adsorção do reagente sobre a superfície dos dois minerais.

O amido de milho tornou menos negativo o potencial zeta dos três minerais (Figuras 29, 30 e 31), e seu efeito foi mais significativo para rodocrosita.

A presença dos cátions Mn^{++} e $Mn(OH)^+$ [Butler (1964) *apud* Fuerstenau et al., (1985)], reverteu o potencial zeta dos três minerais (Figuras 29, 30 e 31) de negativo para positivo, devido a atração eletrostática entre as superfícies dos minerais carregadas negativamente e os cátions, mencionados anteriormente. O que está coerente com os resultados dos ensaios de microflotação, que se observou forte depressão do quartzo e da rodonita na presença de $MnCl_2$, devido a competição dos cátions [Mn^{++} e $Mn(OH)^+$] com o cátion eteramônio na adsorção dos minerais.

Observou-se a olho nu formação de um precipitado de cor marrom, ilustrado na Figura 32, provavelmente $MnO(OH)_2$ (Rocha e Afonso, 2012).



Figura 32: Coloração da dispersão contendo 0,1% p/p de rodonita, condicionada com 10^{-3} M de $MnCl_2$, no pH 10.

5.4 Flotação em Bancada

A seguir estão apresentados os resultados dos ensaios de flotação em bancada, efetuados com a amostra de finos do minério sílico-carbonatado de Morro da Mina após deslamagem, usando acetato de eteramina (Flotigam EDA-C) no pH 10 e polpa com 60% de sólidos em peso. Cabe ressaltar aqui, que os ensaios de bancada foram efetuados antes dos estudos fundamentais (microflotação e potencial zeta) e que todos os balanços de massa e metalúrgico dos ensaios de flotação em bancada efetuados encontram-se no Anexo I.

Como nos ensaios de microflotação se observou forte depressão da rodonita, que é um dos minerais de manganês presentes nos finos do minério sílico-carbonatado de Morro da Mina e a proporção de quartzo do referido minério ser baixa (4%) (Lima et al., 2010), optou-se por considerar como concentrado os produtos afundados dos ensaios de flotação em bancada.

5.4.1 Flotigam EDA-C e Silicato de Sódio

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados dos ensaios de flotação em bancada, efetuados com o Flotigam EDA-C e o silicato de sódio.

Tabela 12: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.

Teste	Silicato de sódio (g/t)	Flotigam EDA-C (g/t)	Rec. Met. Mn (%)	Teor de Mn (%)
1	50	600	91,9	29,3
2	600	50	63,4	27,6
3	50	50	93,7	29,1
4	600	50	67,9	29,3
5	50	600	92,5	28,4
6	50	50	96,0	29,0
7	600	600	61,6	29,5
8	600	600	65,3	29,3

Pelos diagramas de Pareto, apresentados nas Figuras 33 e 34 (nível de confiança de 95%), observa-se que somente a variável dosagem de silicato de sódio teve efeito significativo sobre a recuperação metalúrgica de manganês e nenhuma das variáveis estudadas foi significativa para o teor de Mn nos “concentrados” obtidos.

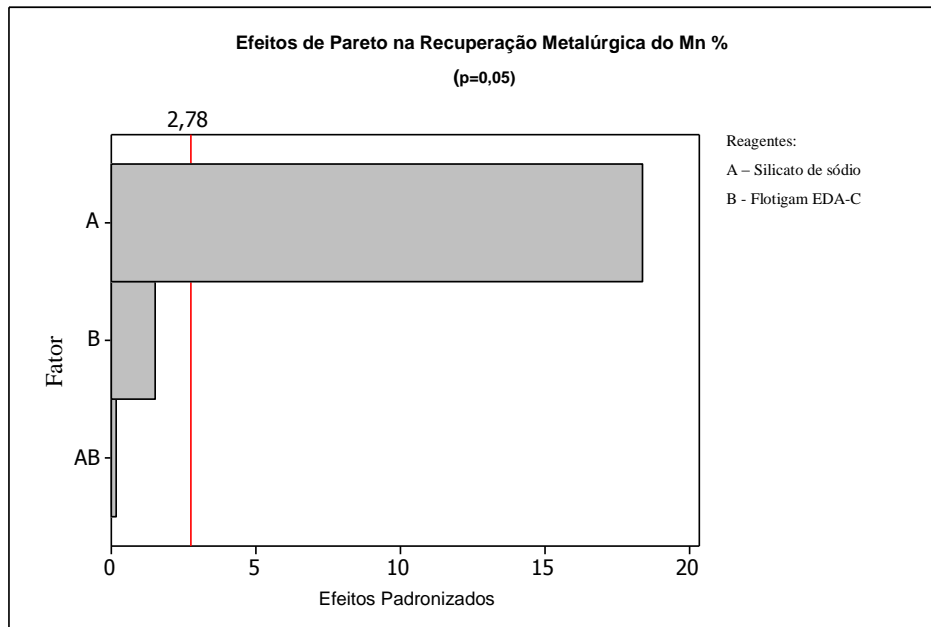


Figura 33: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de silicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%).

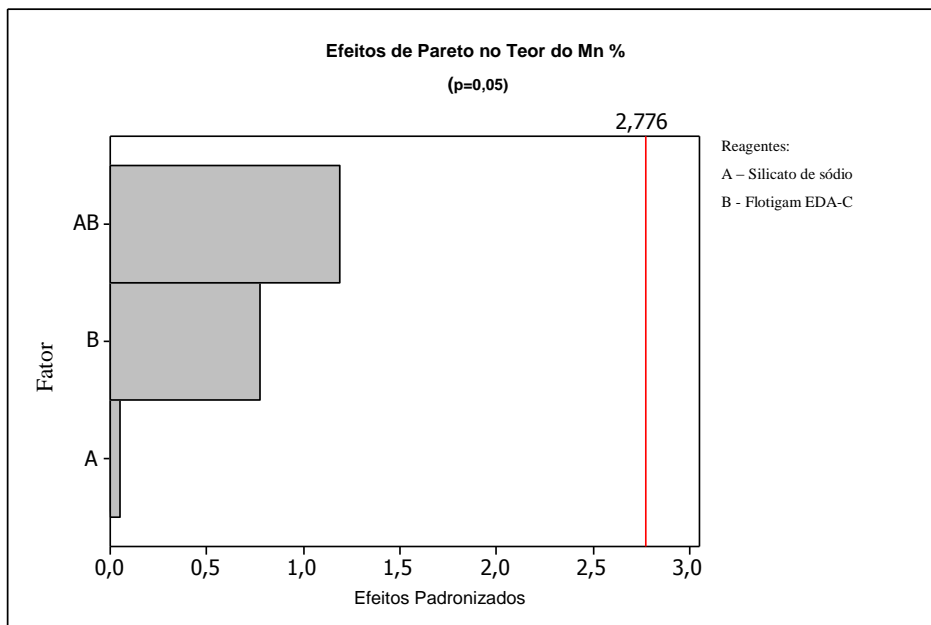


Figura 34: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de silicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.

Nas Figuras 35 e 36 estão apresentados os digramas de cubo, referentes aos valores médios das recuperações metalúrgicas e teores, respectivamente dos ensaios apresentados na Tabela 12. Observa-se que as recuperações metalúrgicas foram maiores para menores dosagens de silicato de sódio, independente da dosagem de amina Flotigam EDA-C.

