Helder Silva Souza

Concentração de rejeito de manganês por flotação

São Paulo
2014

Helder Silva Souza

Concentração de rejeito de manganês por flotação

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de concentração:
Engenharia Mineral

Orientador: Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

São Paulo
2014

Helder Silva Souza

Concentração de rejeito de manganês por flotação

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Mineral.

São Paulo
2014

Catálogo-na-publicação

Souza, Helder Silva
Concentração de rejeito de manganês por flotação / H.S.
Souza. -- São Paulo, 2014.
134 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Flotação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

Aos meus pais, Raimundo e Clea, com carinho.
À minha esposa Polly, meu grande amor.
E ao Augusto e à Helena, os “presentes” desta nova vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Dr. **Laurindo de Salles Leal Filho**, pela oportunidade de realizar este trabalho e pela supervisão acadêmica prestada durante o seu desenvolvimento.

À VALE, pelo patrocínio da pesquisa; e ao **Arildo Oliveira** e ao **Henry Galbiatti**, pela liberação e incentivos durante a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do LFQI, **Ivani, Wilson, André, Gabriela, Simone**, pela ajuda com os afazeres laboratoriais.

Aos colegas e amigos da Vale, que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Henrique Khan** e à **Dr.^a Maria Manuela Tassinari**, do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, pela disponibilização dos equipamentos necessários e pelo apoio.

A todos os colegas e professores do departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP.

Aos amigos **Francisco, Marco, Rogério, Robson, Daniela e Leyce**, pelo constante apoio e amizade.

Aos meus familiares e entes queridos, em especial, à **Pollyanna, ao Augusto e à Helena**, pelo apoio e carinho incondicionais na realização deste sonho.

A Deus, e àqueles que sempre me acompanham e olham por mim, dando-me forças para seguir meu caminho no cumprimento do meu dever, enfim a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, Muito Obrigado!

RESUMO

Este trabalho apresenta a rota de concentração de manganês através da flotação reversa de caulinita, presente na forma de ganga, em um rejeito proveniente do beneficiamento de minério manganês do Azul. Tem-se como objetivo o desenvolvimento da rota de concentração por flotação de finos de manganês através de coletores e depressores que conduzem a separação seletiva entre os minerais de manganês e de ganga, o que, possivelmente, contribuirá para o processamento de minérios atualmente considerados como marginais, aumentando a vida útil de reservas existentes e futuras, e promovendo o aproveitamento de minérios finos de manganês depositados em barragens. Inicialmente, realizou-se o estudo de caracterização mineralógica, subsidiando os estudos de flotação em bancada na definição da rota de concentração. Verificou-se que o rejeito é composto por caulinita (71% em massa) e, em menor proporção, por criptomelana-holandita (17% em massa). A caulinita apresenta liberação global de 88%, e os óxidos de manganês apresentam liberação de 52%, com aumento para os finos, sendo um aluminossilicato comum nos minérios brasileiros. Tendo em vista a tendência de exaustão dos minérios ricos, é quase inevitável o aumento da relevância de operações unitárias complementares de concentração no beneficiamento de minérios que serão explotados nas próximas décadas. Neste contexto, esta dissertação antecipa uma necessidade da indústria mineral. Estudos de flotação em escala de bancada, com amostras previamente deslamadas em 10 μm , foram realizados para a definição da rota de concentração. A melhor condição obtida para a concentração foi a de flotação catiônica reversa a 20% de sólidos, em $\text{pH} > 10$, usando como depressor fubá ou Fox Head G2241 (na concentração 227 mg/L ou 900 g/t) para a depressão dos minerais de manganês e o coletor amido-amina Flotigam 5530 (na concentração 1.360 mg/L ou 5.333 g/t.). No que diz respeito à cinética de flotação, após o condicionamento com os reagentes, o tempo de flotação do estágio *rougher* deve ser de 5-6 minutos, e do estágio *scavenger-1*, de 6 minutos, sem adição de reagentes. Os concentrados dessa 1ª etapa, após o condicionamento com o depressor (amido ou Fox Head na concentração de ~90 mg/L ou ~500 g/t) e o coletor (Flotigam 5530 ou Lilafлот 811M na concentração de ~364 mg/L

ou ~2030 g/t) em $\text{pH} > 10$, devem alimentar uma 2ª etapa, composta por um estágio *cleaner* realizado em 6 minutos, produzindo uma espuma que alimentará o próximo estágio, o *scavenger-2*. Este deverá ser flotado por 4 minutos, sem adição de reagentes. O estudo com reagentes indicou que o Fox Head G2241 e o fubá apresentam desempenhos semelhantes, e podem ser usados como depressores dos minerais de manganês. Em relação ao coletor catiônico, o coletor do tipo amido-amina (Flotigam 5530) é o mais indicado, pois apresentou melhores resultados de recuperação metalúrgica comparativamente à éter amina Lilafлот 811M. O rejeito, composto por caulinita e outros minerais argilosos apresenta notável capacidade de alterar as propriedades reológicas da polpa de flotação, prejudicando a mistura dos reagentes, influenciando a cinética de flotação e tornando extremamente relevante a realização da flotação em baixo percentual de sólidos (20% de sólidos).

Palavras-chave: Flotação. Manganês. Caulinita. Concentração de rejeito.

ABSTRACT

This paper presents the route of manganese concentration through the process of reverse flotation of kaolinite present in the tailings from the ore beneficiation of Manganese taken from the 'Mina Azul' mine located in Para Brazil. This research aims to develop a route of fine manganese concentration by flotation through the study of collectors and corn starch, that conduct the selective separation between the manganese minerals and gangue, This process could possibly contribute to the beneficiation of ores currently deemed marginal and consequently extend the useful life of existing and future reserves, as well as, make viable the exploitation of the fine manganese ores deposited in dams. Initially studies of mineralogy were conducted in order to obtain grants for laboratory scale flotation studies on the definition of the concentration route, where the waste is mainly composed of kaolinite (71 wt%) and smaller proportions of cryptomelane - hollandite (17 wt%) . Where kaolinite presents a global liberation of 88 % manganese oxides present a global release of 52 %, increasing the fine. The growing increase in the ore presented as a kaolinite contaminant motivated the execution of this research which focuses on the concentration of manganese ore tailings and evaluates several types of reagents, some already presented in the literature and others suggested in this dissertation. Kaolinite is an aluminosilicate common in Brazilian ores and considering the tendency for the exhaustion of rich ores it is almost inevitable that additional unit concentrations should be increasingly relevant in the beneficiation of ores to be exploited in the coming decades, this dissertation anticipates the future needs of the mineral industry. Flotation Studies on a laboratory scale with samples which had previously undergone 10 μ m desliming were performed in order to define the concentration route where the best condition was obtained for the concentration of cationic reverse flotation at 20 % solids at pH > 10 using as a depressant (or Starch Fox Head G2241 227 mg / L or 900 g / t) for depression of the minerals manganese, collector and starch - amine (5530 Flotigam 1.360 mg / L and 5.333 g / t). With regard to the kinetics of flotation, after conditioning with reagents, the time of the rougher flotation stage should be 5-6 minutes and the scavenger¹ - should be 6 minutes, without the addition of reagents. The concentrates during this 1st step,

after conditioning with depressant (starch or Fox Head on the concentration of ~ 90 mg / L or ~ 500 g / t) and collector (Flotigam Lilaflot 811m in 5530 or concentration of ~ 364 mg / L or ~ 2030 g / t) at pH > 10 should feed a 2nd stage consisting of a cleaning process. This in turn is followed by a scavenger-2 stage, where the cleaner flotation should be performed for 6 minutes, producing a foam which feeds the scavenger- 2 stage. It should be floated for 4 minutes without the addition of reagents. The study of reagents indicated that the Fox Head G2241 and corn have a similar performance and can be used as manganese mineral depressants, while in relation to the cationic collector starch - amine (Flotigam 5530) is the most suitable collector reagent. This is because it provided higher metallurgical recovery compared to 811m Lilaflot ether amine. The waste is composed predominantly of kaolinite, thus like other clay minerals it shows a remarkable ability to change the rheological properties of the flotation pulp thus damaging the mixing of the reactants and influencing the kinetics of flotation. This consequently makes it extremely relevant to the achievement of the flotation with 20% of solids.

Keywords: Flotation, Manganese concentration, Kaolinite, Concentration of tailings

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1 – Fluxograma de beneficiamento da Mina do Azul.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3 – Seção esquemática do depósito de manganês do Azul (BIONDI, 2003).....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4 – Estrutura da caulinita tipo tetraedro-octaedro.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 5 – Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 6 – Diagrama de especiação do manganês em solução aquosa</i>	<i>28</i>
<i>Figura 7 – Fluxograma de preparação da amostra</i>	<i>29</i>
<i>Figura 8 – Fluxograma da flotação catiônica reversa rougher e scavenger</i>	<i>34</i>
<i>Figura 9 – Fluxograma da flotação catiônica reversa rougher, scavenger e cleaner.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 10 – Fluxograma do circuito simplificado (rougher/scavenger/cleaner).....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 11 – Liberação global por fração dos óxidos de manganês e caulinita</i>	<i>46</i>
<i>Figura 12 – Influência da dosagem de coletor no desempenho da flotação.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 13 – Influência da dosagem de depressor no desempenho da flotação.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 14– Influência do pH no desempenho da flotação.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 15 – Configuração dos ensaios rougher, scavenger e cleaner</i>	<i>55</i>
<i>Figura 16 – Cinética com porcentagem de sólidos de 31% e 20%.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 17 – Comportamento do teor de Mn no produto afundado (concentrado).....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 18 – Influência do tempo de condicionamento do depressor na recuperação de SiO₂ e Mn na espuma.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 19 – Influência do tempo de condicionamento do depressor (Fox Head) a 20% de sólidos na recuperação de SiO₂ e Mn na espuma</i>	<i>70</i>
<i>Figura 20– Influência da porcentagem de sólidos na recuperação de Mn no afundado</i>	<i>70</i>
<i>Figura 21 – Influência do tempo de condicionamento do coletor na recuperação de SiO₂ e de Mn na espuma – polpa com 20% e 31% de sólidos</i>	<i>72</i>
<i>Figura 22 – Recuperação de SiO₂ e de Mn na espuma (PETB-74/76 e linha base RS).....</i>	<i>73</i>

LISTA DE QUADROS

<i>Quadro 1 – Minerais das tipologias do Azul.....</i>	<i>20</i>
<i>Quadro 2 – IEP do mineral caulinita</i>	<i>26</i>
<i>Quadro 3 – PZC ou IEP de alguns óxidos de manganês</i>	<i>27</i>
<i>Quadro 4 – Coletores catiônicos utilizados na flotação reversa.....</i>	<i>31</i>
<i>Quadro 5 – Agentes modificadores utilizados na flotação reversa e direta.....</i>	<i>31</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Condições experimentais de ensaios de flotação rougher e scavenger</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 2 – Condições experimentais de ensaios completos da flotação reversa.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 3 – Condições experimentais de ensaios simplificados rougher/scavenger/cleaner.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4 – Resultados de distribuição de teores.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 5 – Composição mineralógica por fração granulométrica</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 6 – Associações minerais dos óxidos de manganês.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 7 – Associações minerais da caulinita.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 8 – Distribuição do overflow e do underflow da deslamagem</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 9 – Balanços mássico e metalúrgico da deslamagem</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 10 – Análise granulométrica e distribuição de teores da alimentação da flotação.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 11 – Influência da dosagem de coletor no desempenho da flotação.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 12 – Influência da dosagem de depressor no desempenho da flotação.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 13 – Influência do pH de flotação no desempenho da flotação.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 14 – Desempenho da flotação com 31% de sólidos versus 38% de sólidos</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 15 – Desempenho da flotação com Lilafлот 811M versus Flotigam 5530 em pH=10,3.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 16 – Comparação de desempenho da flotação com fubá versus Fox Head.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 17 – Linha base para o circuito rougher/scavenger</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 18– Nova linha base para o circuito rougher/scavenger</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 19 – Concentração g/t versus mg/L dos reagentes no estágio cleaner</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 20 – Desempenho da flotação cleaner em pH~10.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 21 – Desempenho da flotação com fubá em novas dosagens.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 22 – Desempenho médio dos ensaios PETB-57/58 e PETB-60/61.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 23 – Concentração (g/t versus mg/L) dos reagentes no estágio cleaner.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 24 – Desempenho da flotação cleaner em pH~10 na presença de fubá</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 25 – Comparativo das linhas base fubá versus Fox Head circuito completo</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 26 – Desempenho da flotação com 500 g/t de fubá e 3.000 g/t de coletor.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 27 – Desempenho com 500 g/t de Fox Head e 3.000 g/t de coletor.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 28 – Concentração g/t versus mg/L dos reagentes utilizados no estágio cleaner.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 29 – Desempenho da flotação cleaner com fubá (91 mg/L) e coletor (364 mg/L).....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 30 – Desempenho da flotação cleaner com Lilafлот versus Flotigam 5530</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 31 – Parâmetros da cinética de flotação da caulinita e minerais de manganês.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 32 – Teores finais de Mn no afundado dos ensaios de cinética</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 33 – Influência do tempo de condicionamento do depressor Fox Head</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 34 – Influência do tempo de condicionamento do depressor a 20% de sólidos.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 35 – Condições experimentais variando o tempo de condicionamento do coletor.....</i>	<i>71</i>

<i>Tabela 36 – Influência do tempo de condicionamento do coletor no desempenho da flotação</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 37 – Porcentagem de sólidos nos ensaios de flotação.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 38 – Dosagem (g/t) e concentração (mg/L) de Fox Head e de Flotigam 5530.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 39 – Influência da porcentagem de sólidos no desempenho do concentrado (afundado).....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 40 – Desempenho comparativo entre os ensaios de flotação com o depressor Fox Head a 20% de sólidos e a linha base final RS.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 41 – Desempenho da flotação dos estágios rougher, scavenger e cleaner.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 42 – Influência da porcentagem de sólidos no desempenho da flotação rougher/scavenger.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 43 – Balanço global considerando a deslamagem e a flotação</i>	<i>76</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	<i>A Mina de Manganês do Azul</i>	18
2.2	<i>Composição dos minérios do Azul</i>	19
2.3	<i>Concentração de minérios de manganês</i>	20
2.4	<i>Flotação da caulinita</i>	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	<i>Preparação de amostras</i>	29
3.2	<i>Caracterização mineralógica</i>	30
3.3	<i>Reagentes</i>	31
3.4	<i>Preparação de reagentes</i>	31
3.4.1	<i>Preparação de depressores</i>	31
3.4.2	<i>Preparação de coletores</i>	32
3.5	<i>Ensaios de flotação</i>	33
3.5.1	<i>Ensaios de flotação catiônica reversa (rougher/scavenger)</i>	33
3.5.2	<i>Ensaios de flotação catiônica reversa (rougher/scavenger/cleaner)</i>	35
3.5.3	<i>Ensaios simplificados de flotação com alta porcentagem de sólidos</i>	38
3.6	<i>Estudos cinéticos de flotação</i>	39
3.7	<i>Tratamento dos resultados e controle dos ensaios de flotação</i>	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	<i>Estudos de caracterização</i>	42
4.1.1	<i>Análise granulométrica e distribuição de teores por fração</i>	42
4.1.2	<i>Composição mineralógica</i>	43
4.1.3	<i>Associações minerais dos óxidos de manganês</i>	44
4.1.4	<i>Associações minerais da caulinita</i>	45
4.2	<i>Caracterização da alimentação da flotação</i>	46
4.2.1	<i>Deslamagem</i>	46
4.2.2	<i>Granulometria e distribuição de teores da alimentação da flotação</i>	47
4.3	<i>Resultados da flotação catiônica reversa (rougher/scavenger)</i>	48
4.3.1	<i>Influência da dosagem do coletor</i>	49
4.3.2	<i>Influência da dosagem do depressor</i>	50
4.3.3	<i>Influência do pH de flotação</i>	51
4.3.4	<i>Influência da porcentagem de sólidos</i>	52
4.3.5	<i>Estudo de flotação com éter amina (Lilafлот 811M)</i>	53
4.3.6	<i>Estudo de flotação com fubá</i>	54

4.3.7	<i>Linha base para o circuito rougher/scavenger</i>	54
4.4	<i>Resultados da flotação catiônica reversa (rougher, scavenger e cleaner)</i>	55
4.4.1	<i>Estudos complementares com fubá</i>	58
4.4.2	<i>Estudos complementares com éter amina (Lilafloc 811M)</i>	61
4.5	<i>Estudos cinéticos da flotação catiônica reversa</i>	65
4.6	<i>Estudos complementares de flotação catiônica reversa</i>	68
4.6.1	<i>Influência do tempo de condicionamento do depressor</i>	68
4.6.2	<i>Influência do tempo de condicionamento do coletor</i>	71
4.6.3	<i>Estudos complementares da influência da porcentagem de sólidos</i>	72
4.6.4	<i>Estudos complementares em circuito rougher, scavenger e cleaner</i>	75
5	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO UNDERFLOW DA DESLAMAGEM	82
	APÊNDICE B – BALANÇOS DOS ENSAIOS DE FLOTAÇÃO	83

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O minério de manganês é um recurso de grande destaque no Brasil devido à magnitude das reservas (53,5 milhões de toneladas em 2012) e produção de concentrados (3,5 milhões de toneladas em 2012). Trata-se de um insumo estratégico para a metalurgia, visto que é utilizado no alto-forno de gusa como agente dessulfurante e desoxidante e também na produção de ferroligas. Em ambas as aplicações, o minério in natura é adicionado diretamente ao processo (QUARESMA, 2009; DNPM, 2013).