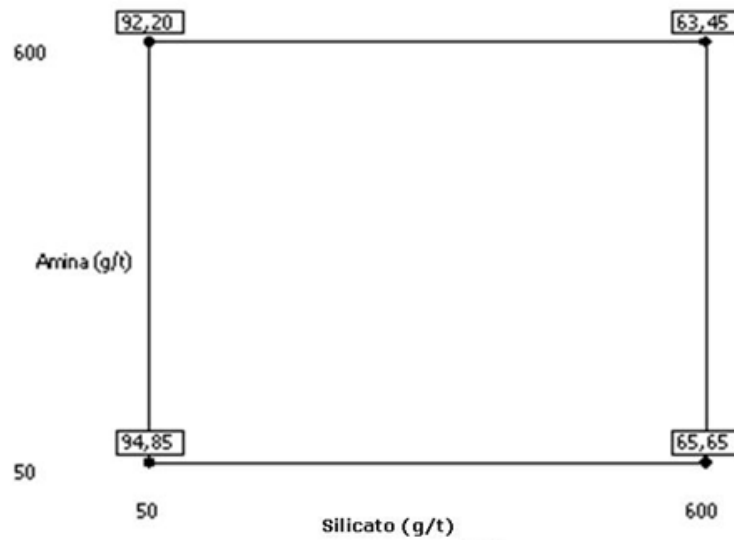


Figura 35: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.

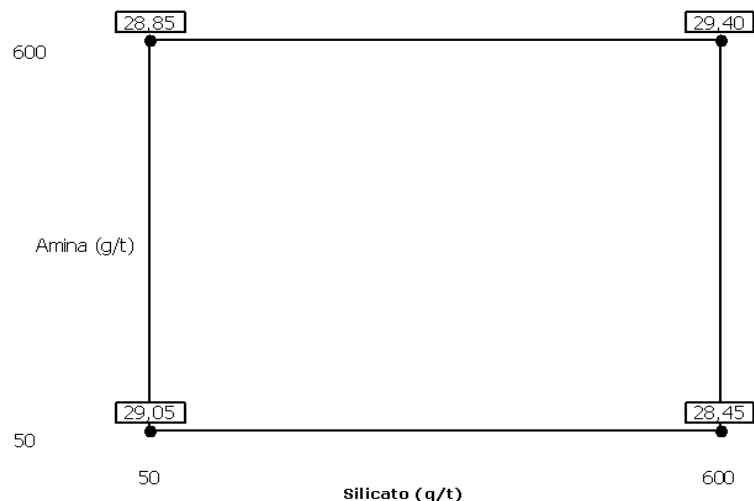


Figura 36: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.

Observa-se pela Figura 36 que o teor máximo de manganês no concentrado foi de 29,40%; ligeiramente maior do que o teor da alimentação 29,15% (Tabela 11).

5.4.2 Flotigam EDA-C e Fluorsilicato de Sódio

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados dos ensaios de flotação em bancada, efetuados com o Flotigam EDA-C e o fluorsilicato de sódio.

Tabela 13: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.

Teste	Fluorsilicato de sódio (g/t)	Flotigam EDA-C (g/t)	Rec. de Mn (%)	Teor de Mn (%)
1	600	50	79,7	28,3
2	50	50	92,4	27,6
3	50	600	90,2	27,7
4	50	600	89,1	27,5
5	600	50	72,5	28,1
6	600	600	64,2	28,2
7	50	50	94,7	27,6
8	600	600	69,0	28,6

Pelos diagramas de Pareto, apresentados nas Figuras 37 e 38 (nível de confiança de 95%), observa-se que tanto a dosagem de fluorsilicato de sódio quanto de amina tiveram efeito significativo sobre a recuperação metalúrgica de manganês e somente a dosagem de fluorsilicato de sódio foi significativa para o teor de Mn nos “concentrados” obtidos.

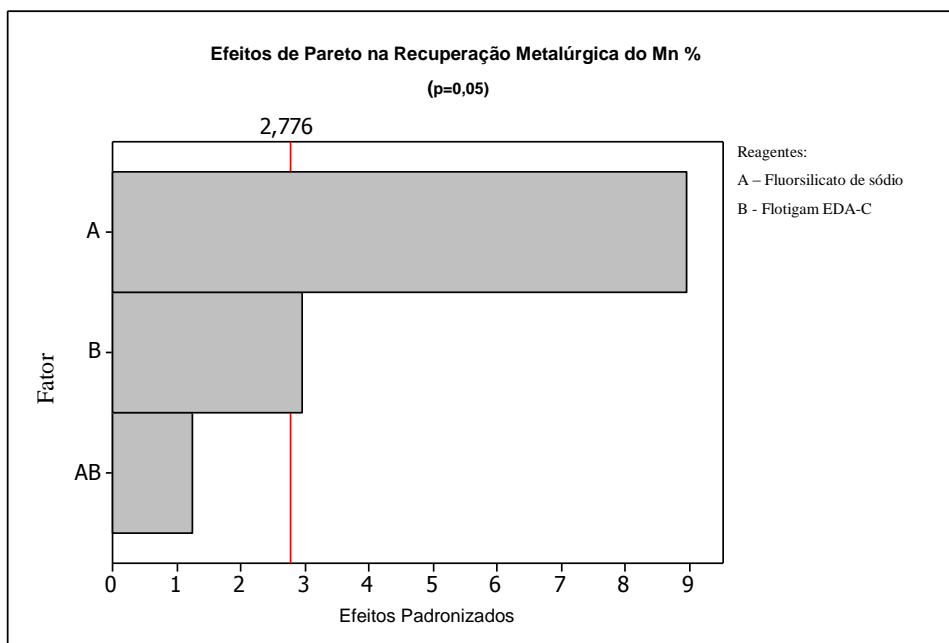


Figura 37: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de fluorsilicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%).

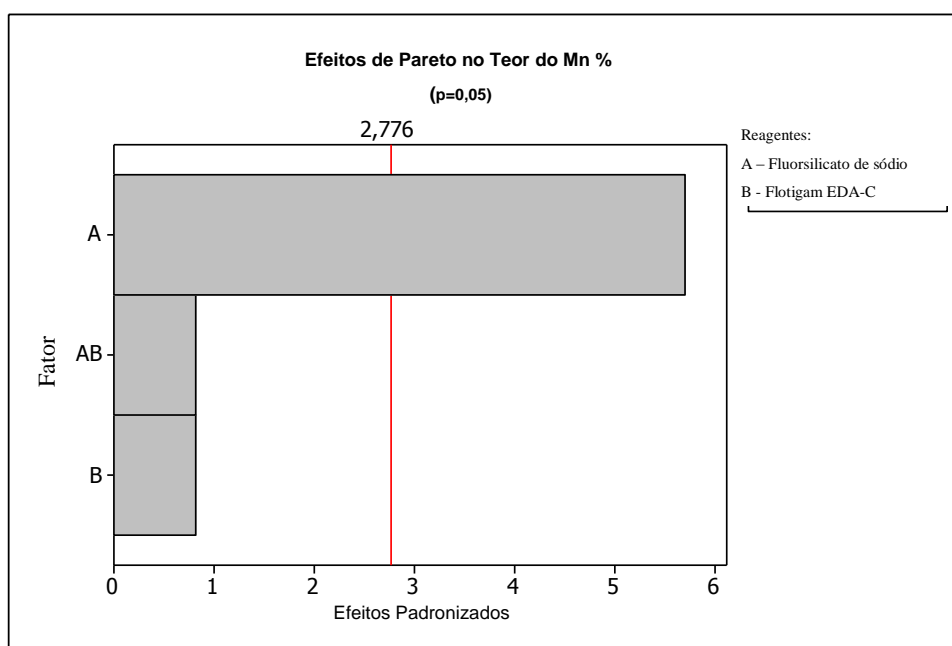


Figura 38: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de fluorsilicato de sódio e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.

Nas Figuras 39 e 40 estão apresentados os diagramas de cubo, referentes aos valores médios das recuperações metalúrgicas e teores, respectivamente dos ensaios apresentados na Tabela 13. Observa-se que as recuperações metalúrgicas foram maiores

para menores dosagens de fluorsilicato de sódio independente da dosagem de amina e que os teores de Mn foram baixíssimos, em torno de 28%.

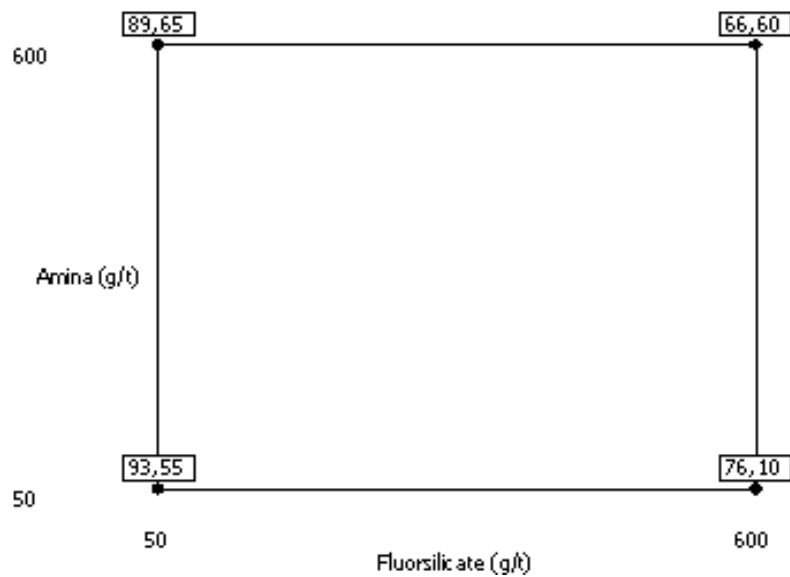


Figura 39: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.

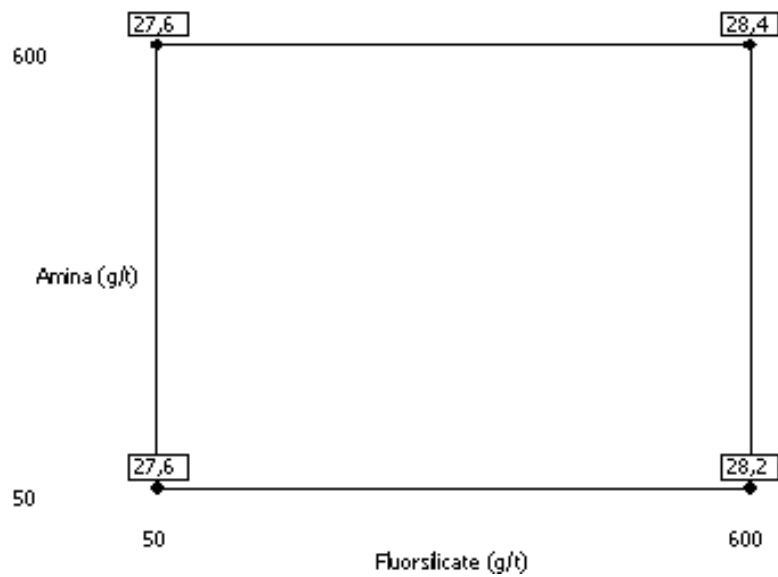


Figura 40: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.

5.4.3 Flotigam EDA-C e Floatan M3

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados dos ensaios de flotação em bancada, efetuados com o Flotigam EDA-C e o Floatan M3.

Tabela 14: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e Floatan M3.

Teste	Floatan M3 (g/t)	Flotigam EDA-C (g/t)	Rec. Met. Mn (%)	Teor de Mn (%)
1	600	600	81,5	30,1
2	600	50	61,2	29,1
3	50	600	97,9	30,0
4	50	50	97,0	29,4
5	50	600	97,1	28,7
6	600	600	83,4	29,4
7	600	50	59,1	29,3
8	50	50	95,7	29,0

Pelos diagramas de Pareto, apresentados nas Figuras 41 e 42 (nível de confiança de 95%), observa-se que somente a dosagem de Floatan M3 teve efeito significativo sobre a recuperação metalúrgica de manganês e nenhuma das variáveis estudadas foi significativa para o teor de Mn nos “concentrados” obtidos.

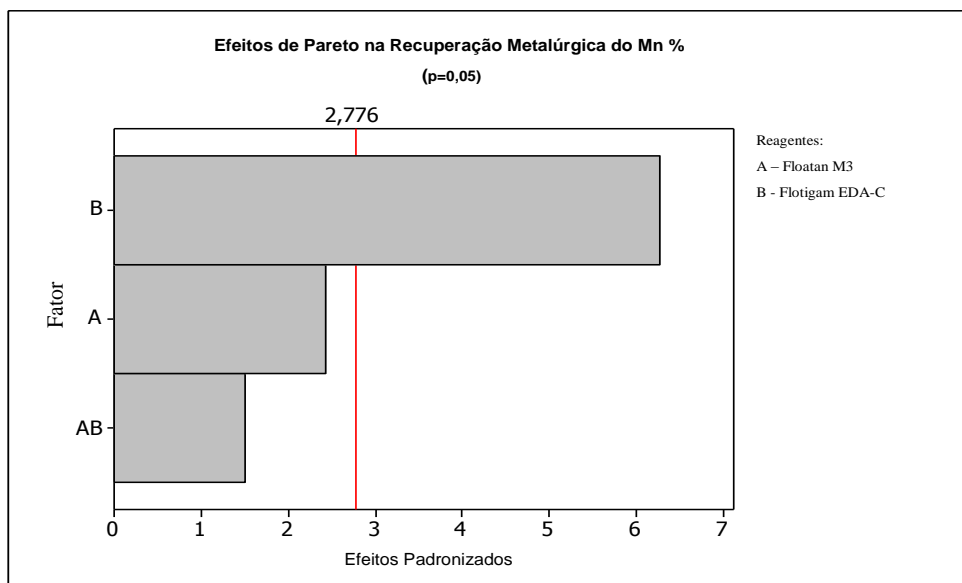


Figura 41: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de Floatan M3 e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%).

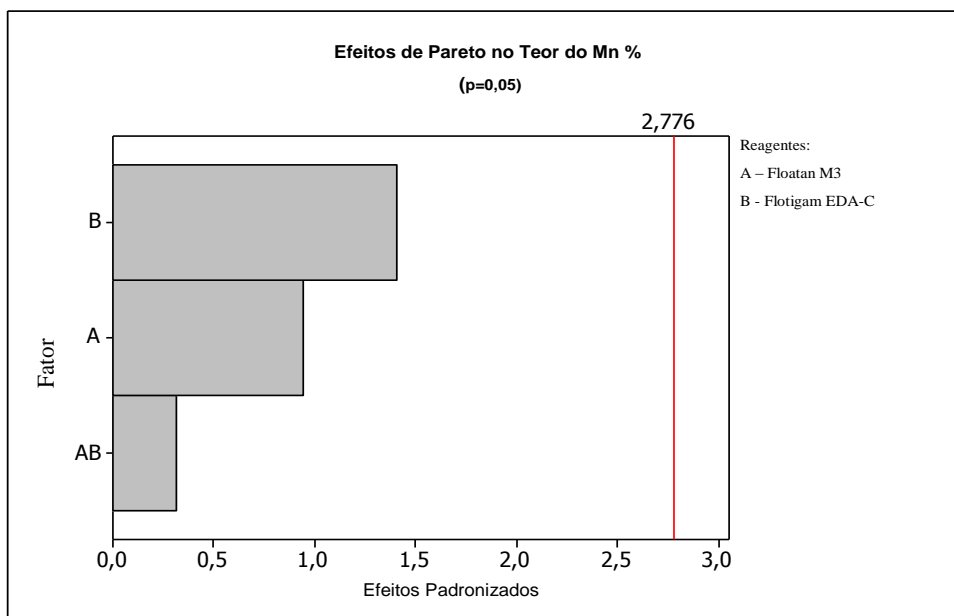


Figura 42: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de Floatan M3 e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.

Nas Figuras 43 e 44 estão apresentados os digramas de cubo, referentes aos valores médios das recuperações metalúrgicas e teores, respectivamente dos ensaios apresentados na Tabela 14. Observa-se que as recuperações metalúrgicas foram maiores para menores dosagens de Flotigam EDA-C, independente das dosagens de Floatan M3 e que para os níveis superiores das variáveis estudadas (600 g/t) de Flotigam EDA-C e Floatan M3 o teor de Mn no concentrado foi de 29,75%.