A Mina do Azul-PA é composta de cinco tipologias de minério (Pelito Tabular, Pelito Siltito, Pelito Rico, Minério Detrítico e Bióxido) que são beneficiadas de acordo com o fluxograma ilustrado na Figura 1, onde se observa que o *run of mine* é submetido a operações unitárias de britagem, peneiramento e classificação (em classificador espiral). O *oversize* das peneiras (fração granulada) e o *underflow* do classificador (sínter feed) compõem o portfólio de produtos da usina. O *overflow* do classificador é descartado como rejeito.

Figura 1 – Fluxograma de beneficiamento da Mina do Azul

Fonte: Sampaio e Penna (2001).

Quando o circuito de beneficiamento (Figura 1) é alimentado pela tipologia “Pelito

abordado por esta dissertação em função de ter sido gerado por tipologia que responde por 36% da reserva e que exhibe alto conteúdo de finos (55% menor que 20 μ m), alto teor de caulinita (71%) e baixo teor de Mn (7%). Trata-se, por isto, de um grande desafio para concentração por flotação.

O desenvolvimento da rota de processo em escala de laboratório para a concentração dos minerais portadores de manganês presentes no rejeito descartado pela usina de beneficiamento do Azul constitui o objetivo desta dissertação.

Além de propor uma rota tecnicamente viável para se concentrar minerais de manganês descartados como rejeito na Mina do Azul, esta dissertação também contribui para o conhecimento das condições físico-químicas que favorecem a separação caulinita/óxidos de manganês. Tal contribuição se faz muito relevante para o Brasil e outros países localizados em zonas tropicais e/ou subtropicais, onde muitos recursos minerais metálicos são encontrados na forma de depósitos lateríticos. Deste modo, os resultados desta dissertação podem ser ponto de partida para futuros estudos que visem à separação caulinita/hematita, caulinita/gibbsita, caulinita/níquel oxidado.

Para concluir este capítulo, é importante salientar que esta dissertação se insere em um projeto denominado “Caracterização tecnológica e desenvolvimento da rota de concentração de finos de manganês do Azul”, dentro do programa de formação de Especialistas da DIOF, através de uma colaboração entre a Vale (Departamento de Desenvolvimento e Planejamento Ferrosos) e a Universidade de São Paulo (Grupo de Pesquisa de Tratamento de Minérios), através de contrato entre Vale e FUSP.

(*) Doravante, tal sigla será usada ao longo deste documento para designar o rejeito escolhido como objeto desta dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Mina de Manganês do Azul

A Mina de Manganês do Azul é a maior produtora de minério de manganês no Brasil, com produção anual de 1,5 milhões de toneladas, essencialmente de granulados e sinter feed. O minério produzido destina-se principalmente à produção de ferro-ligas e, em menor proporção, à aplicação na indústria química e de baterias.

A Mina está localizada na porção centro-oeste da Província Mineral de Carajás, no interior da Floresta Nacional de Carajás, Município de Parauapebas, no sudeste do estado do Pará, conforme apresentado na Figura 2 (COSTA; FERNANDES; REQUELME, 2000).

Figura 2 – Localização da Mina do Azul na Província Mineral de Carajás.

Fonte: Costa, Fernandes e Requelme (2000).

A usina de beneficiamento consiste basicamente de operações de britagem e classificação granulométrica, aproveitando-se apenas as frações mais grossas, que constituem os produtos denominados “granulados” e “sinter feed”. A fração fina (<0,15mm), por ser mais pobre, é descartada como rejeito. Com o enriquecimento em manganês dessa fração mais fina, fazendo-a atingir um patamar de 35-40% de Mn, seria possível torná-la um potencial produto comercializável (“pellet feed”). Nesse contexto, esta pesquisa visa desenvolver a rota de concentração por flotação dessa fração fina.

2.2 Composição dos minérios do Azul

O depósito de Azul foi descoberto em 1971. Sua cobertura é constituída por um solo argiloso, com pisolitos de manganês de até 18% de Mn, conforme seção esquemática apresentada na Figura 3:

Figura 3 – Seção esquemática do depósito de manganês do Azul (BIONDI, 2003)

Os minérios são lateríticos e supergênicos, todos derivados de processos intempéricos que modificaram siltitos, margas e calcários manganésiferos. Um sistema e falhas (à esquerda da seção) preservaram as rochas originais, que não foram transformadas pelo intemperismo, com baixos teores de manganês (BIONDI, 2003).

Segundo Sampaio e Penna (2001), a mineralização constitui uma estreita camada sedimentar, com extensão superior a 4.300m, em que ocorrem diferentes tipologias, designadas de Detrítico, Pelítico e Bióxido de Manganês. Os principais minerais de manganês de cada tipologia são exibidos no Quadro 1:

Quadro 1 – Minerais das tipologias do Azul

Minério Detritico – Tipo Metalúrgico		Minério Pelítico – Tipo Metalúrgico	
Minerais	Fórmulas Químicas	Minerais	Fórmulas Químicas
Criptomelana	$\text{KMn}_8\text{O}_{16}\text{mH}_2\text{O}$	Todoroquita	$\text{Na,Ca,Mg,Mn}_3\text{O}_7\text{mH}_2\text{O}$
Lithioforita	$\text{LiAl}_2\text{Mn}_3\text{O}_9.3\text{H}_2\text{O}$	Mangonopirosmalita	----
Pirolusita	βMnO_2	Criptomelana	$\text{KMn}_8\text{O}_{16}\text{mH}_2\text{O}$
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Caulinita	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Goethita	----	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Caulinita	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	Goethita	HFeO_2

Fonte: Sampaio (2002)

O minério pelítico apresenta camadas com espessura que varia entre 5 e 40 m, e teor médio de 33% de Mn. O seu processamento permite a obtenção de um concentrado com teor da ordem de 40% de Mn. Já o minério detritico possui camadas com espessura que varia entre 1 e 14 m, e é composto por blocos e plaquetas que ocorrem associados e podem ser encontrados em toda a zona mineralizada. Após o beneficiamento convencional, o teor de Mn é de apenas 39%, o que pode ser atribuído ao baixo conteúdo de Mn da criptomelana, mineral predominante (SAMPAIO; PENNA, 2002).

2.3 Concentração de minérios de manganês

Os estudos de concentração de manganês no Brasil via flotação vêm ganhando crescente atenção de pesquisadores e empresas após o crescimento mundial da demanda de minérios e a exaustão de minérios ricos. Araújo e Bruno (1976) reportaram estudos de flotação realizados com minérios de ferro-manganês da mina de Bupeva, Joinville, onde o minério apresentava teor de Mn de 19%. Os autores realizaram estudos de flotação aniônica reversa em meio ácido ($\text{pH}=4$), regulado com H_2SO_4 , utilizando óleo de pinho como espumante, quebracho como depressor dos óxidos de manganês e sulfonato de alquila (Aero 801) como coletor dos óxidos de ferro. Os resultados obtidos no estudo não foram satisfatórios, pois o teor máximo no concentrado foi de 25% em Mn. Os autores atribuíram o baixo desempenho da flotação ao depressor, que, por conter ácido tânico, propiciou a depressão dos minerais de ferro em alguma extensão.

Andrade (1978) estudou a concentração de gondito da região de São João del Rei (MG), com teor de 35% de Mn, obtendo concentrados com até 46% de Mn, através de flotação catiônica reversa em meio ácido ($3 < \text{pH} < 4$), corrigido com HF, utilizando 600 g/t de uma amina primária de cadeia longa e amido na dosagem de 450g/t.

Ciminelli (1980) estudou a concentração do gondito da região de São Domingos do Prata (MG) por flotação catiônica reversa, utilizando HF como regulador, e obteve os melhores resultados na faixa ácida ($3 < \text{pH} < 6,5$). Para explicar os mecanismos de seletividade desse sistema de flotação, a autora argumenta que, nessa faixa de pH, a ganga (silicatos) apresenta uma carga superficial negativa, enquanto os minerais portadores de manganês exibem uma carga positiva. Desse modo, aminas graxas apresentariam uma tendência de se adsorver seletivamente na superfície dos silicatos, promovendo sua hidrofobicidade. Os minerais de manganês, por apresentarem carga positiva, não sofreriam adsorção de amina em sua superfície, permanecendo hidrofílicos.

Andrade (2010) estudou a concentração do minério silico-carbonatado de manganês da região de Lafaiete (MG), que contém 28% de manganês, e obteve concentrados com 32% de Mn, através de flotação aniônica em meio alcalino ($\text{pH}=11$), utilizando oleato de sódio como coletor e silicato de sódio como depressor.

Há exemplos de uso industrial da flotação na concentração de minérios de manganês. A primeira planta de flotação de minério de manganês foi a “Cuban American Manganese”, que beneficiava um minério associado a cinzas vulcânicas, com teor médio de 18% a 20% de Mn, utilizando espumante, ácido graxo como coletor, e cal e quebracho como depressores de ganga calcária. Tal processo foi capaz de produzir um concentrado de 44% de Mn, e 80% de recuperação metalúrgica. Depois de calcinado e sinterizado, o concentrado chegava a aproximadamente 50% de Mn (APLAN, 1985).

Em Nevada, uma planta de flotação de minério oxidado de manganês foi usada na década de 1950 no beneficiamento do minério da mina de “Three Kids”, um minério com teor médio de 24% de Mn; e uma ganga composta por calcita, barita e bentonita foi beneficiada por flotação em estágios *rougher* e quatro etapas *cleaner*, utilizando como reagentes uma emulsão de óleo Diesel, um espumante e um carbonato de sódio, em

pH=8, gerando um concentrado com 41% de Mn, que, depois de calcinado, atingia um teor de 48% de Mn, e uma recuperação global de aproximadamente 75% (APLAN, 1985).

A empresa “Anaconda” concentrou por flotação um minério com teor médio de 20% de Mn que continha rodocrosita e alguns sulfetos com ganga silicatada, usando flotação *rougher* e *scavenger* e três etapas *cleaner*. A polpa foi condicionada com sulfato de cobre, soda cáustica, xantato e óleo de pinho, e, em seguida, encaminhada para flotação de sulfeto. Posteriormente, foram adicionados silicato de sódio e um espumante para flotação, obtendo-se uma recuperação de 86% e um concentrado com teor de manganês de 39%, que, após calcinação, passou a 60% (TAGGART, 1945).

No Brasil, a ICOMI, na Serra do Navio, no Amapá, realizava concentração do minério de manganês através de equipamentos de meio denso e espiral concentradora, produzindo concentrados com teor de manganês de 44%, que, após a pelotização e a calcinação, alcançando teores de 55% de Mn (APLAN, 1985). Duas plantas de concentração foram implantadas na ICOMI utilizando a usina de beneficiamento de lavagem original para a preparação da alimentação das plantas concentradoras: a Usina de Concentração de Grosso e Bitolado (UCGB) para o minério lavado com granulometria entre 76,2 mm e 7,9 mm, e a Usina de Concentração de Miúdo e dos Finos (UCMF) para as frações 7,9 mm a 0,9 mm, e abaixo de 0,9 mm.

Em termos de operações unitárias, a fração grossa (76,2 mm a 7,9 mm) era concentrada em tambor de concentração em meio denso Wemco, e a fração intermediária (7,9 mm a 0,9 mm) era concentrada em DWP (2 unidades). A fração fina (menor que 0,9 mm) era concentrada em espirais de Humphrey. O concentrado da UCGB era peneirado para a produção dos produtos Grosso (76,2 mm a 12,7 mm) e Bitolado (12,7 mm a 7,9mm). Os concentrados da UCMF formavam o “pellet feed”, que era transportado para a Usina de Pelotização construída no Porto de Santana, que, posteriormente, deixou de produzir pelotas de manganês, substituídas pela produção de sinter, o que modificou as instalações da Usina de Pelotização.

O desenvolvimento do processo de concentração fixou as características do minério lavrado anualmente na ICOMI, e a rota na planta de concentração, sendo os

pesos específicos do meio denso nos DWP ($d = 2,9 \text{ g/cm}^3$) e no Tambor Wemco de concentração em meio denso ($d = 3,18/3,19 \text{ g/cm}^3$) (CHAVES FILHO, 2014).

O minério de manganês granulometria fino designado como “pellet feed” não pode ser introduzido diretamente nos fornos de fabricação de ligas porque exerce um efeito negativo sobre suas condições de operação e rendimento. Sendo assim, o desenvolvimento de processos de aglomeração tem sido extensamente estudado, possibilitando tecnicamente o aproveitamento da fração fina de manganês na indústria siderúrgica.

Lins e Bruno (1976) desenvolveram um estudo sobre a produção de pelotas de concentrado de manganês para a utilização em alto-forno. Os principais minerais presentes no concentrado para a pelotização eram: pirolusita, criptomelana e quartzo. O material foi moído e misturado com bentonita (aglomerante), o que aumentou a resistência mecânica da pelota crua. Posteriormente, o material passou por um processo de queima para ganhar a resistência necessária para sua utilização na siderurgia. Ao final do estudo, foram obtidas pelotas de manganês com boas condições para a utilização em alto-forno. Esse trabalho indica que existe uma solução técnica para a aglomeração de finos de manganês, e que o grande desafio é concentrar o minério, e não propriamente realizar sua aglomeração.

O desenvolvimento de uma rota de concentração de finos de manganês por flotação através do estudo de coletores e depressores que conduzem a separação seletiva entre os minerais de manganês e de ganga possivelmente contribuirá para o processamento de minérios atualmente considerados como marginais e, conseqüentemente, aumentará a vida útil de reservas existentes e futuras, além de promover o aproveitamento de minérios finos de manganês depositados em barragens.

2.4 Flotação da caulinita

O número de estudos a respeito da flotação de caulinita tem crescido nos últimos anos, principalmente devido às contribuições de pesquisadores chineses, pois as bauxitas chinesas apresentam uma elevada quantidade de aluminossilicatos, entre eles, a caulinita. Grande parte dos estudos é relativa à flotação reversa de minérios de bauxita, uma vez que a ganga de silicatos presentes nesses minérios é a maior

responsável pelos altos teores de sílica reativa, indesejável no processo Bayer (RODRIGUES, 2009).

Cao, Liu e Hu (2008) avaliaram a flotabilidade de caulinita com três diferentes tipos de amins graxas. Todas apresentaram recuperação > 60% em pH = 4, sendo que somente a dodecil-1,3-propanodiamina é eficiente para flotar caulinita em pH > 4. Os autores sugerem que o mecanismo de adsorção das amins na superfície da caulinita seja eletrostático, com a participação de ligações de hidrogênio.

Bittencourt, Lin e Miller (1990) realizaram um estudo de flotação para a obtenção de um concentrado de gibbsita de alta pureza, com minério da empresa Rio Pomba Mineração, beneficiado pela Magnesita S.A. A amostra foi preparada em laboratório após moagem, deslamagem e 2 etapas de flotação, sendo que a primeira foi a flotação direta da gibbsita/caulinita do quartzo, com alquil sulfato em pH 2 a 20% de sólidos, seguida da flotação de caulinita da gibbsita, com amina em pH 6 a 20% de sólidos, obtendo-se recuperação de Al_2O_3 de 71,6%, e recuperação mássica de 40,6%.

Rodrigues (2009) realizou um estudo de microflotação da caulinita da CADAM (Caulim da Amazônia S/A) com três amins diferentes: uma éter-amina (Flotigam EDA), uma amina graxa (duomeen T) e uma amina primária (dodecilamina), em três concentrações diferentes: 1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L. Foram realizadas também medidas de potencial zeta da caulinita em função do pH na presença e ausência das amins. O ponto isoelétrico (PIE) determinado para a caulinita foi de pH = 4,6 apenas na presença de KNO_3 (eletrólito indiferente), sem adição de coletor. O melhor desempenho da éter-amina primária (dodecilamina) ocorreu em pH próximo a 10, desempenhando uma excelente ação coletora na flotação de caulinita para concentrações maiores que 1×10^{-5} mol/L. A éter-amina (EDA) também apresenta uma eficiente ação coletora na flotação de caulinita, com uma forte correlação entre a concentração do coletor e a flotabilidade da caulinita, sendo que seu melhor desempenho é obtido em pH = 10. A amina graxa não foi eficiente para flotar caulinita a baixas concentrações do coletor, mostrando atividade coletora com concentração de 1×10^{-3} mol/L, com picos de flotabilidade >80% em pH = 4 e pH = 10.

Marino, Miller e Wang (2013) realizaram ensaios de flotação com minérios gibbsíticos de bauxita de Paragominas (PA), onde a caulinita era o mineral secundário

em termos de distribuição de minerais. Obteve-se recuperação de Al_2O_3 de 70% na flotação reversa *rougher/scavenger*, usando amido amina como coletor, e amido modificado (HX-927 da Cytec), para a depressão da hematita.

Segundo Yuehua et al. (2004), a caulinita é constituída por camadas formadas pela união de duas estruturas diferentes, apresentando em cada uma das faces de suas camadas diferentes propriedades superficiais e composições químicas. Uma das faces da camada de caulinita ($00\bar{1}$) contém o plano basal inferior constituído por octaedros de alumínio voltados para a superfície, e a outra face (001) contém o plano basal superior constituído por tetraedros de silício, como pode ser visto na Figura 4:

Figura 4 – Estrutura da caulinita tipo tetraedro-octaedro

Fonte: Yuehua et al. (2005).

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) apresenta uma característica de superfície peculiar: a existência de carga elétrica de natureza estrutural. Segundo Köster et al. (1992), a geração de carga negativa permanente na caulinita deve-se a substituições isomórficas de íons Si^{4+} por Al^{3+} e de íons Al^{3+} por Mg^{2+} .

Hu e Liu (2003) propõem que a protonação e a desprotonação de grupos expostos de hidroxilas situados nas bordas da estrutura resultam em geração de carga que varia segundo o pH do meio. Em virtude da carga elétrica negativa da caulinita, considerando o mecanismo de adsorção eletrostático, é razoável supor que os melhores coletores para a flotação da caulinita sejam os coletores catiônicos. De fato, as aminas são reagentes amplamente empregados como coletores catiônicos na flotação de silicatos (VIANA, 2006).

O Quadro 2 apresenta os resultados de IEP da caulinita alcançados por Kosmulski, (2004), no qual se verifica que o IEP da caulinita ocorre na faixa de $2,8 < \text{pH} < 4,1$:

Quadro 2 – IEP do mineral caulinita

Condições do ensaio	Método	IEP	Referência Bibliográfica
<u>Caulinita-1</u> Medidas realizadas na presença de eletrólito de suporte NaCl (1×10^{-3} até 1×10^{-1} mol/dm ³)	Variação de pH	pH=2,8	Kosmulski (2004)
	Potencial eletroacústico	$3,8 < \text{pH} < 4,1$	
<u>Caulinita-2</u> Medidas realizadas na presença de eletrólito de suporte KNO ₃ (1×10^{-2} mol/dm ³)	Potencial eletroacústico	pH<2	
<u>Caulinita-3</u> (China)	Mobilidade eletroforética	pH=4	

Fonte: Kosmulski (2004).

Yuehua et al. (2004) afirmam que os coletores catiônicos são bons candidatos para a flotação reversa de minério de diásporo, sendo que o coletor do tipo amido-amina mostra-se como o melhor coletor para a flotação da caulinita.

Segundo Neder (2005), as amidoaminas caracterizam-se por ter um grupo amida e um grupo amina combinados em uma mesma molécula. Normalmente, esses produtos são sintetizados a partir de uma reação de ácidos graxos com poliaminas (etilenoaminas) de cadeias curtas. Na síntese desses compostos, ocorre liberação de água, que, posteriormente, é retirada do processo através de vácuo, sendo condensada em equipamentos próprios.

Reação (1)

A Figura 5 sintetiza as possíveis rotas de produção das amins e seus derivados (NEDER, 2005):

Figura 5 – Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados

Fonte: Neder (2005).

É importante comentar que a escolha da amido-amina foi corroborada por experiência prévia e resultados positivos obtidos com o uso da amido-amina pelo grupo de Pesquisa de Tratamento de Minérios da USP nos estudos anteriores sobre flotação reversa de minérios de bauxita de Paragominas (PA) (informação verbal)¹.

No que diz respeito ao PZC (ou IEP) dos óxidos de manganês, o Quadro 3 apresenta os resultados de IEP levantados na literatura. Verifica-se que, embora eles variem com a natureza dos eletrólitos presentes na solução (KNO_3 ou NaNO_3), é razoável esperar que o IEP dos óxidos de manganês ocorra na faixa de $4,2 < \text{pH} < 6,8$ e que as partículas dos óxidos de manganês exibam potencial zeta negativo em $\text{pH} > 7,5$.

Quadro 3 – PZC ou IEP de alguns óxidos de manganês

Minerais	PZC ou IEP	Referência Bibliográfica
Pirolusita	PZC ocorre em $\text{pH}=5,6$ PZC ocorre em $\text{pH}=7,4$	Fuerstenau (1976)
Pirolusita natural	IEP ocorre em $\text{pH}=4,9$ (*) IEP ocorre em $\text{pH}=6,5$ (**)	Kosmulski (2004)
Criptomelana (Chindara-Índia)	IEP ocorre em $\text{pH}=6,2$ (*) IEP ocorre em $\text{pH} \geq 6,8$ (**)	
Criptomelana (natural)	IEP ocorre em $\text{pH}=4,2$ (*) IEP ocorre em $\text{pH}=6,7$ (**)	

(*) Na presença de NaNO_3 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$).

(**) Na presença de KNO_3 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$).

¹ Informação verbal fornecida pelo Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho, durante os experimentos e discussões de resultados no laboratório em São Paulo, em janeiro de 2013.

Com base nas informações do Quadro 2 (IEP da caulinita) e do Quadro 3 (IEP dos óxidos de Mn), é possível inferir que, em meio básico, tanto as partículas dos óxidos de manganês (criptomelana-holandita, bixbyita) quanto as partículas de caulinita, encontram-se negativamente carregadas. Se adicionarmos um coletor catiônico a esse sistema, não ocorrerá seletividade, visto que, tanto a ganga quanto os minerais de minério, apresentarão uma tendência para interagir com o coletor. Dessa constatação, verifica-se que é necessária a utilização de um agente depressor para a obtenção de seletividade na separação dos minerais de manganês e da caulinita por flotação catiônica reversa em meio básico.

Dentro do universo de substâncias capazes de atuar como depressores para óxidos de manganês, destacam-se os polissacarídeos, como a dextrina e o amido. De acordo com Raju, Holmgren e Forsling (1997), os grupos hidroxila presentes na estrutura do depressor (polissacarídeo) interagem com o metal (M) existente na superfície do mineral no intervalo de pH em que o mesmo se encontra hidroxilado, isto é, na forma MOH.

Com base na especiação do íon Mn^{++} em solução aquosa, demonstrado na Figura 6, infere-se que os polissacarídeos (fubá ou Fox Head) apresentam maior probabilidade de interagir com os óxidos de manganês na faixa $9 < pH < 10$, em que a espécie $MnOH^+$ ocorre na polpa de flotação em sua máxima concentração.

Figura 6 – Diagrama de especiação do manganês em solução aquosa

Fonte: Fuerstenau e Palmer (1976).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação de amostras

O rejeito oriundo da mina de manganês do Azul foi amostrado no circuito de beneficiamento industrial, em uma campanha da tipologia “Pelito Tabular” (PETB), depois de o minério ter sido submetido às etapas de britagem, peneiramento e lavagem. Após adensado (decantação em tambor e a água sifonada por transbordo) da amostra de rejeito, esta foi seca (temperatura $<60^{\circ}\text{C}$) e homogeneizada para a retirada de amostras representativas para a caracterização e a flotação. A amostra de rejeito para os testes de flotação foi preparada de acordo com o fluxograma da Figura 7:

Figura 7 – Fluxograma de preparação da amostra

Conforme apresentado na Figura 7, a amostra de rejeito para os testes de flotação foi previamente classificada em peneira de 210 μm, para evitar entupimento do ciclone durante a deslamagem. O material retido (oversize), por ser muito rico em Mn, foi incorporado ao produto deslamado, compondo a alimentação da flotação. O material

passante (undersize) foi deslamado em ciclone, buscando-se um corte em 10 μm . Amostras dos produtos do ciclone ainda na forma de polpa foram enviadas para análise em Malvern, no Laboratório de Caracterização Tecnológica, da Escola Politécnica da USP (EPUSP).

O produto do ciclone (produto deslamado) foi adensado por decantação em tambor (água sifonada por transbordo), seco a 40°C, destorreado e homogeneizado em pilha alongada, juntamente com o oversize da peneira de 210 μm (65#), visando à composição de um produto que foi denominado de “Alimentação da Flotação”. A partir da pilha de homogeneização, foram retiradas alíquotas de 500 g, que foram utilizadas nos ensaios de flotação.

3.2 Caracterização mineralógica

A amostra de rejeito da caracterização seguiu o seguinte procedimento experimental:

- a) homogeneização e retirada de alíquota representativa para execução das atividades de caracterização;
- b) classificação granulométrica por peneiramento a úmido em peneiras com aberturas de 0,60 mm (28 malhas), 0,210 mm (65 malhas), 0,150 mm (100 malhas), 0,074 mm (200 malhas), 0,044 mm (325 malhas) e/ou 0,037 mm (400 malhas) e 0,020 mm (635, malhas), seguida de deslamagem em ciclone, com corte aproximado de 0,010 mm, do passante de 0,020 mm;
- c) análises químicas das frações obtidas;
- d) análises mineralógicas detalhadas por meio da conjugação de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro por dispersão de energia (EDS) e busca automatizada utilizando o software *Mineral Liberation Analyser* (MLA-FEI), para a determinação da composição mineralógica e das características de associação entre os minerais presentes (acima de 0,010 mm).

3.3 Reagentes

Os coletores catiônicos utilizados nos ensaios de flotação são apresentados no Quadro 4:

Quadro 4 – Coletores catiônicos utilizados na flotação reversa

Nome	Funcionalidade química	Pureza	Fabricante
Lilaflot 811 M	Éter-amina (*)	Comercial	Akzo Nobel
Flotigam 5530	Amido-amina (**)	Comercial	Clariant

(*) Neutralizada com ácido acético a 50%.

(**) Produto da reação de poliaminas com ácidos graxos.

O Quadro 5 apresenta os depressores (fubá e Fox Head) utilizados para a seletividade da flotação catiônica reversa da ganga silicatada:

Quadro 5 – Agentes modificadores utilizados na flotação reversa e direta

Nome do Reagente	Funcionalidade química	Função no processo	Fabricante
Fubá	Polissacarídeo	Depressor de minerais de Mn na flotação catiônica reversa em meio básico.	-
Fox Head G 2241			Corn Products

3.4 Preparação de reagentes

Esta seção descreve a preparação de todos os reagentes utilizados nos ensaios de flotação. A preparação dos depressores é apresentada na seção 3.4.1, e a preparação dos coletores é apresentada na seção 3.4.2.

Água destilada foi utilizada na preparação dos reagentes de flotação, e soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, ambos a 10% p/v, foram utilizados para o ajuste de pH, sempre que necessário. As soluções foram preparadas solubilizando $10,00 \pm 0,01$ g de NaOH ou HCl (ambos de grau analítico) em água deionizada e avolumadas em balão de 100 mL.

3.4.1 Preparação de depressores

Fubá modificado (Fox Head G2241) fabricado pela Corn Products foi utilizado nos ensaios de flotação a partir de soluções preparadas na concentração de 5% p/v, como segue:

- 5,00 $\pm$ 0,01 g de fubá modificado pesados em um béquer de 100 mL;

- b) sob agitação, adicionou-se 50 mL de água destilada ao béquer. Nessa etapa, utilizou-se um agitador magnético para homogeneizar completamente a mistura;
- c) após ter sido concluída a dissolução do reagente em água e completado o volume do balão de 100 mL, a solução de Fox Head apresentava a concentração requerida nos ensaios.

O fubá utilizado nos ensaios de flotação a partir de soluções preparadas na concentração de 1% p/v foi realizado de acordo com os seguintes procedimentos:

- a) $1 \pm 0,01$ g de NaOH (pureza analítica) foi dissolvido em 20 mL de água destilada, sob agitação;
- b) $5,00 \pm 0,01$ g de fubá foram misturados com 20 mL de água destilada em um béquer de 100 mL. Nessa etapa, utilizou-se um bastão de vidro para esmagar eventuais grumos;
- c) após a obtenção de uma pasta homogênea composta por fubá e água (ausência de grumos), a solução preparada no item a foi adicionada lentamente à pasta, sob agitação constante (bastão de vidro), até que a reação de gelatinização estivesse concluída (observação visual);
- d) transferiu-se o produto gelatinizado (relação amido: soda = 5:1) para um balão de 500 mL, adicionando-se continuamente água destilada, sob cuidadosa homogeneização, até completar o volume do balão.

As soluções foram preparadas imediatamente antes de serem usadas na realização dos ensaios de flotação, para evitar degradação microbiológica.

3.4.2 Preparação de coletores

O coletor Flotigam 5530 fabricado pela Clariant foi utilizado nos ensaios de flotação reversa, em que soluções na concentração a 5% p/v foram preparadas, como segue:

- a) pesavam-se $5,00 \pm 0,01$ g do coletor, diluindo-se tal massa em água destilada até obter-se um volume de solução de aproximadamente 100 ml;
- b) fez-se a transferência da solução para um balão de 100 ml, fazendo-se o ajuste do volume da solução com água destilada até a concentração de 5% p/v.

O coletor Lilafлот 811M fabricado pela Akzo Nobel foi utilizado nos ensaios de flotação reversa, em que soluções na concentração a 5% p/v foram preparadas, conforme os seguintes procedimentos:

- a) pesavam-se $5,00 \pm 0,01$ g do coletor, diluindo-se tal massa em água destilada até obter-se um volume de solução de aproximadamente 100 ml;
- b) fez-se a transferência da solução para um balão de 100 ml, fazendo-se o ajuste do volume da solução com água destilada até a concentração de 5% p/v.

As soluções eram preparadas imediatamente antes de serem usadas nos testes de flotação.

3.5 Ensaios de flotação

Os ensaios de flotação foram executados de acordo com os procedimentos descritos nesta seção e identificados por meio de um código alfanumérico na sequência em que foram realizados, à temperatura ambiente de 22-23°C.

3.5.1 Ensaios de flotação catiônica reversa (rougher/scavenger)

Os ensaios de flotação catiônica reversa foram executados segundo o procedimento a seguir:

- a) $500,00 \pm 0,01$ g de minério foram misturados com água de torneira (SABESP), de modo a produzir uma polpa com a porcentagem de sólidos desejada;
- b) mediu-se a temperatura e pH natural da polpa, registrando-se os valores obtidos;
- c) o pH da polpa foi ajustado para pH=10,0 com NaOH 10% p/v;
- d) adicionou-se a solução de depressor de modo a se obter a dosagem adequada para o ensaio de flotação. O tempo de condicionamento do reagente foi de 5 minutos;

- e) após o condicionamento com o depressor, o coletor foi adicionado ao sistema na dosagem desejada para o ensaio e, em seguida, corrigido o pH para o valor desejado (pH=10,0) e condicionado por 1 minuto;
 - f) após o condicionamento, o ar foi admitido ao sistema, e a flotação de desbaste (*rougher*) executada até a total exaustão da espuma, registrando-se o tempo de flotação gasto na etapa *rougher*;
 - g) a espuma gerada na etapa *rougher* foi misturada com água até atingir o nível da célula de flotação, anotando-se o pH da polpa após a adição de água. Executou-se a etapa de recuperação (*scavenger*) até a exaustão da espuma e registrou-se o tempo de flotação *scavenger*;
 - h) o concentrado final de manganês é constituído pela mistura dos produtos afundados nas etapas *rougher* e *scavenger*, conforme ilustra a Figura 8;
 - i) os produtos gerados em cada teste foram secados e pesados, e uma alíquota representativa foi enviada para análise química por fluorescência de raios-x;
- As condições experimentais são apresentadas na Tabela 1.

Figura 8 – Fluxograma da flotação catiônica reversa *rougher* e *scavenger*

Tabela 1 – Condições experimentais de ensaios de flotação *rougher* e *scavenger*

Ensaio	Condições Experimentais de Depressores	Coletor
PETB-01	500g/t de Fox Head (solução a 2%); pH=10,3	Lilaflot 811 M (*) =300 g/t
PETB-02	250 g/t de Fox Head (solução 2% p/v); pH=10,3	Lilaflot 811 M (*) =300 g/t
PETB-03	500g/t de Fox Head (solução 2% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (*) =300 g/t
PETB-04	250 g/t de Fox Head (solução 2% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (*) =300 g/t
PETB-14	250g/t de Fox Head (solução 2% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 600 g/t
PETB-15	250g/t de Fox Head (solução 2% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 1.000g/t
PETB-16	250g/t de Fox Head (solução 2% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-17	500g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-18	1.000g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-19	1.500g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-20	2.000g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,4	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-21	2.500g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,4	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-22	3.000g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-23	500 g/t de Fubá (solução 1% p/v); pH=10,3-10,5	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-24	200 g/t de fubá (solução 1% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-25	1.000 g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,4	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-26	500 g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,3	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-27	500 g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=10,9	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-28	500 g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=9,8	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t
PETB-29	500 g/t de Fox Head (solução 5% p/v); pH=8,4	Flotigam 5530 (**) = 3.000g/t

(*) Solução de coletor diluída a 1% (p/v).

(**) Solução de coletor diluída a 5% p/v.

3.5.2 Ensaios de flotação catiônica reversa (*rougher/scavenger/cleaner*)

Com o intuito de elevar o teor de manganês no concentrado obtido nos ensaios exploratórios *rougher/scavenger*, foi introduzido um estágio de limpeza (*cleaner*) na configuração do circuito de flotação, que ficou composto por duas etapas, conforme apresenta a Figura 9:

Figura 9 – Fluxograma da flotação catiônica reversa *rougher*, *scavenger* e *cleaner*

Na 1ª etapa, foram realizados dois ensaios de flotação nos circuitos *rougher* e *scavenger*. Os produtos gerados em cada um dos dois ensaios foram misturados e submetidos a uma 2ª etapa de limpeza.