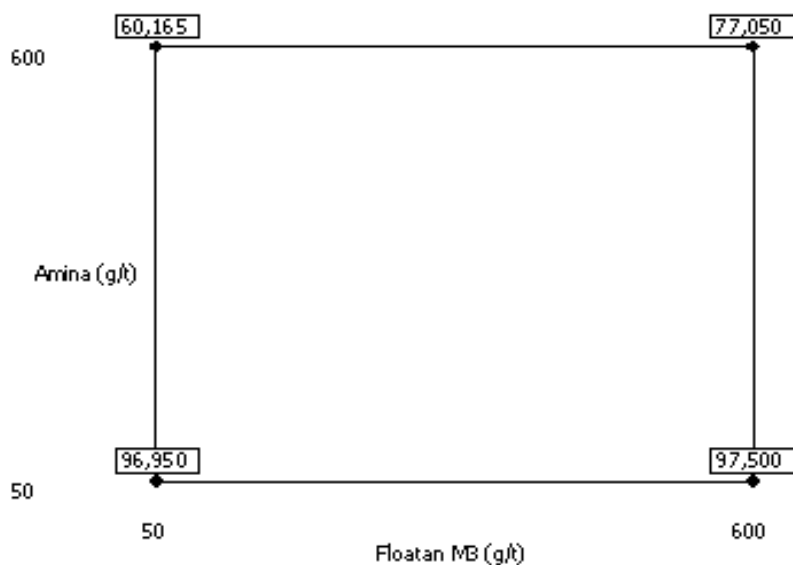


Figura 43: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e Floatan M3.

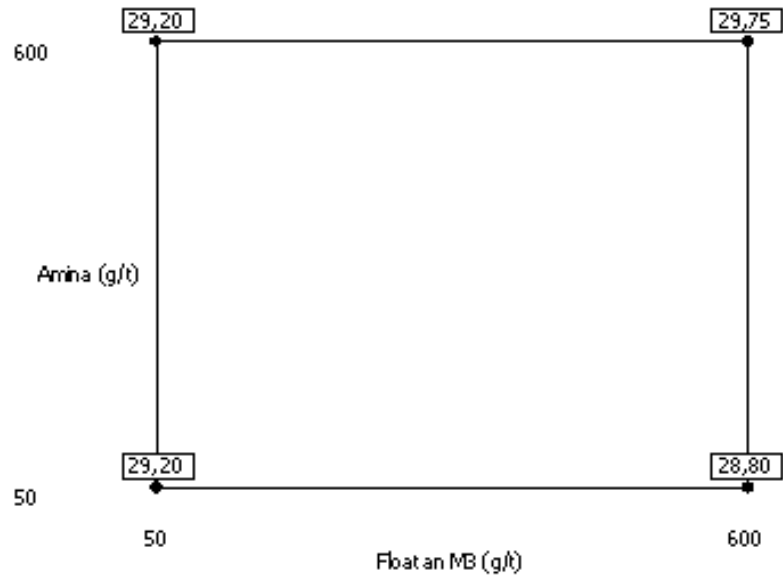


Figura 44: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e Floatan M3.

5.4.4 Flotigam EDA-C e Amido de Milho

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados dos ensaios de flotação em bancada, efetuados com o Flotigam EDA-C e o amido de milho.

Tabela 15: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de milho.

Teste	Amido (g/t)	Flotigam EDA-C (g/t)	Rec. Met. Mn (%)	Teor de Mn (%)
1	50	50	94,6	28,0
2	600	600	59,9	29,0
3	600	600	63,6	29,2
4	50	50	94,1	28,1
5	50	600	96,1	28,0
6	50	600	96,1	28,0
7	600	50	62,0	28,5
8	600	50	59,3	28,5

Pelos diagramas de Pareto, apresentados nas Figuras 45 e 46 (nível de confiança de 95%), observa-se que somente a dosagem de amido teve efeito significativo sobre a recuperação metalúrgica de manganês e todas as variáveis estudadas foram significativas para o teor de Mn nos “concentrados” obtidos.

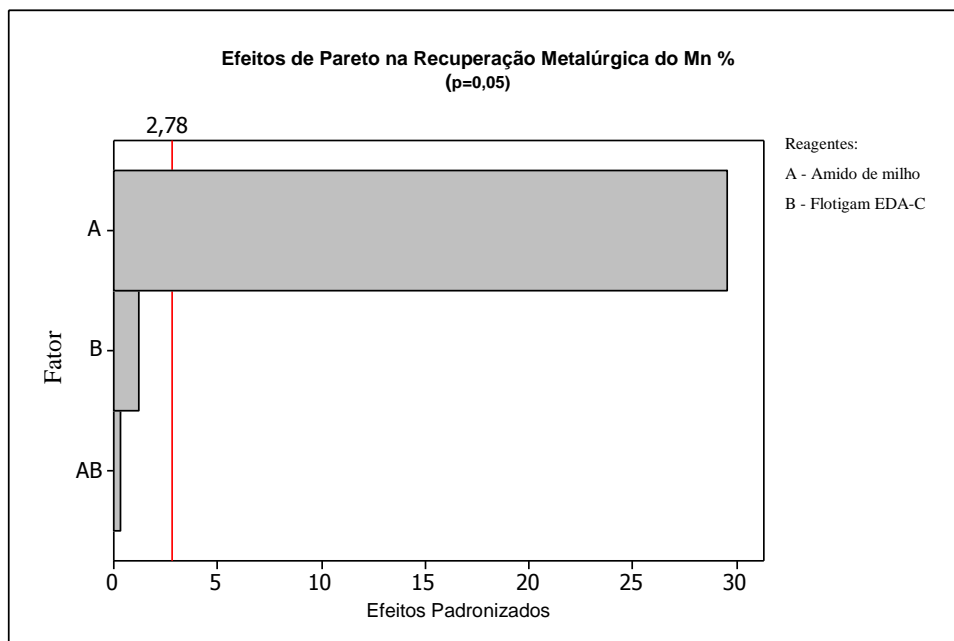


Figura 45: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de milho e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%).

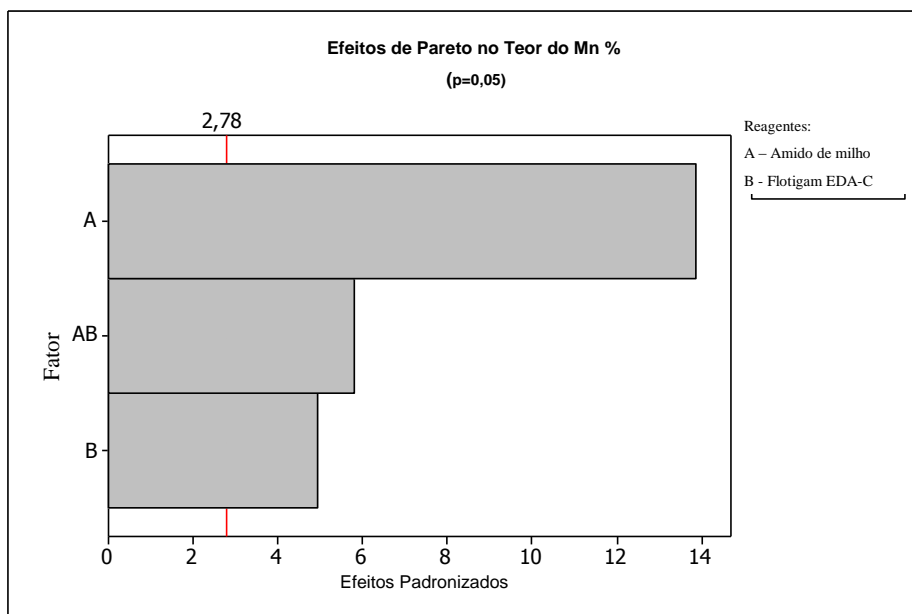


Figura 46: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de milho e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.

Nas Figuras 47 e 48 estão apresentados os digramas de cubo, referentes aos valores médios das recuperações metalúrgicas e teores, respectivamente dos ensaios apresentados na Tabela 15. Observa-se que as recuperações metalúrgicas foram maiores para menores dosagens de amido de milho, independente das dosagens de Flotigam EDA-C. No entanto, os teores obtidos nos concentrados foram muito baixos (Figura 48).

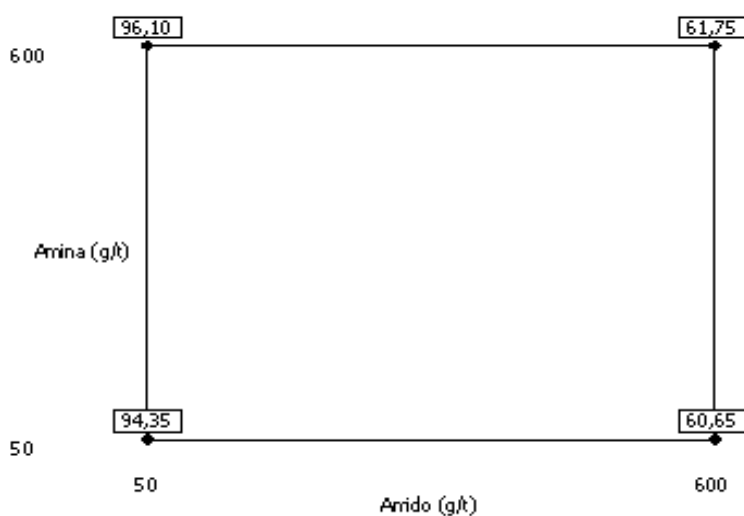


Figura 47: Gráfico de cubo dos valores médios recuperação metalúrgica de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de milho.

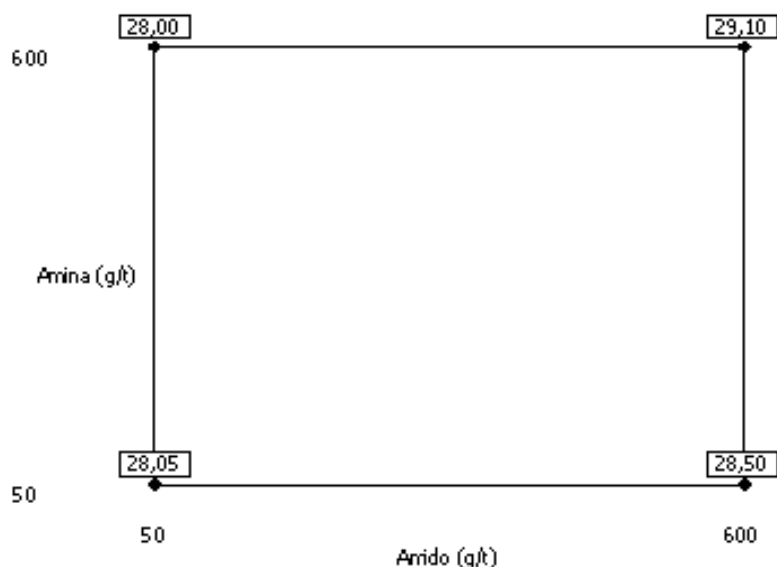


Figura 48: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de milho.

5.4.5 Flotigam EDA-C e Amido de Mandioca

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados dos ensaios de flotação em bancada, efetuados com o Flotigam EDA-C e o amido de mandioca.

Tabela 16: Resultados dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.

Teste	Amido de mandioca (g/t)	Flotigam EDA-C (g/t)	Rec. Met. Mn (%)	Teor de Mn (%)
1	50	600	96,3	29,1
2	50	600	93,4	28,9
3	50	50	94,4	28,9
4	600	50	64,2	28,2
5	600	50	60,4	28,9
6	600	600	66,3	29,4
7	600	600	65,0	29,1
8	50	50	90,6	28,7

Pelos diagramas de Pareto, apresentados nas Figuras 49 e 50 (nível de confiança de 95%), observa-se que somente a dosagem de amido de mandioca teve efeito

significativo sobre a recuperação metalúrgica de manganês e as variáveis estudadas não foram significativas para o teor de Mn nos “concentrados” obtidos.

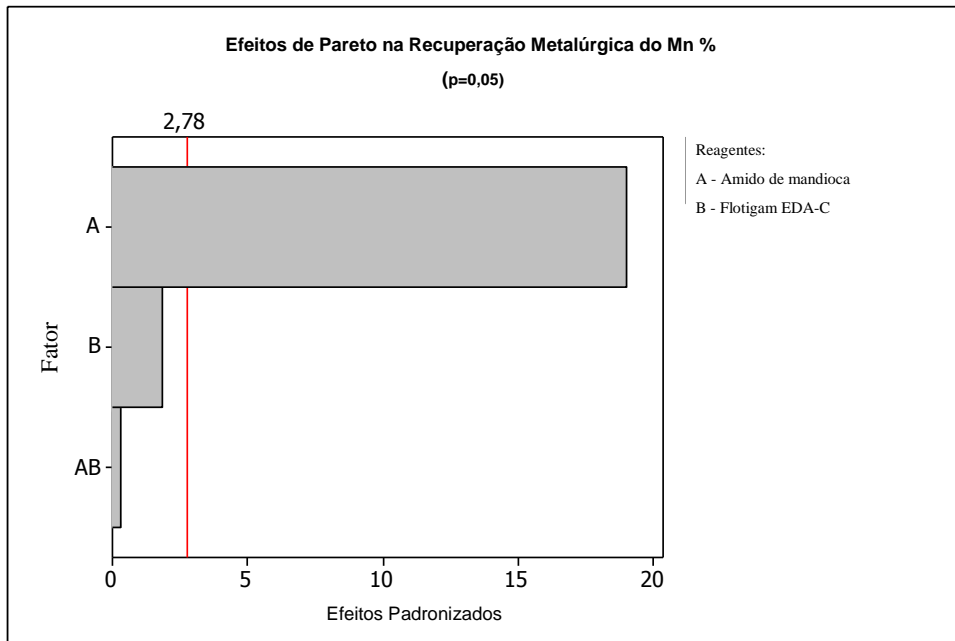


Figura 49: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de mandioca e Flotigam EDA-C sobre a recuperação metalúrgica do Mn (%).

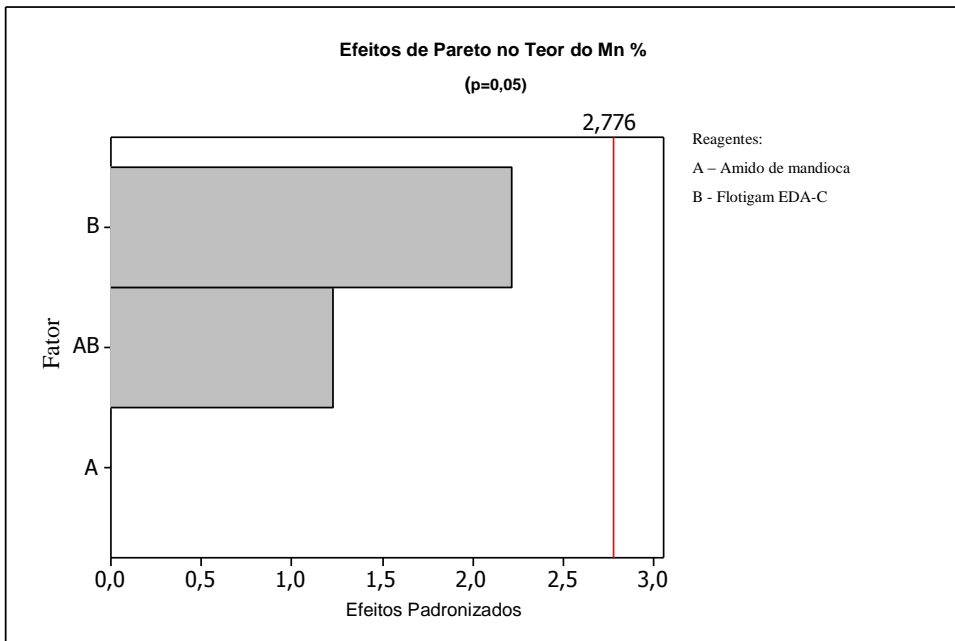


Figura 50: Diagrama de Pareto mostrando a influência das dosagens de amido de mandioca e Flotigam EDA-C sobre o teor de Mn no “concentrado”.