A 1ª etapa (*rougher* 1/2 e *scavenger* 1/2) obedeceu ao seguinte procedimento:

- 500,00 ± 0,01 g de minério foram misturados com água de torneira (SABESP), de modo a produzir uma polpa com a porcentagem de sólidos desejada;
- mediu-se a temperatura e o pH natural da polpa, registrando-se os valores obtidos;
- o pH da polpa foi ajustado para pH=10,0, com NaOH 10% p/v;
- adicionou-se a solução de depressor de modo a se obter a dosagem adequada ao ensaio de flotação. O tempo de condicionamento do reagente foi de 5 minutos;
- após o condicionamento com o depressor, o coletor foi adicionado ao sistema na dosagem desejada para o ensaio e ,em seguida, corrigido o pH para o valor desejado (pH=10) e condicionado por 1 minuto;

- f) após condicionamento, o ar foi admitido ao sistema, e a flotação de desbaste (*rougher*) executada até a total exaustão da espuma, registrando-se o tempo de flotação gasto na etapa *rougher*;
- g) a espuma gerada na etapa *rougher 1/2* foi misturada com água de torneira (SABESP) até atingir o nível da célula de flotação, anotando-se o pH da polpa após adição de água. Executou-se a etapa de recuperação (*scavenger 1/2*) até a exaustão da espuma, registrando-se o tempo de flotação *scavenger 1/2*;
- h) o concentrado final de manganês foi constituído pela mistura dos produtos afundados na etapa *rougher 1/2* e *scavenger 1/2* (em dois ensaios de 500g de alimentação em cada).

A 2ª etapa *cleaner* e *scavenger 3* obedeceram ao seguinte procedimento:

- a) os produtos afundados na primeira etapa constituíram uma massa de ± 200 g de minério que foi empalpada com 1.100 mL de água de torneira (SABESP);
- b) mediu-se a temperatura e o pH natural da polpa, registrando-se os valores obtidos;
- c) corrigiu-se o pH da polpa para 10,0, adicionando-se uma solução de NaOH a 10% p/v;
- d) adicionou-se uma solução de depressor diluída a 5%, de modo a obter-se a dosagem desejada, condicionando a polpa com o depressor por 5 minutos, mantendo-se constante o pH ~ 10 ;
- e) após o condicionamento com o depressor, adicionou-se à solução o coletor (Flotigam 5530) diluído em 5% na dosagem desejada, e, depois de corrigido o pH (pH ~ 10), o coletor foi condicionado por 1 minuto;
- f) após o condicionamento, o ar foi admitido ao sistema, e a flotação de limpeza (*cleaner*) foi executada até a total exaustão da espuma, registrando-se o tempo de flotação gasto na etapa (*cleaner*);
- g) a espuma gerada na etapa *cleaner* foi misturada com água até atingir o nível da célula de flotação, anotando-se o pH da polpa após adição de água. Executou-se a etapa de recuperação (*scavenger 3*) até exaustão da espuma, registrando-se o tempo de flotação *scavenger 3*;

h) o concentrado final de manganês (afundado *cleaner* e *scavenger* 3) e o produto rejeitado (flotados *scavenger* 1, 2 e 3) foram secados a 40°C, pesados e enviados para análises químicas.

As condições experimentais encontram-se compiladas na Tabela 2:

Tabela 2 – Condições experimentais de ensaios completos da flotação reversa

Ensaio	Condições Experimentais do depressor e do pH	Coletor
PETB-30+31+32	500 g/t de Fox Head (PETB-30+31) 444 g/t de Fox Head (PETB-32) pH=10,2	Flotigam 5530 = 3.036 g/t (PETB-30+31) Flotigam 5530 = 1.775 g/t (PETB-32)
PETB-49+50+51	491 g/t de Fox Head (PETB-49+50) 385 g/t de Fox Head (PETB-51) pH=10,0-10,2	Flotigam 5530 = 2.945 g/t (PETB-49+50) Flotigam 5530 = 1.540 g/t (PETB-51)
PETB-52+53+54	502 g/t de Fox Head (PETB-49+50) 447 g/t de Fox Head (PETB-51) pH=10,1	Flotigam 5530 = 3.013 g/t (PETB-52+53) Flotigam 5530 = 1.788 g/t (PETB-54)
PETB-57+58+59	500 g/t de fubá (PETB-57 +58) 500 g/t de fubá (PETB-59) pH=10,0	Flotigam 5530 = 3.000 g/t (PETB-57+58) Flotigam 5530 = 2.000 g/t (PETB-59)
PETB-60+61+62	500 g/t de fubá (PETB-60 +61) 500 g/t de fubá (PETB-62) pH=10,0	Flotigam 5530 = 3.000 g/t (PETB-60+61) Flotigam 5530 = 2.000 g/t (PETB-62)

3.5.3 Ensaios simplificados de flotação com alta porcentagem de sólidos

Os ensaios simplificados de flotação catiônica reversa com alta porcentagem de sólidos foram identificados como PETB-41 a PETB-46. O procedimento desses ensaios é semelhante ao dos ensaios descritos na seção 3.5.2, com a diferença de que o procedimento da 1ª etapa (*rougher/scavenger*) é realizado apenas uma vez, pois a alimentação foi feita com 1.000 g de minério. Nessa nova condição experimental, a porcentagem de sólidos na polpa passou de 31 para 38%.

A Figura apresenta a configuração de circuito adotada. As condições experimentais dos ensaios são registradas na Tabela 3.

Figura 10 – Fluxograma do circuito simplificado (*rougher/scavenger/cleaner*)

Tabela 3 – Condições experimentais de ensaios simplificados *rougher/scavenger/cleaner*

Ensaio	Condições experimentais do depressor e do pH	Coletor
PETB-41	100 g/t de fubá (solução a 1%); pH=9,3	Flotigam 5530 (3.200g/t)
PETB-42	150 g/t de fubá (solução a 1%); pH=9,3	
PETB-43	200 g/t de fubá (solução a 1%); pH=9,4	
PETB-44	505 g/t de Fox Head (solução a 5%); pH=9,4	
PETB-45	750 g/t de Fox Head (solução a 5%); pH=9,3	
PETB-46	1.000 g/t de Fox Head (solução a 5%); pH=9,4	

Foram feitas as seguintes simplificações:

- realizou-se somente uma etapa *rougher/scavenger-1*, em que a polpa continha maior porcentagem de sólidos (38%);
- os produtos afundados nos estágios *rougher* e *scavenger-1* foram misturados e submetidos a uma etapa composta pelos estágios *cleaner* + e *scavenger-2*;
- o material que alimentou esses ensaios foi previamente classificado em peneira de 0,210 mm;
- trabalhou-se com o pH = 9,3 para o condicionamento e a flotação, e a dosagem de Flotigam 5530 no patamar de 3.200 g/t.

3.6 Estudos cinéticos de flotação

Conhecendo-se as melhores condições experimentais para executar a concentração dos minerais de manganês, foram realizados ensaios de flotação *rougher* em intervalos de tempo regulares até a exaustão da espuma, com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos de flotação. O procedimento de flotação seguiu o

procedimento descrito da seção 3.5.1, considerando a flotação reversa da caulinita em meio básico, na presença de depressor (Fox Head G2241) e coletor Flotigam 5530.

A flotação foi realizada em pH~10,3 recolhendo-se a espuma produzida em intervalos de tempo regulares. Para cada intervalo de tempo, a massa gerada pelos ensaios foi misturada (no caso do ensaio em duplicata), secada, pesada e quarteada, e uma alíquota representativa da massa foi enviada para análise química para determinação da recuperação acumulada de SiO₂ e Mn na espuma ao longo do tempo.

3.7 Tratamento dos resultados e controle dos ensaios de flotação

Conhecendo-se a massa de cada produto da flotação e também os teores dos elementos de interesse, determinou-se a recuperação (ou distribuição) de cada elemento nos diferentes produtos dos ensaios de flotação. Todos os ensaios de flotação foram registrados com um código alfanumérico, que seguiu a ordem sequencial em que eles foram executados, compilando as informações relativas ao desenvolvimento experimental de cada ensaio realizado.

Cada ensaio gerou um balanço mássico e metalúrgico, registrado no Apêndice B na forma de um fluxograma, que informa sobre as condições experimentais, as massas produzidas e os teores dos elementos de interesse, bem como sua distribuição/recuperação.

Nos testes de cinética, foi adotado o modelo cinético de 1ª ordem, conforme descrito pela equação (2), que representa a recuperação acumulada (Rec) de um determinado mineral em um determinado intervalo de tempo (t).

$$Rec = R_{\infty} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

Onde:

Rec= recuperação acumulada num intervalo de tempo t;

R_{∞} = recuperação máxima, isto é, quando o tempo tende ao infinito;

k = constante cinética (min⁻¹);

t = tempo de flotação (min).

Em termos práticos, o parâmetro denominado de R_{∞} (recuperação máxima) constitui um indicativo do grau de liberação dos minerais que se deseja flotar. Quanto mais próximo de 100% for o valor de R_{∞} (para um determinado mineral ou elemento químico), mais liberadas estão as suas partículas. O parâmetro k (constante cinética) indica a rapidez com que se atinge o equilíbrio. Desse modo, quanto maior a magnitude da constante cinética, mais rapidamente o equilíbrio é atingido.

A partir dos resultados experimentais de cinética, os parâmetros k e R_{∞} foram determinados utilizando o programa Solver, do Excel, de modo a minimizar a função objetivo $(\text{Erro} = Y_{\text{Exp}} - Y_{\text{Est}})^2$, que corresponde à diferença entre os valores experimentais e os valores estimados. Estes são determinados a partir de interações sucessivas por retro-cálculo dos parâmetros cinéticos, utilizando um método de programação não linear do solver, que procura minimizar a função objetivo.

A verificação da validade do modelo é realizada a partir da análise do coeficiente de correlação (R^2) obtido na regressão. Os valores obtidos de $R^2 \geq 0,9$ indicam que a curva se ajusta ao modelo de primeira ordem descrito pela equação (2).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram inicialmente discutidos nos relatórios de progresso do projeto desenvolvido em parceria com a Vale e o Grupo de Tratamento de Minérios da EPUSP, apresentados pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (KAHN; TASSINARI; ULIANA, 2011) e pelo Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces (LEAL FILHO; BRAGA; VILLANOVA, 2012).

4.1 Estudos de caracterização

A amostra de rejeito foi submetida a estudos de caracterização no Laboratório de Caracterização Tecnológica, com o objetivo de verificar a forma de ocorrência dos oxihidróxidos de manganês presentes e suas associações com a ganga contida, além da determinação da composição mineralógica das amostras por fração granulométrica, de modo a obter subsídios para os estudos de flotação em bancada.

4.1.1 Análise granulométrica e distribuição de teores por fração

Os resultados da análise granulométrica, com a respectiva distribuição de teores por fração, são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Resultados de distribuição de teores

Fração (mm)	% Massa		Teores (%)									Distribuição na amostra (%)			
	retida	acum.	Mn	Fe	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	BaO	PF	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
+0,60	3,1	3,1	32,9	7,26	0,07	13,0	13,4	0,65	1,14	1,24	13,6	14,2	3,1	1,2	1,4
-0,60+0,15	8,2	11,3	20,8	7,51	0,06	23,1	19,7	0,83	0,67	0,78	13,7	24,0	8,4	5,5	5,4
-0,15+0,074	6,8	18,1	14,2	7,75	0,05	27,5	24,8	1,03	0,46	0,54	14,0	13,7	7,3	5,5	5,7
-0,074+0,037	7,7	25,8	11,4	7,79	0,04	29,2	26,2	1,35	0,35	0,41	13,9	12,4	8,3	6,6	6,8
-0,037+0,020	7,5	33,3	8,53	10,4	0,04	30,0	26,4	1,75	0,26	0,31	13,5	9,0	10,7	6,6	6,7
-0,020+0,010	21,2	54,5	4,67	8,65	0,05	35,5	30,5	1,60	0,12	0,18	11,5	13,9	25,1	22,0	21,7
-0,010	45,5	100,0	2,00	5,95	0,04	39,6	34,1	0,80	<0,10	<0,10	11,6	12,8	37,1	52,7	52,2
Total calc.	100,0		7,10	7,29	0,05	34,2	29,7	1,10	...	...	12,5	100,0	100,0	100,0	100,0

A Tabela 4 indica que 3,1% em massa da amostra constitui a fração +0,60 mm, com teor de Mn 32,9%, o que corresponde a 14,2% do total de Mn contido na amostra. Verificam-se, ainda, o decréscimo do teor de Mn para os finos e a presença excessiva de partículas finas, haja vista que 45% em massa aproximadamente constituem material inferior a 0,010 mm, perfazendo cerca de 13% do total de Mn e de 37% do total de Fe presente na amostra.

Os teores de SiO_2 variam entre 13% e 39,6%, e de Al_2O_3 variam entre 13,4% e 34,1%, com tendência à elevação para os finos, em que aproximadamente 52% do total de SiO_2 e de Al_2O_3 presentes na amostra estão na fração inferior a 0,010 mm.

4.1.2 Composição mineralógica

A estimativa da composição mineralógica da amostra de rejeito é apresentada na Tabela 5:

Tabela 5 – Composição mineralógica por fração granulométrica

Fração (mm)	Total -0,60+0,010	Minerais (% em massa)				
		-0,60+0,15	-0,15+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020	-0,020+0,010
criptomelana-holandita	17,0	33,0	21,0	19,0	15,0	9,8
nsutita-pirolusita-todorokita	0,4	1,7	0,6	0,3	0,1	<0,1
Bixbyita	3,1	3,6	2,9	3,1	3,2	3,0
Litioforita	1,0	2,0	1,1	1,0	1,0	0,6
Goethita	3,7	2,6	3,3	3,5	4,1	4,1
Ilmenita	1,8	0,4	0,5	1,0	2,0	3,1
Anatásio	0,1	<0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Caulinita	71,0	53,0	69,0	71,0	73,0	78,0
Quartzo	0,7	2,7	0,7	0,4	0,5	0,1
Mica	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Gibbsita	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2
Outros*	0,5	0,1	0,2	0,5	0,7	0,8

Pela Tabela 5 verifica-se que a amostra de rejeito é composta essencialmente por caulinita (71% em massa), com menor proporção de criptomelana-holandita (17% em massa), goethita (3,7% em massa), bixbyita (3,1% em massa), quartzo (0,7%), ilmenita (1,8%), litioforita (1%), nsutita-pirolusita-todorokita (0,4% em massa) e outros

(0,5% – zircão, apatita, fluorita, todos visualizados ao MEV), além de gibbsita, mica e anatásio.

A proporção de criptomelana diminui consideravelmente para os finos, com proporções situadas entre 19% e 33% acima de 0,037 mm, e entre 9,8% e 15% abaixo dessa fração. O conteúdo de caulinita, bastante elevado em todas as frações, está compreendido entre 53% e 78%, com aumento para os finos, enquanto o de quartzo corresponde a 2,7% acima de 0,15 mm, decrescendo para valores entre 0,1 e 0,7% abaixo dessa fração, com diminuição para os finos.

4.1.3 Associações minerais dos óxidos de manganês

A Tabela 6 apresenta um sumário da distribuição das formas de associação da somatória dos óxidos de manganês (% em massa), entre livres e mistos em partículas binárias (2 fases minerais), e em partículas ternárias (3 ou mais fases) para as frações do intervalo -0,60+0,010 mm.

Tabela 6 – Associações minerais dos óxidos de manganês

Fração (mm)	Total -0,60+0,010	-0,60+0,15	-0,15+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020	-0,020+0,010
Livres (%)	52	28	38	48	68	83
Mistos em binárias (%)	46	70	59	49	30	16
Mistos em ternárias (%)	2,0	2,1	2,7	2,8	1,7	0,9
Distribuição – binárias (%)						
Goethita	0,9	0,4	0,4	0,6	1,2	1,8
Ilmenita	0,3	0,1	0,3	0,3	0,6	0,3
Caulinita	45	69	58	48	28	14
Outros	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	
Distribuição – ternárias (%)						
Goethita	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,1
Ilmenita	0,2	0,1	0,3	0,4	0,2	0,2
Caulinita	1,1	1,3	1,6	1,6	0,9	0,5
Outros	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1

Obs.: livre = fração em área $\geq 95\%$ de óxidos de manganês nas partículas.

Os óxidos de manganês apresentam liberação global de 52%, com valores entre 28% e 68% acima de 0,020 mm, com aumento para os finos, atingindo 83% abaixo

dessa fração. Na forma mista, ocorrem preferencialmente em partículas binárias, que correspondem a 46% em massa do total, associação com proporções entre 49% e 70% acima de 0,037 mm, diminuindo abaixo dessa fração para valores entre 16% e 30% por incremento da parcela liberada. Nessas partículas, os óxidos de manganês ocorrem associados principalmente com a caulinita (45% em massa do total contido).

4.1.4 Associações minerais da caulinita

A Tabela 7 apresenta um sumário da distribuição das formas de associação da caulinita (% em massa) entre livres e mistos em partículas binárias (2 fases minerais), e em partículas ternárias (3 ou mais fases) para as frações do intervalo -0,60+0,010 mm.

Tabela 7 – Associações minerais da caulinita

Fração (mm)	Total -0,60+0,010	-0,60+0,15	-0,15+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020	-0,020+0,010
Livre (%)	88	68	82	84	90	95
Mista em binárias (%)	10,0	24	14	13	8,7	4,5
Mista em ternárias (%)	2,2	7,4	4,0	3,1	1,3	0,3
Distribuição – binárias (%)						
criptom-holandita	3,8	12	5,7	4,4	2,5	1,3
Bixbyita	1,6	3,8	2,7	1,9	1,4	0,8
Litioforita	0,4	1,4	0,4	0,5	0,3	0,1
Goethita	2,3	4,7	3,2	2,9	2,2	1,3
Ilmenita	1,2	0,8	1,6	2,4	1,7	0,7
Outros	0,6	1,3	0,8	0,8	0,6	0,4
Distribuição – ternárias (%)						
criptom-holandita	1,0	4,0	1,7	1,1	0,3	0,1
Bixbyita	0,5	1,6	1,1	0,9	0,4	<0,1
Litioforita	0,2	0,9	0,5	0,3	0,1	<0,1
Goethita	0,2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,1
Ilmenita	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1
Outros	0,1	0,3	0,1	0,2	<0,1	

Obs.: livre = fração em área $\geq 95\%$ de caulinita nas partículas.

A caulinita apresenta liberação global de 88%, com valores entre 68% (acima de 0,15 mm) e 90% até 0,020 mm, com aumento para os finos, atingindo 95% abaixo dessa fração. Na forma mista, ocorre preferencialmente em partículas binárias, que correspondem a cerca de 10% em massa do total, associação com proporções entre 13% e 24% acima de 0,037 mm, diminuindo para 4,5% a 8,7% abaixo dessa fração por incremento da parcela liberada. Nessas partículas, a caulinita ocorre associada principalmente ao criptomelana (cerca de 4% em massa do total contido) e à goethita (cerca de 2% do total contido).

A Figura apresenta o comparativo da liberação global por fração dos óxidos de manganês e caulinita:

Figura 11 – Liberação global por fração dos óxidos de manganês e caulinita

A Figura apresenta o comparativo da liberação global dos óxidos de manganês e o principal mineral de ganga (caulinita), que apresenta um maior percentual de partículas livres em todas as frações de tamanho.

4.2 Caracterização da alimentação da flotação

4.2.1 Deslamagem

Os produtos da amostra de rejeito deslamada em ciclone foram enviados para análise em Malvern, no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT). Os resultados são apresentados na Tabela 8:

Tabela 8 – Distribuição do *overflow* e do *underflow* da deslamagem

Tamanho (mm)	<i>Underflow</i>		<i>Overflow (lamas)</i>	
	% Simples	% Acumulada	% Simples	% Acumulada
+0,044	19,2	19,2	0,0	0
-0,044+0,020	21,7	40,9	0,0	0
-0,020+0,010	23,2	64,1	3,2	3,2
-0,010	35,9	100,0	96,8	100,0
Total	100,0	-	100,0	-

Pela Tabela 8, verifica-se que aproximadamente 36% em volume do produto deslamado (*underflow*) correspondem a partículas com tamanho inferior a 0,010mm, e que a fração fina (*overflow*) apresenta 96,8% em volume de partículas com tamanho inferior a 0,010mm.

A Tabela 9 apresenta os balanços mássico e metalúrgico da deslamagem:

Tabela 9 – Balanços mássico e metalúrgico da deslamagem

Produtos	Teor (%)			Recuperação (%)			
	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Massa	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Alimentação	6,94	35,94	30,11	100,0	100,0	100,0	100,0
<i>Underflow</i>	10,90	30,00	26,70	55,13	87,40	48,34	48,89
<i>Overflow</i>	1,93	39,40	34,30	44,87	12,6	51,66	51,11

As recuperações mássica e metalúrgica da deslamagem foram de 55% e 87%, respectivamente. As lamas (*overflow*) são pobres em Mn (1,93%) e ricas em SiO₂ (39,4%) e Al₂O₃ (34,3%), indicando a eliminação de uma expressiva quantidade do mineral de ganga (caulinita).

4.2.2 Granulometria e distribuição de teores da alimentação da flotação

A granulometria e a distribuição de teores por fração da alimentação da flotação são apresentadas na Tabela 10, na qual se verifica que 73% em massa apresenta tamanho inferior a 0,020 mm. Por outro lado, aproximadamente 10% em massa da alimentação da flotação apresenta tamanho superior a 0,210mm, apresentando características de tamanho extremas que são desfavoráveis para o desempenho da flotação, conforme evidenciado por Gontijo, Fornasiero e Ralston (2007).

Tabela 10 – Análise granulométrica e distribuição de teores da alimentação da flotação

Fração (mm)	% Massa		Teores (%)									Distribuição (%)			
	retida	acum.	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	K ₂ O	CaO	PF	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
+0,60	3,66	3,66	35,9	7,1	10,1	11,0	0,6	0,1	1,3	0,2	14,1	11,7	3,5	1,2	1,5
-0,60 + 0,210	6,12	9,78	32,9	7,7	14,4	11,0	0,7	0,1	1,1	0,2	13,2	17,9	6,4	2,9	2,5
-0,210 + 0,150	1,59	11,37	31,1	8,5	15,4	11,7	0,7	0,1	1,1	0,1	13,6	4,4	1,8	0,8	0,7
-0,150 + 0,100	2,50	13,87	28,3	8,9	15,2	13,4	0,8	0,1	1,0	0,1	13,3	6,3	3,0	1,2	1,3
-0,100 + 0,074	1,83	15,70	26,6	9,5	16,0	14,2	0,9	0,1	1,2	2,3	13,6	4,3	2,4	0,9	1,0
-0,074 + 0,044	7,00	22,70	20,4	9,5	20,7	19,7	1,3	0,1	0,7	0,2	13,8	12,7	9,1	4,7	5,1
-0,044 + 0,037	1,92	24,61	23,5	10,3	17,5	16,6	1,8	0,1	0,8	0,2	13,8	4,0	2,7	1,1	1,2
-0,037 + 0,020	2,52	27,13	17,6	9,9	22,3	20,0	2,5	0,1	0,6	0,1	13,8	3,9	3,4	1,8	1,9
-0,020	72,87	100,00	5,4	6,8	36,2	31,3	1,5	0,0	0,2	0,1	13,9	34,7	67,6	85,4	84,9
Total (calc)	100,0		11,2	7,3	30,9	26,9	1,4	0,0	0,4	0,2	13,8	100,0	100,0	100,0	100,0

No que concerne à distribuição do manganês na alimentação da flotação, a partir da Tabela 10, verifica-se que:

- a) a fração -0,020 mm é responsável por aproximadamente 35% do total do manganês contido na amostra;
- b) a fração +0,210 mm é responsável por aproximadamente 30% do total do manganês contido na amostra;
- c) o intervalo -0,210 mm e +0,020 mm é responsável por aproximadamente 35% do total do manganês contido na amostra.

No que se refere à distribuição de contaminantes na alimentação da flotação, observa-se que a fração -0,020 mm é responsável por cerca de 85% do total de SiO_2 e de Al_2O_3 da amostra, sendo que os 15% restantes de SiO_2 e de Al_2O_3 distribuem-se ao longo das demais frações. A densidade da alimentação da flotação foi determinada em triplicata por picnometria, resultando em um valor de $2,51 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

4.3 Resultados da flotação catiônica reversa (*rougher/scavenger*)

Conforme indicado pela caracterização, o principal mineral de ganga (71% em massa) existente na amostra é a caulinita, que apresenta 88% de partículas livres, um percentual bem superior ao dos óxidos de manganês, o que direcionou a pesquisa para o desenvolvimento da rota de flotação reversa da caulinita e depressão dos minerais de manganês, associado à experiência e ao sucesso obtido pelo grupo de Pesquisa de Tratamento de Minérios da USP nos estudos anteriores de flotação reversa de minérios de bauxita de Paragominas (PA).

Nesta seção, serão apresentados os resultados dos ensaios de flotação *rougher/scavenger* que objetivaram conhecer preliminarmente o comportamento da amostra frente a variáveis como dosagens de reagentes (depressor e coletor) e pH de flotação. O fluxograma e o balanço metalúrgico de cada um dos ensaios são apresentados no Apêndice B.

4.3.1 Influência da dosagem do coletor

Mantendo-se constantes a dosagem de depressor (250 g/t de Fox Head G2241) e o pH=10,3 de condicionamento e flotação, variando-se a dosagem de coletor (Flotigam 5530) na faixa de 300 a 3.000 g/t, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 11:

Tabela 11 – Influência da dosagem de coletor no desempenho da flotação

Ensaio	Dosagem de Coletor (g/t)	Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
		Mn	SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-04	300	11,8	30,0	91,6	96,9	89,5
PETB-14	600	16,7	25,5	54,4	79,8	44,5
PETB-15	1000	19,4	23,5	43,2	73,1	32,2
PETB-16	3000	25,6	17,2	25,8	60,3	13,8

(*) No concentrado das etapas *rougher* e *scavenger*.

Verifica-se pela Tabela 11 que, quanto mais elevada a dosagem de coletor, maior será o teor de Mn e menor o teor de SiO₂ no concentrado. Na dosagem máxima de coletor (3.000 g/t), os teores de Mn e de SiO₂ foram de 25,6% e de 17,2%, respectivamente. Partindo-se de uma alimentação com teor de 11% de Mn, o enriquecimento foi de aproximadamente 2,3 vezes.

Verifica-se pela Figura 12 uma queda pronunciada de recuperação com o aumento da dosagem de coletor:

Figura 12 – Influência da dosagem de coletor no desempenho da flotação

Verifica-se na Tabela 11 e na Figura 12 que, quando a dosagem de coletor foi elevada de 300 g/t para 3.000 g/t, a recuperação de Mn caiu de 96,9% para 60,3%, e a recuperação mássica caiu de 91,6% para 25,8%. Esse comportamento sugere que o aumento da dosagem do coletor removeu mais partículas de ganga (caulinita) para a espuma, mas, por deficiência de seletividade, flotaram também partículas de minerais de manganês. Com o intuito de contornar esse problema, foram realizados ensaios com depressor cujos resultados são apresentados na próxima seção.

4.3.2 Influência da dosagem do depressor

Mantendo-se constantes a dosagem de coletor (3.000 g/t de Flotigam 5530) e o pH=10,3 de condicionamento e flotação, e variando-se a dosagem de depressor (Fox Head G224 de 250 g/t a 3.000 g/t), os resultados são os apresentados na Tabela 12 e na Figura 13:

Tabela 12 – Influência da dosagem de depressor no desempenho da flotação

Ensaio	Dosagem de depressor (g/t)	Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-16	250	25,6	17,2	25,8	60,3	13,8
PETB-17	500	25,1	18,0	28,1	64,8	16,0
PETB-25	1000	26,1	17,9	25,3	59,6	14,2
PETB-19	1500	26,5	17,7	26,8	62,9	15,1
PETB-20	2000	25,6	18,1	26,7	58,9	15,6
PETB-21	2500	26,1	18,2	24,9	59,1	14,5
PETB-22	3000	28,2	16,4	21,3	54,0	11,1

(*) No concentrado das etapas *rougher* e *scavenger*.

Pela Tabela 12, observa-se que, independentemente da dosagem de depressor, o teor de Mn no concentrado permaneceu na faixa de 25-28%. Por outro lado, observa-se, tanto na Tabela 12 quanto na Figura 13, que um aumento na dosagem de depressor de 250 g/t para 500 g/t fez com que as recuperações mássica e metalúrgica atingissem o valor máximo em 500 g/t. Com o aumento da dosagem de depressor superior a 500 g/t, não se verificou um aumento de recuperações e qualidade, na verdade, ocorre uma leve tendência de diminuição desses parâmetros.

Figura 13 – Influência da dosagem de depressor no desempenho da flotação

4.3.3 Influência do pH de flotação

Com base nos resultados apresentados e discutidos nas seções 4.3.1 e 4.3.2, concluiu-se que 500 g/t de depressor (Fox Head G22) e 3.000 g/t de coletor (Flotigam 5530) são as dosagens mais adequadas para se obter o melhor desempenho para a flotação catiônica reversa da caulinita em meio básico. Dessa forma, fez-se necessário verificar qual seria o pH mais adequado para se realizar a flotação nessa condição. Para isso, realizaram-se os ensaios PETB-26 até PETB-29, cujos resultados são apresentados na Tabela 13 e na Figura 14:

Tabela 13 – Influência do pH de flotação no desempenho da flotação

Ensaio	pH	Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-29	8,4	30,6	14,5	17,7	48,4	8,1
PETB-28	9,8	30,3	14,6	18,1	49,4	8,2
PETB-26	10,3	30,2	14,6	18,8	51,1	8,6
PETB-27	10,9	29,0	15,3	21,2	55,1	10,1

(*) No concentrado das etapas *rougher* e *scavenger*.

Figura 14– Influência do pH no desempenho da flotação

Os resultados apresentados na Tabela 13 e na Figura 14 indicam que o teor de Mn no concentrado ficou na faixa de 29% e 30%, e que a recuperação mais alta ocorreu em pH>10, embora tenha sido nessa faixa de pH que concentrados mais pobres (média de 29,6%) foram produzidos.

4.3.4 Influência da porcentagem de sólidos

A avaliação da influência do aumento da concentração de sólidos na flotação *rougher/scavenger* (31% *versus* 38%) no desempenho da flotação é possível ao se comparar o desempenho dos ensaios PETB-36+37 (31% de sólidos) *versus* o desempenho do ensaio PETB-44 (38% de sólidos). Tal comparação não é perfeita, visto que houve uma pequena variação do pH entre os testes, mas trata-se de uma avaliação importante para se conhecer o efeito da porcentagem de sólidos na flotação catiônica reversa.

Tabela 14 – Desempenho da flotação com 31% de sólidos *versus* 38% de sólidos

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%)		Recuperação (%)		
	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-36/37	7,0	13,5	18,9	22,6	23,4	46,3	16,2
PETB-44	12,0	17,9	23,1	18,3	14,7	40,4	7,9

Pelos resultados comparativos apresentados na Tabela 14, verifica-se que o ensaio PETB-44 (realizado a 38% de sólidos) apresentou o concentrado com teor de manganês ligeiramente maior que o concentrado gerado pelos ensaios PETB-36/37 (realizados a 31% de sólidos).

Por outro lado, a recuperação metalúrgica obtida na porcentagem de sólidos de 38% foi inferior à obtida com 31% de sólidos: ~40% *versus* ~46%. Esse resultado indica que o aumento de porcentagem de sólidos prejudica o desempenho da flotação, uma vez que a amostra é constituída predominantemente por caulinita e pode alterar a reologia da polpa, impactando negativamente as propriedades de mistura da polpa.

4.3.5 Estudo de flotação com éter amina (Lilafлот 811M)

Com os resultados obtidos nas seções 4.3.1 a 4.3.4, verifica-se que existe uma semelhança entre a flotação de manganês e a flotação de ferro, isto é, em ambos os casos, deprimem-se as partículas do óxido metálico com polissacarídeos e utiliza-se como agente coletor um surfactante catiônico, que atua em meio básico (pH>10). Desse modo, por analogia com a concentração por flotação de ferro, tentou-se substituir o coletor amido-amina (Flotigam 5530) pela éter amina (Lilafлот 811M), neutralizado a 50% com ácido acético, assim como o depressor Fox Head G2241 pelo fubá. Para isso, realizaram-se ensaios comparativos cujos resultados são apresentados e discutidos nas seções 4.3.5 a 4.3.6.

Mantendo-se constante a dosagem de depressor (500 g/t de Fox Head G2241) e pH=10,3, realizaram-se os testes de flotação variando-se o tipo de coletor éter amina (Lilafлот 811M) ou amido-amina (Flotigam 5530) na dosagem de 300 g/t, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 15:

Tabela 15 – Desempenho da flotação com Lilafлот 811M *versus* Flotigam 5530 em pH=10,3

Ensaio	Reagentes e Dosagens	Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-01	Fox Head = 500 g/t Lilafлот 811M= 300 g/t	14,7	27,0	71,1	90,5	63,1
PETB-03	Fox Head = 500 g/t Flotigam 5530= 300 g/t	11,4	30,3	89,2	96,1	86,5

(*) No concentrado das etapas *rougher* e *scavenger*

Os resultados da Tabela 15 indicam que a éter amina (Lilafлот 811M) apresenta potencial para substituir a amido-amina (Flotigam 5530), haja vista os concentrados mais ricos em Mn produzidos pelo coletor Lilafлот 811M, porém com menores recuperações de Mn.

4.3.6 Estudo de flotação com fubá

Comparando-se o desempenho do fubá (500 g/t) *versus* o desempenho do Fox Head G2241 (500 g/t), têm-se os resultados apresentados na Tabela 16:

Tabela 16 – Comparação de desempenho da flotação com fubá *versus* Fox Head

Ensaio	Reagentes e Dosagens	Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-17	Fox Head = 500 g/t Flotigam 5530= 3000 g/t	25,1	18,0	28,1	64,8	16,0
PETB-23	Fubá = 500g/t Flotigam 5530= 3000 g/t	27,6	16,0	21,7	54,8	11,0
PETB-24	Fubá = 200 g/t Flotigam 5530= 3000 g/t	26,1	17,2	24,3	57,5	13,0

(*) No concentrado das etapas *rougher* e *scavenger*.

Pela Tabela 16, verifica-se que o fubá produziu um concentrado mais rico em Mn do que o Fox Head: 27,6% *versus* 25,1%, respectivamente. Por outro lado, a recuperação de manganês no concentrado (afundado) obtida com o fubá (54,8%) foi inferior à recuperação obtida com o Fox Head (64,8%). Na tentativa de melhorar o desempenho do fubá, executou-se o ensaio (PETB-24) com dosagem mais baixa (200 g/t) de fubá. Tal ensaio, conforme ilustrado na Tabela 16, produziu um concentrado com teor de Mn de 26,1%. Tal valor é próximo daquele obtido com o Fox Head no ensaio PETB-17. Nesse caso, a recuperação de Mn foi ligeiramente inferior, indicando que o fubá apresenta potencialidade para substituir o Fox Head.