Nas Figuras 51 e 52 estão apresentados os digramas de cubo, referentes aos valores médios das recuperações metalúrgicas e teores, respectivamente dos ensaios apresentados na Tabela 16. Observa-se que as recuperações metalúrgicas foram maiores para menores dosagens de amido de mandioca. No entanto, os teores obtidos nos concentrados foram baixíssimos (Figura 52) como em todos os ensaios com os outros depressores apresentados anteriormente.

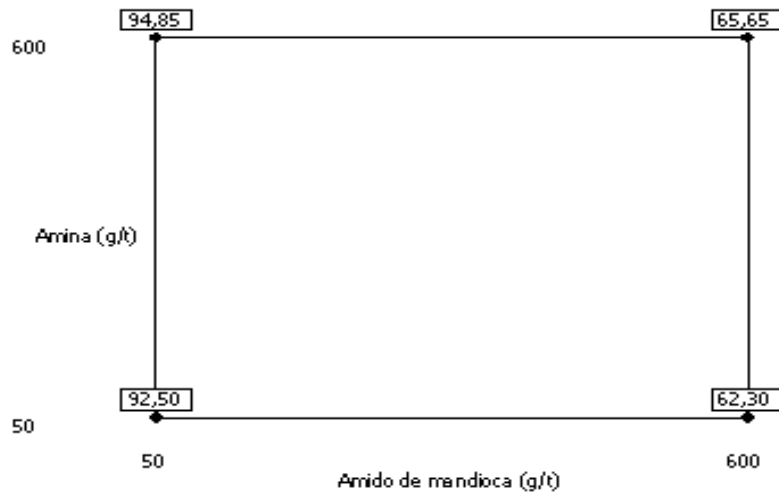


Figura 51: Gráfico de cubo dos valores médios de recuperação metalúrgica de Mn dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.

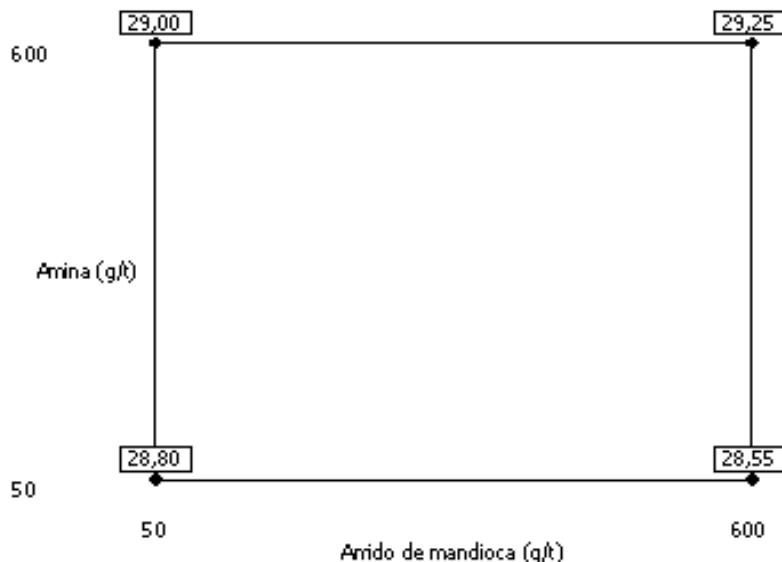


Figura 52: Gráfico de cubo dos valores médios de teor de Mn nos concentrados dos ensaios de flotação com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.

O minério sílico-carbonatado de Morro da Mina possui mineralogia complexa, constituída de carbonatos [rodocrosita - MnCO_3 , dolomita - $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$, magnesita – MgCO_3 , huntita – $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_4$], silicatos, sulfetos e óxidos. Os minerais levemente solúveis liberam íons (Mn^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+}) na polpa. Tais íons no pH 10 formam hidroxocomplexos da forma $\text{M}(\text{OH})^+$, que são atraídos pelas superfícies dos minerais, carregados negativamente (silicatos e outros) e em seguida formam pontes de hidrogênio com os silicatos (rodonita, tefroíta, espessartita, quartzo) e posteriormente há a liberação de água, tornando as superfícies dos minerais carregadas positivamente (Fuerstenau et al., 1985), evitando a adsorção do cátion eteramônio.

Pelo diagrama de distribuição de espécies apresentado na Figura 8, no pH 10 há a formação de $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ e $\text{MnO}(\text{OH})_2(s)$ coloidal (Rocha e Afonso, 2012), que se precipita indiscriminadamente sobre as superfícies dos minerais presentes (Figura 27), formando o “*slime coating*”, que reduz a seletividade na flotação, daí a razão dos baixos teores dos “concentrados” obtidos para todos os depressoires utilizados.

6 CONCLUSÕES

- Os testes de microflotação mostraram que a flotabilidade da rodonita, quartzo e rodocrosita com o coletor Flotigam EDA-C (5mg/L) foram de 90%; 75% e 21%, respectivamente, no pH 10.
- Dentre os reagentes testados inicialmente como depressores nos testes de microflotação, o amido de milho foi o mais seletivo na depressão dos minerais de manganês rodonita e rodocrosita.
- Verificou-se que a presença do cátion metálico divalente Mn^{++} reduziu a recuperação do quartzo e da rodonita de 74% e 94%, respectivamente, na dosagem de 100 mg/L.
- Os estudos de potencial zeta mostraram que o mecanismo de adsorção do coletor Flotigam EDA-C e dos depressores na superfície dos minerais foi por atração física.
- A presença dos cátions Mn^{++} favoreceu a formação e precipitação de hidróxidos complexos de manganês na superfície da rodonita, do quartzo e da rodocrosita, revertendo o potencial zeta dos mesmos, no pH 10.
- Os resultados obtidos nos testes de flotação em bancada não foram promissores, não houve sinergia entre os reagentes escolhidos, sendo que somente as dosagens dos depressores influenciaram discretamente no teor e na recuperação metalúrgica do Mn.
- O baixo desempenho do coletor Flotigam EDA-C nos testes de flotação em bancada provavelmente ocorreu devido à quimissorção de hidróxidos complexos $Ca(OH)^+$, $Mg(OH)^+$ e $Mn(OH)^+$, formados a partir dos cátions divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+}), provenientes da dissolução dos minerais levemente solúveis (dolomita, magnesita, huntita e rodocrosita), sobre as superfícies dos silicatos de manganês (tefroíta, rodonita e espessartita) além da precipitação das espécies $Mn(OH)_{2(s)}$ e $MnO(OH)_{2(s)}$ coloidais, levando à formação de “*slime coating*”.

7 REFERÊNCIAS

ABEIDU, A. M.. (1973). *The Feasibility of Activation of Manganese Minerals Flotation*. JIM, vol. 14, p. 45-49.

ABREU, S. F. (1973). *Recursos Minerais do Brasil*. Editora Edgard Blucher LTDA, vol. 2, Cap. 14, p.492-550,. São Paulo.

ALBUQUERQUE, R. O. de, (2010). *Alternativas de Processo para Concentração do Minério Fósforo-Uranífero de Itataia*. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 214 p., Belo Horizonte.

ACEVEDO, G. S. (1977) *Flotation of silicate-carbonated manganese ores using oleic acid and depressors*. In: CASTRO, S., ALVAREZ, J. (ed). *Avances en flotación*. Universidad de Concepción v.3, p.50-60.

ALCÂNTARA, G. A. G.(2010). *Estudos de flotabilidade de minerais de manganês e quartzo com amina e quebracho*. Monografia (Graduação em Engenharia de Minas), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 26 p., Ouro Preto.

ANDRADE, E. M. (2010). *Estudos de depressores na flotação de finos de minério de manganês com oleato de sódio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 125p., Ouro Preto.

ANDRADE, E. M., LEÃO, V. A., LIMA, R. M. F. (2011). *Influência da adição de fluorsilicato de sódio sobre a flotabilidade de minerais de manganês e quartzo com oleato de sódio*. REM, 64(2), p. 219-225.

ANDRADE, E. M., COSTA. B. L. C. M., ALCÂNTARA, G. A. G., LIMA, R. M. F. (2012). *Flotation of manganese minerals and quartz by sodium oleate and water glass*. Latin American Applied Research. v. 42, p. 39-43.

ANDRADE, V. L. L (1978). *Estudos de Concentração do Gondito*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 70 p., Belo Horizonte.

BULATOVIC, S. M. (2007). *Handbook of Flotation Reagents*. Elsevier Science & Technology Books, v. 1, 448p.

CIMINELLI, V. S. T. (1980). *Estudos de Mecanismos de Adsorção de Reagentes de Flotação em Minerais do Gondito*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 74 p. Belo Horizonte.

FUERSTENAU, M.C., MILLER, J. D. and KUHN, M. C. (1985). *Chemistry of Flotation*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 177 p. New York.

FUERSTENAU, D.W., and SHIBATA, J. (1999). *On using electrokinetics to interpret the flotation and interfacial behavior of manganese dioxide*. Int. Journal of Mineral Processing, v. 57,p. 205 – 217.

FUERSTENAU, D.W., PRADIP (2005). *Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals*. Advances in Colloid and Interface Science, v. 114–115, p. 9 – 26.

IBRAM (2011). *Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira*. 6ª edição, 28 p., disponível no sítio: <http://www.ibram.org.br/>, último acesso em 06/12/2012.

LEJA, J. (2004). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Second edition: RAO, S.R., v. 2, 758 p., New York.

LIMA, R. M. F. (1997). *Adsorção de Amido e Amina na Superfície da Hematita e do Quartzito e sua Influência na Flotação*. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e

de Minas), Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 238 p. Belo Horizonte.

LIMA, R. M. F.; VASCONCELOS J. A.; da SILVA, G. R. (2008). *Flotação aniônica de rejeito de minério de manganês*. REM: Revista da Escola de Minas, v. 61 (n. 3), p. 337-342, Ouro Preto.

LIMA, R.M.F.; COSTA, B.L.C.M; VITTI, R.C.C. (2009). *Flotabilidades de Minerais Presentes em Minério de Manganês Sílico-carbonatado da Região de Conselheiro Lafaiete – MG*. In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 445 – 451p, Gramado.

LIMA, R. M. F.; PEREIRA, E.E; REIS, E. L.; SILVA, G. R.(2010). *Caracterização e Concentração de Rejeito de Minério de Manganês*. 65º Congresso Anual da ABM, p. 116-1125. Rio de Janeiro.

LOPES, G. M.. (2009). *Flotação Direta de Minério de Ferro*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 176 p., Ouro Preto.

MARINAKIS, K. I., SHERGOLD, H. L. (1985). *Influence of Sodium Silicate addition on the Adsorption of Oleic Acid by Fluorite, Calcite and Barite*. International Journal of Mineral Processing, v.14, p. 177-193.

MONTE, M. B. M.; PERES A. E. C. (2004). *Química de superfície na flotação*. Tratamento de Minérios, CETEM, p.339 – 407, Rio de Janeiro.

NASCIMENTO, D. R., PEREIRA, R. D. LIMA, R. M. F. (2013). *Influence of sodium silicate on floatability and charge of hematite and quartz with sodium oleate*. Latin American Applied Research (no prelo).

PERES, A. E. C; COELHO, E. M.; ARAÚJO, A.C. (1980). *Flotação, espessamento, filtração, deslamagem e floculação seletiva*. Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco, p. 205-240, Recife.

PERES, A. E. C; SALUM, M. J. G.; VALADÃO, G. E. S. ARAÚJO, A. C. (2007). *Métodos de Concentração In. Introdução ao Tratamento de Minérios*. Editora UFMG, p. 105-139, Belo Horizonte.

REIS, E. L. (2005). *Caracterização de Resíduos Provenientes da Planta de Beneficiamento do Minério de Manganês Sílico-Carbonatado da RDM – Unidade Morro da Mina*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 124 p., Ouro Preto.

ROCHA, R. A.; AFONSO, J. C. (2012). *Elemento Químico Manganês*. Revista Química Nova na Escola, Vol. 34, Nº 2, p. 103-105.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M.C; DUTRA, A. J. B.; PENNA, M. T. M. (2008). *Manganês*. CETEM. *Rochas e Minerais Industriais*, p. 633-648, Rio de Janeiro.

SILVA, G. R. (2007). *Flotação de Finos de Rejeito de Minério de Manganês Sílico-Carbonatado*. Ouro Preto, 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 106 p.,Ouro Preto.

QUARESMA, L. F. (2009). *Perfil da mineração de manganês*. Relatório Técnico 19, Projeto ESTAL, MME/SGM – Banco Mundial, J. Mendo Consultoria, 41 p. Brasília.

SMITH, R. W. e AKHTAR, S. (1976). *Cationic Flotation of Oxides and Silicates*. FUERSTENAU, M. C. ed. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v.1, cap. 5, p. 87-116.

TRAMP, N. e RAMSEY, J. (2010). *Manganese Recovery: Missouri River Nodules*. South Dakota School of Mines and Technology. 26 p..

VIANA, N. C. S. (2009). *Mineralogia, Calcinação e Nova Classificação Tipológica de Minérios de Manganês Sílico-Carbonatados*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 156 p, Ouro Preto.

WEISS, N. Flotation Economics. In: FUERSTENAU, D. W. ed, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962, cap. 22, 585-611 p.

WILLS, B.A.; MUNN, N. M. (2006). *Mineral Processing Technology*. Elsevier Science & Technology Books, Edition 7, 267-352p.

ANEXO I

Tabela 17: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.

Resultados dos ensaios de flotação em bancada com coletor eteramina Flotigam EDA-C e depressor silicato de sódio, no pH 10.						
Teste 1 (50 g/t de coletor, 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	42	7	28	12	6
	Afundado	595	93	29	173	94
	Total	637	100	29	185	100
Réplica Teste 1	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	27	4	27	7	4
	Afundado	599	96	29	174	96
	Total	626	100	29	181	100
Teste 2 (600g/t de coletor e 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	53	8	28	15	8
	Afundado	577	92	29	169	92
	Total	630	100	29	184	100
Réplica Teste 2	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	49	8	27	13	7
	Afundado	583	92	28	166	93
	Total	632	100	28	179	100
Teste 3 (50 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	228	36	28	64	37
	Afundado	399	64	28	110	63
	Total	627	100	28	174	100
Réplica Teste 3	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	206	33	28	59	32
	Afundado	424	67	29	124	68
	Total	630	100	29	183	100
Teste 4 (600 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	246	39	28	70	38
	Afundado	380	61	29	112	62
	Total	626	100	29	182	100
Réplica Teste 4	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	227	36	28	63	35
	Afundado	402	64	29	118	65
	Total	628	100	29	180	100

Tabela 18: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio

Resultados dos ensaios de flotação em bancada com coletor eteramina Flotigam EDA-C e depressor fluorsilicato de sódio, no pH 10.						
Teste 1 (50 g/t de coletor, 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa %	Teor Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	47	7	28	13	8
	Afundado	580	93	28	160	92
	Total	627	100	28	173	100
Réplica Teste 1	Produto	Massa (g)	Massa %	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	32	5	28	9	5
	Afundado	586	95	28	162	95
	Total	618	100	28	171	100
Teste 2 (600g/t de coletor e 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa %	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	61	10	28	17	10
	Afundado	568	90	28	158	90
	Total	630	100	28	175	100
Réplica Teste 2	Produto	Massa (g)	Massa %	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	66	11	28	19	11
	Afundado	560	89	28	154	89
	Total	626	100	28	173	100
Teste 3 (50 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa %	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	142	22	25	35	20
	Afundado	491	78	28	139	80
	Total	632	100	28	174	100
Réplica Teste 3	Produto	Massa (g)	Massa %	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	178	29	27	48	28
	Afundado	445	71	28	125	72
	Total	623	100	28	173	100
Teste 4 (600 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa %	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	230	37	27	62	36
	Afundado	395	63	28	112	64
	Total	625	100	28	174	100
Réplica Teste 4	Produto	Massa (g)	Massa %	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	207	33	26	54	31
	Afundado	421	67	29	120	69
	Total	628	100	28	174	100

Tabela 19: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e Floatan M3.