4.3.7 Linha base para o circuito *rougher/scavenger*

Considerando a flotação catiônica reversa da caulinita através de um circuito *rougher/scavenger*, e considerando como concentrado final a mistura dos produtos que afundaram em ambos os estágios (*rougher* e *scavenger*), chegou-se às seguintes condições experimentais otimizadas:

- depressor: Fox Head G2241, na dosagem de 500 g/t;
- coletor: Flotigam 5530, na dosagem de 3.000 g/t;
- condicionamento e flotação em pH>10;
- o tempo de flotação deverá ocorrer dentro do intervalo de 6,5-9,0 minutos.

Os ensaios PETB-17 e PETB-26 foram realizados dentro dessas condições experimentais e o desempenho médio de ambos constitui a linha base *rougher/scavenger*, conforme apresentado na Tabela 17:

Tabela 17 – Linha base para o circuito *rougher/scavenger*

Ensaio	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-17	8,7	n.d.(**)	25,1	18,0	28,2	64,8	16,0
PETB-26	6,5	15,5	30,2	14,6	18,8	51,1	8,6
Média	7,6	15,5	27,7	16,3	23,5	58,0	12,3

(*) No concentrado final composto pelos estágios *rougher* e *scavenger*.(**) Houve um lapso na determinação do tempo de flotação do *scavenger*.

4.4 Resultados da flotação catiônica reversa (*rougher*, *scavenger* e *cleaner*)

Com o objetivo de elevar o teor de Mn obtido de 27,7% no concentrado na linha base *rougher/scavenger* (ensaios PETB-17 e PETB-26), foi introduzido um estágio de limpeza (*cleaner*), conforme os resultados dos ensaios de flotação identificados como PETB-30 até PETB-38 e, ainda, PETB-49 até PETB-54. Os resultados obtidos são apresentados nesta seção.

Os ensaios seguiram a configuração apresentada na Figura 15, em que dois ensaios com configuração *rougher/scavenger* (por exemplo, PETB-52 e PETB-53) produzem um concentrado (soma dos produtos que afundaram no estágio *rougher* e *scavenger*), cuja massa alimenta um estágio *cleaner* (por exemplo, PETB-54).

Figura 15 – Configuração dos ensaios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*

Com o objetivo de dar mais robustez à linha base dos ensaios *rougher/scavenger* (PETB-17 e PETB-26) apresentada na seção 4.3.7, os ensaios PETB-30+31, PETB-49+50, PETB-52+53 foram acrescentados a essa linha base por reproduzirem as mesmas condições operacionais dos ensaios *rougher/scavenger*, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18– Nova linha base para o circuito *rougher/scavenger*

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-17+26	7,6	15,5	27,7	16,3	23,5	58,0	12,3
PETB-30+31	7,9	12,8	27,4	16,6	22,8	56,9	11,8
PETB-49+50	8,3	14,4	27,5	16,4	25,5	61,0	13,3
PETB-52+53	8,3	12,9	28,8	15,4	22,5	57,2	10,8
Linha base Fox Head-RS	8,0±0,3	13,9±1,3	27,9±0,6	16,2±0,5	23,6±1,4	58,3±1,9	12,1±1,0

(*) Fox Head G2241=500g/t; Flotigam 5530=3.000g/t; pH=10,3.

(**) No concentrado final composto pelo afundado dos estágios *rougher* e *scavenger*.

O desempenho médio dos ensaios apresentados na Tabela 18 constitui a linha base Fox Head para as seguintes condições experimentais: 500 g/t de Fox Head, 3.000 g/t de Flotigam 5530 e pH=10,3. Embora outros ensaios tenham sido realizados dentro do mesmo esquema ilustrado na Figura 15, seus resultados não foram incorporados à Tabela 18 pelos seguintes motivos:

- PETB-33+34, devido ao fato de seu desempenho ser completamente anômalo, haja vista que o teor de Mn na alimentação (teor calculado) foi de 7,46%, enquanto o teor (calculado) de Mn na alimentação dos demais ensaios da Tabela 18 estava numa faixa de $10,9\% \leq \text{teor de Mn} \leq 11,51\%$;
- PETB-36+37, devido ao fato de a amostra desse ensaio ter sido previamente classificado na peneira de 0,210 mm;
- PETB-57+58, PETB-60+61, PETB-63+64, devido ao fato de eles terem sido realizados com o depressor fubá e não com o Fox Head G2241.

Na execução do estágio *cleaner*, a dosagem, tanto do depressor como do coletor, quando expressa em g/t, não ficou constante, devido à variação da massa gerada pelos produtos que afundaram no circuito *rougher/scavenger*. Para contornar essa dificuldade no estágio *cleaner*, manteve-se constante a concentração dos

reagentes expressa em miligramas de reagente por litro de água presente na polpa, isto é, em mg/L. A Tabela 19 resume essa informação. Reagentes não foram adicionados ao estágio de recuperação (*scavenger-3*) da etapa *cleaner*, que foi conduzido no pH natural da polpa.

Tabela 19 – Concentração g/t versus mg/L dos reagentes no estágio *cleaner*

Ensaio	Depressor Fox Head G2241		Coletor Flotigam 5530	
	g/t	mg/L	g/t	mg/L
PETB-32 (AF-PETB-30+31)	444	91	1.775	364
PETB-51 (AF-PETB-49+50)	385	91	1.540	364
PETB-54 (AF-PETB-52+53)	447	91	1.778	364

A Tabela 19 constata que no estágio *cleaner*, a concentração dos reagentes de flotação permaneceu constante em mg/L, porém variou em termos de gramas/tonelada (g/t), devido à variação da massa que alimenta o estágio *cleaner*. De fato, no decorrer do experimento de flotação, os produtos afundados nos estágios *rougher 1/2* e *scavenger 1/2* foram somados para constituir uma única massa que alimentou o estágio *cleaner* subsequente. O desempenho global com o estágio *cleaner* é apresentado na Tabela 20:

Tabela 20 – Desempenho da flotação *cleaner* em pH~10

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%)		Recuperação (%) (*)		
	<i>Cleaner</i>	<i>Scav-3</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-32	5,0	11,9(**)	32,9	12,6	16,5	49,3	6,5
PETB-51	4,5	7,3	32,7	12,5	19,4	55,2	7,7
PETB-54	4,8	6,2	34,1	11,8	16,7	50,2	6,1
Linha base Fox Head RSC	4,8	6,8	33,2±0,8	12,3±0,4	18±2	52±3	7±1

(*) Desempenho global nos estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*.

(**) O tempo de 11,9 min. não entrou no cálculo da média por ser considerado um equívoco na execução do experimento, pois era a primeira vez que o estágio *cleaner* estava sendo avaliado.

Pela Tabela 20 verifica-se que a etapa complementar de flotação, constituída pelos estágios *cleaner* e *scavenger-3*, gera concentrados finais com teor de Mn da ordem de 32,7-34,1%, e recuperação mássica de 16,5-19,4%, enquanto a recuperação metalúrgica ficou na ordem de 49-55%.

4.4.1 Estudos complementares com fubá

Conforme se verificou na seção 4.3.6, o fubá pode substituir o Fox Head G2241 como depressor para minerais de Mn na flotação catiônica reversa da caulinita em meio básico. De fato, sendo a matéria ativa de ambos os depressores composta por unidades alfa-glucose polimerizadas, o fubá apresenta potencial como substituto do Fox Head G2241. Desse modo, o objetivo desta seção é verificar se a substituição do Fox Head G2241 pelo fubá pode ser feita sem prejuízo do desempenho do circuito completo (*rougher/scavenger/cleaner*) de flotação. Para isso, adotando-se o circuito completo, realizaram-se ensaios de flotação com fubá em dosagem mais alta (750 g/t), igual (500 g/t) e mais baixa (250 g/t) que a do Fox Head G2241, mantendo-se constantes todas as demais variáveis: 3.000 g/t de Flotigam 5530, pH>10,0.

Os resultados obtidos com a aplicação do circuito *rougher/scavenger* são exibidos na Tabela 21, e podem ser comparados com os da linha base do depressor Fox Head (Tabela 18).

Tabela 21 – Desempenho da flotação com fubá em novas dosagens

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-57+58 (fubá 500g/t)	8,1	12,4	27,8	16,4	24,0	58,4	12,6
PETB-60+61 (fubá 500g/t)	8,2	11,2	27,9	16,7	23,5	57,2	12,5
PETB-63+64 (fubá 750g/t)	7,2	13,0	26,1	16,8	24,6	57,2	13,3
PETB-24 (fubá 200g/t)	6,4	14,0	26,0	17,2	24,3	57,5	13,0
Linha base Fox Head RS	8,0±0,3	13,9±1,3	27,9±0,6	16,2±0,5	23,6±1,4	58,3±1,9	12,1±1,0

(*) Flotigam 5530=3.000g/t; pH=10,3.

(**) No concentrado final composto pelo afundado dos estágios *rougher* e *scavenger*.

Comparando-se os resultados da Tabela 21 (fubá) com a linha base de Fox Head, que se refere ao desempenho do depressor Fox Head (500g/t), verifica-se que:

- numa dosagem de 500 g/t (PETB-57+58 e/ou PETB-60+61), o teor de Mn no concentrado obtido com fubá (27,8%) está no mesmo patamar que o teor de Mn obtido com 500 g/t de Fox Head (27,9% ± 0,6%). A recuperação metalúrgica nessa condição experimental (500 g/t de fubá) é de 58,4%, valor próximo ao da recuperação metalúrgica da linha base obtida com 500 g/t de Fox Head (58,3 ± 1,9)%;

- b) para dosagens de 200 g/t e de 750 g/t de fubá, verifica-se que o teor de Mn no concentrado (26,0-26,1%) é ligeiramente mais pobre do que aquele apresentado pela linha base do Fox Head (27,9 $\pm$ 0,6)%. A recuperação metalúrgica, todavia, para ambos os casos, é próxima à da linha base com 500 g/t de Fox Head (58,3 $\pm$ 1,9)%;
- c) no que diz respeito à recuperação de SiO₂ no concentrado (afundado), verifica-se que a mínima recuperação (12,5%) ocorre na dosagem de 500 g/t, também próxima à da linha base com 500 g/t de Fox Head (12,1 $\pm$ 1,0)%;
- d) verifica-se que o tempo de flotação na etapa *rougher* com 500g/t de fubá (~8,2 minutos) é próximo à condição de 500 g/t de Fox Head (8,0 $\pm$ 0,3) minutos.

O desempenho médio dos ensaios PETB-57/58 e PETB-60/61 constitui a linha base fubá RS para as seguintes condições experimentais: 500 g/t de fubá, 3.000 g/t de Flotigam 5530 e pH=10,3. O desempenho médio é apresentado na Tabela 22:

Tabela 22 – Desempenho médio dos ensaios PETB-57/58 e PETB-60/61

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%)		Recuperação (%)		
	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
Linha base fubá RS	8,2	11,8	27,9	16,6	23,8	57,8	12,6

(*) Fubá (500g/t), Flotigam 5530 (3.000g/t), pH=10,3, adotando-se o circuito *rougher/scavenger*.

A Tabela 23 apresenta a condição experimental da dosagem de reagentes nos ensaios de flotação com o estágio *cleaner*.

Tabela 23 – Concentração (g/t versus mg/L) dos reagentes no estágio *cleaner*

Ensaio	Depressor (fubá)		Coletor Flotigam 5530	
	g/t	mg/L	g/t	mg/L
PETB-59(AF-PETB-57/58)	417	91	1.667	364
PETB-62 (AF-PETB-60/61)	427	91	1.739	364
PETB-65 (AF-PETB-63/64)	613	136	1.667	364

A Tabela 24 apresenta o desempenho do fubá no circuito completo (estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*), em que os resultados globais podem ser comparados

com os da linha base Fox Head circuito completo (estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*) Tabela 20:

Tabela 24 – Desempenho da flotação *cleaner* em pH~10 na presença de fubá

Ensaio	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
	<i>Cleaner</i>	<i>Scav-3</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-59	5,3	6,6	33,1	12,7	17,9	51,8	7,2
PETB-62	8,7	7,4	33,2	13,0	17,7	51,3	7,3
PETB-65	6,9	6,0	31,2	12,6	18,1	50,4	7,4
Linha base Fox Head-RSC	4,8	6,8	33,2±0,8	12,3±0,4	18±2	52±3	7±1

(*) Resultado global dos circuitos *rougher*, *scavenger* e *cleaner*.

Verifica-se na Tabela 24 que a flotação *cleaner* realizada com 91 mg/L de fubá (e 364 mg/L de Flotigam 5530 em pH~10,3) apresentou o mesmo desempenho que aquela realizada com 91 mg/L de Fox Head (e 364 mg/L de Flotigam 5530 em pH=10,3), tanto em relação à qualidade (teor de Mn no concentrado *cleaner* ~33%) quanto em relação à recuperação metalúrgica ~51-52%. O desempenho médio dos ensaios PETB-59 e PETB-62 constitui a linha base fubá RSC, considerando o circuito completo (estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*) nas condições fubá (91 mg/L) e Flotigam 5530 (364 mg/L).

A Tabela 25 apresenta os resultados da linha base do fubá RSC, comparando seu desempenho com a linha base do Fox Head RSC (91 mg/L de Fox Head e 364 mg/L de Flotigam 5530):

Tabela 25 – Comparativo das linhas base fubá versus Fox Head circuito completo

Ensaio	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
	<i>Cleaner</i>	<i>Scav-3</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
Linha base fubá RSC (**)	7,0	7,0	33,2	12,9	17,8	51,6	7,3
Linha base Fox Head RSC (**)	4,8	6,8	33,2±0,8	12,3±0,4	18±2	52±3	7±1

(*) Desempenho global dos circuitos *rougher*, *scavenger* e *cleaner*.

(**) Flotação realizada com 91 mg/L de Fox Head e 364 mg/L de Flotigam 5530 em pH=10,3.

(***) Flotação realizada com 91 mg/L de fubá e 364 mg/L de Flotigam 5530 em pH=10,3.

Comparando-se os resultados da linha base fubá versus a linha base Fox Head (Tabela 25), verifica-se que o desempenho do fubá é muito semelhante ao desempenho

apresentado pelo Fox Head. Todavia, observa-se que a flotação *cleaner* realizada na presença de fubá foi mais lenta (7,0 minutos) do que aquela realizada com Fox Head (4,8 minutos).

4.4.2 Estudos complementares com éter amina (Lilafлот 811M)

Conforme se destacou na seção 4.3.5, a éter amina (Lilafлот 811M) pode substituir o reagente Flotigam 5530 como coletor na flotação catiônica reversa da caulinita em meio básico. A verificação dessa possibilidade constitui o objetivo desta seção.

A Tabela 26 apresenta a comparação do desempenho do circuito *rougher/scavenger*, utilizando-se 500 g/t de fubá nos ensaios PETB-66/67 e 3.000 g/t de Lilafлот 811M, com o desempenho do coletor Flotigam 5530 (linha base fubá RS) nas mesmas condições experimentais:

Tabela 26 – Desempenho da flotação com 500 g/t de fubá e 3.000 g/t de coletor

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-66/67	8,1	11,3	30,9	13,1	17,0	46,8	7,0
Linha base fubá RS	8,2	11,8	27,9	16,6	23,8	57,8	12,6

(*) Lilafлот 811 M para os ensaios PETB-66/67 e Flotigam 5530 para a linha base fubá.

(**) Desempenho global dos estágios *rougher* e *scavenger*.

Mantendo-se constante o tipo de depressor (fubá) e também a sua dosagem (500 g/t), mas variando-se o tipo de coletor (Lilafлот 811 M *versus* Flotigam 5530) e adotando-se a mesma dosagem (3.000 g/t), tem-se os resultados apresentados na Tabela 26, na qual se verifica que:

- os tempos de flotação requeridos para a exaustão da espuma, tanto no estágio *rougher* quanto *scavenger*, são muito próximos;
- os ensaios de flotação realizados com o coletor Lilafлот 811M (PETB-66/67) geraram um concentrado mais rico em manganês (~31%) do que os ensaios realizados com Flotigam 5530 (~28% Mn). Por outro lado, a recuperação de manganês gerada nos ensaios realizados com Flotigam 5530 (~58%) é superior àquela gerada pelos ensaios com Lilafлот 811M (~47%), indicando que o Lilafлот 811M favorece a flotação dos minerais de manganês,

ocasionando perda de Mn na espuma (rejeito). Uma redução na dosagem de Lilaflot 811M poderia diminuir a perda de Mn na espuma, mas, certamente, reduziria o teor de Mn no concentrado.

Complementarmente, usando-se 500 g/t de Fox Head e 3.000 g/t de Lilaflot 811M, tem-se os resultados PETB 69/70, que, comparados à linha base Fox Head RS (Fox Head=500 g/t e Flotigam 5530 = 3.000 g/t), apresentam a mesma condição de depressão para a comparação de coletores, como demonstra a Tabela 27:

Tabela 27 – Desempenho com 500 g/t de Fox Head e 3.000 g/t de coletor

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-69/70	7,0	11,4	30,8	13,0	16,8	46,4	6,9
Linha base Fox Head-RS	8,0±0,3	13,9±1,3	27,9±0,6	16,2±0,5	23,6±1,4	58,3±1,9	12,1±1,0

(*) Lilaflot 811 M para os ensaios PETB-69/70 e Flotigam 5530 para a linha base Fox Head RS.

(**) Desempenho global dos estágios *rougher* e *scavenger*.

Mantendo-se constante o tipo de depressor (Fox Head) e também a sua dosagem (500 g/t), mas variando-se o tipo de coletor (Lilaflot 811M *versus* Flotigam 5530) e adotando-se a mesma dosagem (3.000 g/t), tem-se os resultados apresentados na Tabela 27, na qual se verifica que:

- os tempos de flotação são muito semelhantes no estágio *rougher*;
- o tempo de flotação no estágio *scavenger* com Flotigam 5530 é de aproximadamente 14 minutos, enquanto o tempo de flotação com Lilaflot 811M é de aproximadamente 11 minutos;
- os ensaios realizados com 3.000 g/t de Lilaflot 811M (PETB-69/70) apresentaram um concentrado mais rico em manganês (~31%) que os ensaios executados com Flotigam 5530 (~28%). Por outro lado, a recuperação de manganês obtida com o Flotigam 5530 (~58%) foi superior àquela obtida com o Lilaflot 811M (~46%).

Utilizando-se o Lilaflot 811M (3.000 g/t) como agente coletor e variando-se o tipo de depressor (fubá=500 g/t – PETB-66/67 *versus* Fox Head=500 g/t – PETB-69/70), verifica-se que, também com Lilaflot 811M, a flotação com ambos os depressores

apresenta um desempenho muito semelhante, o que reforça o que se concluiu na seção 4.4.1, isto é, que o fubá constitui uma alternativa ao Fox Head G2241. A partir desse resultado, pode-se, ainda, acrescentar que o desempenho dos depressores (fubá ou Fox Head) é semelhante, independentemente do coletor utilizado (Lilafлот 811M ou Flotigam 5530).

A Tabela 28 apresenta a condição experimental de dosagem (g/t) e concentração (mg/L) de reagentes nos ensaios de flotação do estágio *cleaner*, que foi alimentado pelo produto afundado (concentrado) nas etapas *rougher/scavenger* dos ensaios PETB-66/67 e PETB-69/70:

Tabela 28 – Concentração g/t versus mg/L dos reagentes utilizados no estágio *cleaner*

Ensaio	Depressor		Coletor Lilafлот 811M	
	g/t	mg/L	g/t	mg/L
PETB-68 (AF PETB-66/67)	593 (fubá)	91 (fubá)	2.371	364
PETB-71 (AF PETB-69/70)	600 (Fox Head)	91 (Fox Head)	2.398	364

Na Tabela 28, verificam-se as condições constantes das concentrações de depressor 91 mg/L e de coletor Lilafлот 811M = 364mg/L.

Acrescentando-se o estágio *cleaner*, mantendo-se constante o tipo de depressor (fubá) e também a concentração (91 mg/L), mas variando-se o tipo de coletor (Lilafлот 811M *versus* Flotigam 5530) e adotando-se a mesma concentração (364 mg/L), tem-se os resultados apresentados na Tabela 29:

Tabela 29 – Desempenho da flotação *cleaner* com fubá (91 mg/L) e coletor (364 mg/L)

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
	<i>Cleaner</i>	<i>Scavenger</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-68	5,5	2,3	34,7	10,5	12,8	39,7	4,3
Linha base fubá RSC	7,0	7,0	33,2	12,9	17,8	51,6	7,3

(*) Lilafлот 811M (PETB-68) e Flotigam 5530 (linha base fubá *rougher/scavenger/cleaner*).

(**) Desempenho global dos estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*.

Pelos resultados da Tabela 29, verifica-se que:

- o ensaio realizado com Lilafлот 811M (PETB-68) apresentou um tempo de flotação *cleaner* inferior ao ensaio realizado com Flotigam 5530 (linha base fubá RS): 5,5 minutos *versus* 7,0 minutos, e no estágio *scavenger*, verificou-se uma diferença ainda mais pronunciada: 2,3 minutos x 7,0 minutos;

- b) o ensaio realizado com o coletor Lilaflot 811M (PETB-68) exibiu um concentrado com teor de manganês mais alto do que o concentrado gerado pelo coletor Flotigam 5530 (linha base fubá): 34,7% *versus* 33,2%. Por outro lado, a recuperação metalúrgica obtida com o coletor Lilaflot 811M foi inferior à obtida com Flotigam 5530: ~40% *versus* ~52%. Esse resultado indica que o coletor do tipo amido-amina (Flotigam 5530) é mais indicado que a éter amina (Lilaflot 811M), dentro da faixa de dosagem realizada dos ensaios.

A Tabela 30 exibe o desempenho de um ensaio de flotação *cleaner* que utilizou o Fox Head (91 mg/L) como agente depressor e o Lilaflot 811M (364 mg/L) como coletor (Ensaio PETB-71). Seu desempenho pode ser comparado com o apresentado pela linha base RSC (91 mg/L de Fox Head, 364 mg/L de Flotigam 5530, pH=10,3):

Tabela 30 – Desempenho da flotação *cleaner* com Lilaflot *versus* Flotigam 5530

Ensaio (*)	Tempo de flotação (min.)		Teor (%) (**)		Recuperação (%) (***)		
	<i>Cleaner</i>	<i>Scav-3</i>	%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-71	4,0	2,8	34,2	10,6	13,4	41,0	4,5
Linha base Fox Head RSC	4,8	6,8	33,2±0,8	12,3±0,4	18±2	52±3	7±1

(*) Lilaflot 811M para o ensaio PETB-71 e Flotigam 5530 para a linha base RSC.

(**) Desempenho global dos estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*.

Baseando-se nos resultados da Tabela 30, verifica-se que:

- a) o ensaio realizado com Lilaflot 811M (PETB-71) apresentou um tempo de flotação *cleaner* próximo ao do ensaio realizado com Flotigam 5530 (linha base Fox Head RSC): 4,0 minutos *versus* 4,8 minutos, e no estágio *scavenger*, verifica-se uma diferença mais pronunciada: 2,8 minutos x 6,8 minutos;
- b) o ensaio realizado com o coletor Lilaflot 811M (PETB-71) apresentou um concentrado com teor de manganês mais alto do que o do concentrado gerado pelo coletor Flotigam 5530 (linha base Fox Head RSC): 34,2% *versus* 33,2%. Por outro lado, a recuperação de manganês obtida com o coletor Lilaflot 811M foi inferior à obtida com Flotigam 5530: ~41% *versus* ~52%, demonstrando que o coletor do tipo amido-amina (Flotigam 5530) é mais indicado do que a éter amina (Lilaflot 811M), dentro da faixa de dosagem dos ensaios.

4.5 Estudos cinéticos da flotação catiônica reversa

O estudo cinético de flotação para concentrar os minerais de manganês através de flotação catiônica reversa em estágio *rougher* foi realizado utilizando-se as melhores condições experimentais (Fox Head G2241 na dosagem de 500 g/t condicionado por 5 min. em pH~10,3 e Flotigam 5530 na dosagem de 3.000 g/t condicionado por 1 min. em pH~10,3) nos seguintes parâmetros:

- ensaio em duplicata (PETB-55/56) com porcentagem de sólidos de 31% e tempo de condicionamento do depressor de 5 min. na concentração de 227 mg/L;
- dois ensaios (PETB-89 e PETB-90) com porcentagem de sólidos de 20% e tempos de condicionamento do depressor de 5 min. e de 2,5 min., respectivamente, na concentração de 227 mg/L.

Figura 16 – Cinética com porcentagem de sólidos de 31% e 20%

Aplicando-se o modelo cinético de 1ª ordem aos resultados experimentais, obtiveram-se os parâmetros apresentados na Tabela 31:

Tabela 31 – Parâmetros da cinética de flotação da caulinita e minerais de manganês

Ensaio	% de sólidos	Tempo de cond. do depressor	Comportamento dos minerais portadores de SiO ₂	Comportamento dos minerais portadores de Mn
PETB-55/56 (*)	31%	5 min.	$R = 93,2 (1 - e^{-0,56t})$ $R^2 = 0,995$	$R = 57,4 (1 - e^{-0,68t})$ $R^2 = 0,981$
PETB-89 (**)	20%	5 min.	$R = 93,7 (1 - e^{-0,77t})$ $R^2 = 0,998$	$R = 56,9 (1 - e^{-0,73t})$ $R^2 = 0,994$
PETB-90 (**)		2,5 min.	$R = 93,0 (1 - e^{-0,68t})$ $R^2 = 0,999$	$R = 49,9 (1 - e^{-0,62t})$ $R^2 = 0,990$

(*) 500 gramas de minério + 1.100mL de água, 500 g/t de Fox Head (ou 227mg/L); 3.000 g/t de Flotigam 5530 (ou 1.360mg/L), pH~10.

(**) 300 gramas de minério + 1.180mL de água, 900 g/t de Fox Head (ou 227mg/L); 5.333 g/t de Flotigam 5530 (ou 1.360mg/L), pH~10.

Tomando como base os resultados da Figura 16 – Cinética com porcentagem de sólidos de 31% e 20%, bem como a Tabela 31, é importante ressaltar que:

- os minerais portadores de SiO_2 (caulinita) reportam-se à espuma com maior intensidade do que os minerais portadores de Mn, pelo fato de $R_{\text{máx}} \text{SiO}_2 \geq 93,0\%$ nas três condições estudadas, em contraposição com a $R_{\text{máx}} \text{Mn} \leq 57,4\%$;
- nos ensaios PETB-55/56, a recuperação dos minerais portadores de manganês atinge o equilíbrio antes dos minerais portadores de SiO_2 , haja vista as constantes cinéticas (k) da flotação de Mn ($k=0,68 \text{ min}^{-1}$) *versus* SiO_2 ($k=0,56 \text{ min}^{-1}$);
- nos ensaios PETB-89 e PETB-90, a situação se inverte: a constante cinética (k) da flotação de SiO_2 é maior em magnitude do que a de Mn. Isso indica que, quando a reologia da polpa (% de sólidos) é mais adequada à mistura dos reagentes, a recuperação dos minerais portadores de sílica atinge o equilíbrio antes da recuperação dos minerais portadores de Mn. Verificou-se, então, a possibilidade de diminuir o tempo de flotação, isto é, dos antigos 8,0 minutos para 5,5 minutos.

O comportamento do teor de manganês no produto afundado é apresentado na Figura 17, e os teores finais obtidos são apresentados na Tabela 32.

Figura 17 – Comportamento do teor de Mn no produto afundado (concentrado)

Tabela 32 – Teores finais de Mn no afundado dos ensaios de cinética

Ensaio	Rejeito (flotado)		Concentrado (afundado)	
	Teor de Mn (*)	Remoção de Mn (*)	Teor de Mn (*)	Recuperação de Mn (*)
PETB-55/56	7,9%	58,7%	30,2%	41,3%
PETB-89	7,6%	56,7%	28,7%	43,3%
PETB-90	6,9%	49,1%	29,4%	50,9

(*) Resultados baseados na exaustão de cada ensaio na etapa *rougher*.

Observa-se na Figura 17 e na Tabela 32 que:

- no instante $t=0$, o teor de Mn no afundado (~11.4%) corresponde ao da alimentação da flotação e, à medida que o tempo passa, ocorre a remoção dos minerais portadores de SiO_2 e, conseqüentemente, o enriquecimento do teor de Mn no produto afundado;
- nos ensaios PETB-55/56, após 8 minutos de flotação, o teor de Mn no concentrado *rougher* (produto afundado) é de 30,2%, enquanto o teor de Mn na espuma (produto flotado ou rejeito) é de 7,9% (Tabela 32);
- nos ensaios PETB-89 e PETB-90, após 5,5 minutos de flotação, o teor de Mn no concentrado *rougher* é de 28,7% e de 29,4%, enquanto o teor de Mn na espuma é de 7,6% e de 6,9%, respectivamente (Tabela 32);
- no caso dos ensaios PETB-55/56, observa-se que a taxa de enriquecimento de Mn no concentrado, bem como a remoção de SiO_2 na espuma, atenua-se após 6 minutos de flotação. Por outro lado, nos ensaios PETB-89 e PETB-90, tal atenuação do enriquecimento de Mn inicia-se a partir de 4,5 minutos;
- apesar da atenuação da remoção de SiO_2 após determinado tempo de flotação, observa-se que, no decorrer dos minutos subsequentes, o teor de Mn no concentrado sofre um ligeiro incremento (PETB-55/56: de 28,6% para 30,2%; PETB-89: de 27,8% para 28,7%; PETB-90: de 28,4% para 29,4%).

Com base nos resultados de cinética, verifica-se que o aumento da porcentagem de sólidos na polpa influencia negativamente a cinética de flotação. Verifica-se que, reduzindo a porcentagem de sólidos de 31% para 20%, é possível diminuir o tempo de condicionamento do depressor de 5 minutos para 2,5 minutos, acarretando também uma diminuição do tempo de flotação da faixa de 8 minutos para 6 minutos. A redução do tempo de condicionamento e de flotação também foi acompanhada por melhorias na qualidade do concentrado e na recuperação de Mn.

4.6 Estudos complementares de flotação catiônica reversa

A partir dos resultados de cinética, em que se evidenciou a importância do efeito da porcentagem de sólidos nos parâmetros cinéticos da flotação, novos ensaios foram realizados para investigar esse efeito nas demais variáveis de flotação, complementando e reforçando os estudos já apresentados e discutidos anteriormente.

4.6.1 Influência do tempo de condicionamento do depressor

Com intuito de avaliar o efeito do tempo de condicionamento do depressor, foram realizados os ensaios PETB-72 (10 minutos de condicionamento com 500g/t de Fox Head) e PETB-86 (2,5 minutos de condicionamento com 500g/t de Fox Head), mantendo-se constantes as demais condições experimentais que caracterizam a linha base Fox Head RS. Os resultados são apresentados na Tabela 33 e na Figura 18:

Tabela 33 – Influência do tempo de condicionamento do depressor Fox Head

Ensaio (*)	Tempo de condicionamento com Fox Head (min.)	Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-72	10	30,2	14,3	19,6	52,8	9,0
Linha Fox Head - RS	5	27,9±0,6	16,2±0,5	23,6±1,4	58,3±1,9	12,1±1,0
PETB-86	2,5	27,3	16,4	24,1	58,6	12,5

(*) Ensaios realizados com 31% de sólidos, 3.000 g/t (~1.360 mg/L) do coletor Flotigam 5530, 500g/t (227 mg/L) do depressor Fox Head, pH~10,1-10,3. Tempo de flotação no estágio *rougher* = 8,3 minutos; tempo de flotação no estágio *scavenger* = 13,0 minutos.

(**) Desempenho global nos estágios *rougher* e *scavenger*.

Figura 18 – Influência do tempo de condicionamento do depressor na recuperação de SiO₂ e Mn na espuma

Pelos resultados apresentados na Tabela 33 e na Figura 18, verifica-se que, quanto maior for o tempo de condicionamento com o depressor, mais elevado será o teor de Mn no afundado e mais baixo o teor de SiO_2 (Tabela 33). Por outro lado, quanto mais alto for o tempo de condicionamento com o depressor, mais elevadas serão as recuperações de SiO_2 e Mn na espuma (Figura 18), indicando que o elevado tempo de condicionamento (10 minutos) favoreceu a flotação da caulinita, mas também arrastou as partículas portadoras de Mn. Essa aparente discrepância pode ser explicada pelo fato de que as partículas dos óxidos de manganês apresentam associações binárias, principalmente com a caulinita (45% em massa do total contido), conforme indicado pelo estudo de caracterização.

Tendo em vista que o tempo de condicionamento de 10 minutos com o depressor (Fox Head) foi insuficiente para melhorar o desempenho do processo, inferiu-se que a reologia da polpa não estava favorável à mistura do depressor na solução, mesmo com um tempo maior de condicionamento. Dessa forma, foram realizados ensaios em que se diminuiu a porcentagem de sólidos para 20%, buscando gerar uma polpa com propriedades reológicas que favorecessem a mistura dos reagentes.

Nesse sentido, foram realizados quatro ensaios complementares com 20% de sólidos, variando-se o tempo de condicionamento do depressor: 2,5 minutos (PETB-83), 5 minutos (PETB-76), 7,5 minutos (PETB-81) e 10 minutos (PETB-82). Os resultados são apresentados na Tabela 34:

Tabela 34 – Influência do tempo de condicionamento do depressor a 20% de sólidos

Ensaio (*)	Tempo de cond. Fox Head (min.)	Teor (**)		Recuperação (%) (**)		
		%Mn	% SiO_2	Massa	Mn	SiO_2
PETB-83	2,5	29,0	15,1	23,5	60,3	11,3
PETB-76	5,0	28,1	15,8	24,4	60,6	12,2
PETB-81	7,5	29,2	15,0	23,6	60,3	11,3
PETB- 82	10,0	28,4	15,4	23,7	59,9	11,4

(*) Ensaios realizados com 20% de sólidos, ~1.360 mg/L do coletor Flotigam 5530, pH~10,1-10,3. Tempo de flotação no estágio *rougher* = 8,3 minutos; tempo de flotação no estágio *scavenger* = 13,0 minutos.

(**) Desempenho global nos estágios *rougher* e *scavenger*.