Resultados dos ensaios de flotação em bancada com coletor eteramina Flotigam EDA-C e depressor Floatan M3, no pH 10.						
Teste 1 (50 g/t de coletor, 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	22	3	25	6	3
	Afundado	607	97	29	179	97
	Total	629	100	29	184	100
Réplica Teste 1	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	30	5	26	8	4
	Afundado	597	95	29	173	96
	Total	627	100	29	181	100
Teste 2 (600g/t de coletor e 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	17	3	24	4	2
	Afundado	616	97	30	185	98
	Total	633	100	30	189	100
Réplica Teste 2	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	20	3	27	5	3
	Afundado	606	97	29	174	97
	Total	625	100	29	179	100
Teste 3 (50 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	247	39	28	70	39
	Afundado	380	61	29	111	61
	Total	627	100	29	181	100
Réplica Teste 3	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	262	42	28	74	41
	Afundado	365	58	29	107	59
	Total	627	100	29	181	100
Teste 4 (600 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	141	22	24	34	19
	Afundado	489	78	30	147	81
	Total	630	100	29	181	100
Réplica Teste 4	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	114	18	26	30	17
	Afundado	512	82	29	151	83
	Total	626	100	29	180	100

Tabela 20: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de milho.

Resultados dos ensaios de flotação em bancada com coletor eteramina Flotigam EDA-C e depressor amido de milho, no pH 10.						
Teste 1 (50 g/t de coletor, 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	36	6	27	9	5
	Afundado	594	94	28	166	95
	Total	630	100	28	176	100
Réplica Teste 1	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	39	6	27	10	6
	Afundado	590	94	28	166	94
	Total	629	100	28	176	100
Teste 2 (600g/t de coletor e 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	27	4	25	7	4
	Afundado	600	96	28	168	96
	Total	627	100	28	174	100
Réplica Teste 2	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	27	4	25	7	4
	Afundado	602	96	28	168	96
	Total	629	100	28	175	100
Teste 3 (50 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	248	40	27	66	38
	Afundado	380	60	28	108	62
	Total	629	100	28	175	100
Réplica Teste 3	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	266	42	27	71	41
	Afundado	363	58	28	103	59
	Total	629	100	28	174	100
Teste 4 (600 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	256	43	26	67	40
	Afundado	345	57	29	100	60
	Total	600	100	28	166	100
Réplica Teste 4	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	227	36	29	66	36
	Afundado	395	64	29	115	64
	Total	622	100	29	181	100

Tabela 21: Balanços de massa e metalúrgicos dos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.

Resultados dos ensaios de flotação em bancada com coletor eteramina Flotigam EDA-C e depressor amido de mandioca, no pH 10.						
Teste 1 (50 g/t de coletor, 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	38	6	27	10	6
	Afundado	590	94	29	170	94
	Total	629	100	29	181	100
Réplica Teste 1	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	61	10	28	17	9
	Afundado	571	90	29	164	91
	Total	632	100	29	181	100
Teste 2 (600g/t de coletor e 50 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	30	5	22	7	4
	Afundado	599	95	29	174	96
	Total	629	100	29	181	100
Réplica Teste 2	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	48	8	25	12	7
	Afundado	582	92	29	168	93
	Total	630	100	29	180	100
Teste 3 (50 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	233	37	27	62	36
	Afundado	394	63	28	111	64
	Total	628	100	28	173	100
Réplica Teste 3	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	251	40	29	72	40
	Afundado	381	60	29	110	60
	Total	632	100	29	182	100
Teste 4 (600 g/t de coletor e 600 g/t de depressor)	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	220	35	28	61	34
	Afundado	413	65	29	121	66
	Total	633	100	29	183	100
Réplica Teste 4	Produto	Massa (g)	Massa (%)	Mn (%)	Unid. Metálica (g)	Rec. metalúrgica (%)
	Flotado	224	35	29	64	35
	Afundado	409	65	29	119	65
	Total	634	100	29	183	100

ANEXO II

Tabela 22: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e silicato de sódio.

Sistema Amina e Silicato de Sódio					
Dosagem coletor/depressor	Amostra	% Mn	% Fe	% SiO₂	% Al₂O₃
50/50	Flotado	27,03	3,99	22,16	7,30
	Afundado	28,55	3,58	28,99	8,11
600/50	Flotado	27,69	3,54	20,96	7,06
	Afundado	28,86	3,44	28,84	8,11
50/600	Flotado	28,20	3,90	23,52	7,64
	Afundado	28,45	3,57	30,09	8,26
600/600	Flotado	28,01	3,92	23,90	7,68
	Afundado	29,37	3,47	29,88	8,02

Tabela 23: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e fluorsilicato de sódio.

Sistema Amina e Fluorsilicato de Sódio					
Dosagens coletor/depressor	Amostra	% Mn	% Fe	% SiO₂	% Al₂O₃
50/50	Flotado	27,64	3,69	23,13	7,47
	Afundado	28,10	3,67	29,49	8,13
600/50	Flotado	28,20	3,47	20,53	7,08
	Afundado	27,62	3,56	30,52	8,40
50/600	Flotado	26,75	4,03	24,02	7,68
	Afundado	28,32	3,55	30,39	8,36
600/600	Flotado	26,55	4,04	24,59	7,96
	Afundado	28,40	3,35	31,76	8,50

Tabela 24: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e Floatan M3..

Sistema Amina e Floatan-M3					
Dosagem coletor/depressor	Amostra	% Mn	% Fe	% SiO₂	% Al₂O₃
50/50	Flotado	27,20	5,15	23,20	7,99
	Afundado	27,70	3,60	27,75	8,16
600/50	Flotado	25,05	4,50	21,20	8,33
	Afundado	28,80	3,60	27,95	8,17
50/600	Flotado	28,35	3,80	23,25	7,90
	Afundado	29,20	3,60	29,95	8,47
600/600	Flotado	25,30	4,25	28,15	9,37
	Afundado	29,75	3,45	29,95	8,09

Tabela 25: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de milho.

Sistema Amina e Amido de Milho					
Dosagem coletor/depressor	Amostra	% Mn	% Fe	% SiO₂	% Al₂O₃
50/50	Flotado	26,7	3,82	21,36	7,02
	Afundado	28,0	3,53	29,72	8,30
600/50	Flotado	24,8	4,76	26,76	8,16
	Afundado	28,0	3,53	29,72	8,30
50/600	Flotado	24,8	4,76	26,76	7,75
	Afundado	28,5	3,28	31,20	8,52
600/600	Flotado	26,7	4,00	25,27	7,80
	Afundado	29,0	3,37	30,11	8,26

Tabela 26: Teores médios obtidos nos ensaios de flotação em bancada com Flotigam EDA-C e amido de mandioca.

Sistema Amina e Amido de Mandioca					
Dosagem coletor/depressor	Amostra	% Mn	% Fe	% SiO₂	% Al₂O₃
50/50	Flotado	26,5	4,1	21,63	7,36
	Afundado	28,2	3,6	28,90	8,14
600/50	Flotado	24,5	5,1	25,47	8,93
	Afundado	28,5	3,5	28,61	8,00
50/600	Flotado	26,3	3,9	24,56	7,75
	Afundado	29,4	3,4	31,48	8,50
600/600	Flotado	28,3	3,9	22,34	7,25
	Afundado	29,2	3,5	30,48	8,41