Figura 19 – Influência do tempo de condicionamento do depressor (Fox Head) a 20% de sólidos na recuperação de SiO₂ e Mn na espuma

Os resultados apresentados na Tabela 34 e na Figura 19 indicam que, quando se trabalha com uma porcentagem de sólidos mais baixa (20%), o tempo de condicionamento do depressor não interfere no desempenho da flotação catiônica reversa dos silicatos (caulinita). Por outro lado, comparando-se os resultados exibidos na Tabela 33 (31% de sólidos) e na Tabela 34 (20% de sólidos), observa-se que a diminuição na porcentagem de sólidos na polpa de 31% para 20% melhora o desempenho da flotação, pois apresenta concentrados mais ricos em Mn e recuperações metalúrgicas mais altas (Figura 20).

Figura 20– Influência da porcentagem de sólidos na recuperação de Mn no afundado

4.6.2 Influência do tempo de condicionamento do coletor

Mantendo-se constante o tempo de condicionamento do depressor (5 minutos) e a concentração dos reagentes (227 mg/L de Fox Head e 1360 mg/L de Flotigam 5530), variou-se o tempo de condicionamento do coletor conforme as condições experimentais apresentadas na Tabela 35 e os resultados apresentados na Tabela 36:

Tabela 35 – Condições experimentais variando o tempo de condicionamento do coletor

Ensaio (*)	Tempo de Cond. (min.)	% Sólidos	Fox Head (depressor)		Flotigam 5530 (coletor)	
			Dosagem (g/t)	Concentração (mg/L)	Dosagem (g/t)	Concentração (mg/L)
PETB-76	1,0	20	900	227	5.333	1.360
PETB-84	2,0					
PETB-85	4,0					
Linha base Fox Head RS	1,0	31	500		3.000	
PETB-87	2,0					
PETB-88	4,0					

(*) Circuito composto por *rougher/scavenger*, tempo de condicionamento com Fox Head de 5 minutos.

Tabela 36 – Influência do tempo de condicionamento do coletor no desempenho da flotação

Ensaio (*)	Tempo de cond. Flotigam (min.)	Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-76	1,0	28,1	15,8	24,4	60,6	12,2
PETB-84	2,0	27,9	15,5	24,4	61,0	12,2
PETB-85	4,0	28,1	15,2	23,9	60,3	11,6
Linha base Fox Head RS	1,0	27,9±0,6	16,2±0,5	23,6±1,4	58,3±1,9	12,1±1,0
PETB-87	2,0	27,2	16,4	24,0	58,3	15,6
PETB-88	4,0	28,2	15,7	22,7	56,5	11,4

(*) Ensaio realizado com 20% ou 31% de sólidos, ~227 mg/L do depressor Fox Head e ~1.360 mg/L Flotigam 5530, pH~10,0-10,2. Tempo de flotação no estágio *rougher* = 6,4 ou 7,9 minutos; tempo de flotação no estágio *scavenger* = 6,5 ou 8,0 minutos.

(**) Desempenho global nos estágios *rougher* e *scavenger*.

Os resultados apresentados na Tabela 36 indicam que o tempo de condicionamento do coletor tem pouca influência no desempenho da flotação, seja quando a flotação é conduzida com alta (31%) ou baixa (20%) porcentagem de sólidos. Desse modo, o tempo de condicionamento de 1 minuto fornece o mesmo desempenho que o de 4 minutos: concentrado com 27-28% de Mn, recuperação mássica de 23-24% e recuperação metalúrgica de 57-61%. Tal comportamento é também apresentado na

Figura 21, em que se verifica que a recuperação de SiO_2 (87-88%) e de Mn (42-43%) na espuma (rejeito) também não varia em extensão considerável.

Figura 21 – Influência do tempo de condicionamento do coletor na recuperação de SiO_2 e de Mn na espuma – polpa com 20% e 31% de sólidos

4.6.3 Estudos complementares da influência da porcentagem de sólidos

Os ensaios de flotação cujos resultados compuseram a linha base Fox Head RS foram realizados com 31% de sólidos (tanto no condicionamento quanto na flotação). Para isso, misturavam-se 500 gramas de minério a 1.100 gramas de água. Porém, para avaliar a influência da porcentagem de sólidos, foram realizados ensaios complementares, variando a porcentagem de sólidos de acordo com as informações apresentadas na Tabela 37:

Tabela 37 – Porcentagem de sólidos nos ensaios de flotação

Ensaio	Sólidos (g)	Água (g)	Porcentagem de sólidos (%)
PETB-75/76	300	1.180	20
PETB-73/74	400	1.140	26
Linha base Fox Head RS	500	1.100	31

Tendo em vista o fato de que um decréscimo na massa de minério (com o objetivo de obter polpas com porcentagem de sólidos mais baixas) também acarretaria uma diminuição na concentração dos reagentes (caso fosse mantida a mesma dosagem em g/t adotada na linha base), optou-se por realizar ensaios com a mesma dosagem (em g/t) e também com a mesma concentração (mg/L) de reagentes utilizadas na linha base. Essas informações são exibidas na Tabela 38:

Tabela 38 – Dosagem (g/t) e concentração (mg/L) de Fox Head e de Flotigam 5530

Ensaio	Massa de minério (g)	% Sólidos	Fox Head (depressor)		Flotigam 5530 (coletor)	
			Dosagem (g/t)	Concentração (mg/L)	Dosagem (g/t)	Concentração (mg/L)
PETB-73	400	26	500	175	3.000	1.053
PETB-74	400	26	650	227	3.875	1.360
PETB-75	300	20	500	127	3.000	762
PETB-76	300	20	900	227	5.333	1.360
Linha base Fox Head RS	500	31	500	227	3.000	1.360

Considerando o tempo de condicionamento de 5 minutos com Fox Head (227 mg/L), realizaram-se os ensaios PETB-74 e PETB-76, que podem ser comparados com a linha base RS. Nas três situações experimentais, a concentração de coletor permaneceu constante (1.360 mg/L). Os resultados são apresentados na Figura 22, que apresenta a recuperação de SiO₂ e de Mn no rejeito (espuma) em função da porcentagem de sólidos na polpa de flotação:

Figura 22 – Recuperação de SiO₂ e de Mn na espuma (PETB-74/76 e linha base RS)

Observa-se pela Figura 22 que a mais baixa porcentagem de sólidos (20%) foi aquela que proporcionou não somente o maior valor de recuperação de SiO₂ na espuma, mas também o menor valor de recuperação de Mn na espuma (rejeito). Informações complementares sobre o desempenho no concentrado (afundado) dos ensaios de flotação são apresentadas na Tabela 39:

Tabela 39 – Influência da porcentagem de sólidos no desempenho do concentrado (afundado)

Ensaio (*)	Concentração de Sólidos (%)	Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-73	26	26,1	17,2	25,7	60,2	14,0
PETB-74	26	27,2	16,8	24,7	59,6	13,2
PETB-75	20	25,2	17,9	30,1	67,3	17,3
PETB-76	20	28,1	15,8	24,4	60,6	12,2
Linha base Fox Head RS	31	27,9±0,6	16,2±0,5	23,6±1,4	58,3±1,9	12,1±1,0

(*) Condições experimentais (tempo de condicionamento do Fox Head = 5 minutos; tempo de condicionamento do Flotigam 5530 = 1 minuto).

(**) Desempenho nos estágios *rougher* e *scavenger*.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 39, verifica-se que:

- mantendo-se constante a concentração de Fox Head (~227 mg/L) e de Flotigam 5530 (1.360 mg/L), tem-se as condições experimentais sob as quais se realizaram os ensaios PETB-74, PETB-76 e a linha base Fox Head RS. Os resultados apontaram que a porcentagem de sólidos de 20% produziu um concentrado ligeiramente mais rico em Mn (28,1%) que os demais ensaios (27,2% e 27,9%), e também uma recuperação metalúrgica mais alta (60,6%) que os demais (58,3% e 59,6%);
- o ensaio PETB-75 realizado com 20% de sólidos e baixa concentração de coletor (763 mg/L) relativamente à da linha base (1360 mg/L) apresentou baixo teor de Mn (25,2%) e recuperação de Mn muito alta (67,3%). É importante observar que tal ensaio trabalhou com a mesma dosagem de coletor que a linha base (3.000 g/t), confirmando que, para efeito comparativo entre os ensaios, deve-se considerar como base a concentração (mg/L) e não a dosagem (g/t);
- o ensaio PETB-73 apresentou um concentrado mais pobre em manganês (26,1%) e uma recuperação muito próxima ao do ensaio PETB-76.

Baseando-se nos resultados apresentados na Tabela 39 e na Figura 22, conclui-se que a condição experimental sob a qual se executou o ensaio PETB-76 parece ser a mais adequada para se realizar a flotação catiônica reversa da caulinita em meio básico. Tais condições são:

- porcentagem de sólidos de 20% no condicionamento e flotação *rougher*, sendo esta uma variável de projeto de suma importância;

- b) concentração de depressor (227 mg/L de Fox Head) e de coletor (1360 mg/L de Flotigam 5530) que caracterizam a linha base Fox Head RS.

4.6.4 Estudos complementares em circuito rougher, scavenger e cleaner

Estudos complementares na melhor condição experimental foram realizados no circuito completo *rougher*, *scavenger* e *cleaner*, composto por uma etapa *rougher/scavenger-1* (PETB-77/78/79), cujo produto afundado alimentou uma etapa *cleaner/scavenger-2*.

Em função da menor porcentagem de sólidos utilizada na flotação, foram executados três ensaios (PETB-77/78/79) em estágios *rougher/scavenger-1*, cujo produto afundado foi submetido a uma etapa *cleaner/scavenger-2* (ensaio PETB-80). Os resultados são apresentados no fluxograma e no balanço metalúrgico exibidos no Apêndice B.

O desempenho dos estágios *rougher/scavenger-1* dos ensaios PETB-77/78/79, juntamente ao ensaio PETB-76, compõe a linha base final (Tabela 40).

Tabela 40 – Desempenho comparativo entre os ensaios de flotação com o depressor Fox Head a 20% de sólidos e a linha base final RS

Ensaio (*)	Concentração de Sólidos (%)	Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB-77/78/79	20	28,8	15,0	22,6	58,3	10,8
PETB-76	20	28,1	15,8	24,4	60,6	12,2
Linha base final RS	20	28,5	15,4	23,5	59,5	11,5

(*) Ensaios realizados com 20% de sólidos, ~1.360 mg/L do coletor Flotigam 5530, ~227 mg/L do depressor Fox Head, pH~10,1-10. Tempo de condicionamento com o Fox Head = 5 minutos, e com o Flotigam 5530 = 1 minuto.

(**) Desempenho global nos estágios *rougher* e *scavenger-1*.

O desempenho da etapa *cleaner/scavenger-2* (Ensaio PETB-80) pode ser comparado ao da linha Fox Head RSC, conforme resultados apresentados na Tabela 41, na qual se verifica um desempenho muito semelhante entre eles:

Tabela 41 – Desempenho da flotação dos estágios rougher, scavenger e cleaner

Ensaio (*)	Porcentagem de sólidos (%)	Teor (%) (**)		Recuperação (%) (**)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
PETB/80	15	33,1	11,8	17,3	51,1	6,5
Linha base Fox Head-RSC	17	33,2±0,8	12,3±0,4	18±2	52±3	7±1

(*) 91 mg/L de Fox Head (5 minutos de condicionamento) e 364 mg/L de Flotigam 5530 (1 minuto de condicionamento) em pH=10,3.

(**) No concentrado final (afundado *cleaner* + afundado *scavenger-2*).

É importante ressaltar que o ensaio PETB-80 foi alimentado pelo concentrado *rougher/scavenger-1*, obtido com 20% de sólidos, enquanto a linha base Fox Head RSC

foi alimentada pelo concentrado *rougher/scavenger-1*, obtido com 31% de sólidos, mantendo-se constantes todas as demais variáveis. Todavia, na etapa *cleaner*, trabalhou-se com 15-17% de sólidos na polpa, explicando a similaridade de desempenho.

Em relação aos reagentes (depressor e coletor), a quantidade utilizada na etapa *cleaner* manteve-se constante, com a concentração expressa em mg/L: 91 mg/L de Fox Head e 364 mg/L de Flotigam 5530. Comparando-se o desempenho da linha base final RS (20% de sólidos no *rougher*) com a linha base Fox Head RS (31% de sólidos no *rougher*), tem-se os dados exibidos na Tabela 42:

Tabela 42 – Influência da porcentagem de sólidos no desempenho da flotação *rougher/scavenger*

Ensaio	Porcentagem de Sólidos (%)	Teor (%) (*)		Recuperação (%) (*)		
		%Mn	%SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
Linha base final RS (**)	20	28,5	15,4	23,5	59,5	11,5
Linha base Fox Head RS(**)	31	27,9±0,6	16,2±0,5	23,6±1,4	58,3±1,9	12,1±1,0

(*) Desempenho global nos estágios *rougher* e *scavenger-1*.

(**) Tempo de condicionamento do Fox head = 5 minutos; tempo de condicionamento do Flotigam 5530 = 1 minuto.

Pela Tabela 42, verifica-se que a menor porcentagem de sólidos (20%) apresentou uma ligeira tendência em aumentar o desempenho da flotação no estágio *rougher/scavenger-1*. Assim, a condição experimental de concentração do depressor (227 mg/L condicionado por 5 minutos) e do coletor (1.360 mg/L condicionado por 1 minuto), bem como a porcentagem de sólidos de 20%, é a condição em que se obtém o melhor desempenho da flotação.

O balanço metalúrgico global do processo de concentração baseado em deslamagem seguida de flotação catiônica reversa em meio básico é ilustrado e sumarizado na Tabela 43:

Tabela 43 – Balanço global considerando a deslamagem e a flotação

Produtos	Teores (%)		Recuperação (%)		
	Mn	SiO ₂	Massa	Mn	SiO ₂
Lamas	11,2	30,9	46,0	12,8	52,5
Rejeitos de Flotação	6,3	35,0	43,8	40,1	43,7
Alimentação (Calculada)	6,9	35,1	100,0	100,0	100
Concentrado	32,1	13,0	10,2	47,1	3,8

5 CONCLUSÃO

Dentro do universo desta pesquisa, é possível concluir que:

1. Adotou-se a flotação reversa da caulinita em detrimento da flotação direta dos minerais de manganês por que a ganga é constituída predominantemente por um só tipo de mineral (caulinita) e suas partículas apresentam mais alto grau de liberação, enquanto que existem vários minerais de minério (criptomelana-holandita, litioforita, nsutita-pirolusita-todorokita) cujas partículas apresentam grau de liberação mais baixo. Mais ainda, caso se realizasse a flotação direta dos minerais de manganês, seria mais difícil realizar a pelotização do concentrado, haja vista a existência de grande quantidade de finos na alimentação da flotação e também devido ao coletor na superfície minerais de manganês no concentrado.
2. A rota para concentrar o rejeito do beneficiamento de minério de manganês (tipologia PETB) da Mina do Azul é composta de deslamagem em 10 μm , seguida de flotação catiônica reversa das partículas de caulinita a 20% de sólidos, em $\text{pH} > 10$ após condicionamento de 2,5 minutos com o depressor fubá ou Fox Head G2241, para depressão dos minerais de manganês, na concentração de 227 mg/L ou 900 g/t, e condicionamento de 1 minuto com o coletor éter amina (Lilafлот 811M) ou amido-amina (Flotigam 5530) para a flotação reversa da caulinita na concentração de 1.360 mg/L ou 5.333 g/t.
3. No que diz respeito à cinética de flotação catiônica reversa em meio básico, após o condicionamento com os reagentes de flotação, o tempo de flotação do estágio *rougher* deve ser de 5-6 minutos, e o rejeito (espuma *rougher*) deve ser submetido a um estágio *scavenger-1* por 6 minutos, sem adição de reagentes. A espuma gerada pelo *scavenger-1* constitui o rejeito-1, enquanto o produto afundado deve ser misturado ao concentrado *rougher* (produto afundado) e, juntos, devem alimentar uma 2ª etapa, composta por um estágio *cleaner*,

seguida por um estágio *scavenger-2* (conforme configuração de circuito ilustrada na Figura 10).

4. Os produtos afundados nos estágios *rougher* e *scavenger-1* deverão apresentar uma porcentagem de sólidos de 14-17% e, após condicionamento com o depressor (amido ou Fox Head na concentração de ~90 mg/L ou ~500 g/t) e com o coletor (Flotigam 5530 ou Lilaflot 811M na concentração de ~364 mg/L ou ~2030 g/t) em $\text{pH} > 10$. A flotação *cleaner* deverá ser realizada por 6 minutos, produzindo uma espuma que alimentará o estágio *scavenger-2*. Este deverá ser flotado por 4 minutos, sem adição de reagentes. O produto flotado no estágio *scavenger-2* constitui o rejeito-2, enquanto os produtos que afundaram nos estágios *cleaner* e *scavenger-2* são misturados e considerados como sendo o concentrado final.
5. Tanto o Fox Head G2241 como o fubá apresentaram desempenhos semelhantes e podem ser usados como depressores dos minerais de manganês, com o tempo de condicionamento de 2,5 minutos em $\text{pH} \sim 10$.
6. O surfactante catiônico do tipo amido-amina (Flotigam 5530) é o mais indicado como coletor, pois apresentou melhores resultados de recuperação metalúrgica comparativamente à éter amina (Lilaflot 811M), com o tempo de condicionamento de 1 minuto em $\text{pH} \sim 10$.
7. A alimentação da flotação é composta predominantemente por caulinita (71%) que, assim como outros minerais argilosos, apresenta uma notável capacidade de alterar as propriedades reológicas da polpa de flotação, prejudicando a mistura dos reagentes e influenciando a cinética de flotação, sendo a porcentagem de sólidos uma variável crítica de projeto.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, E. M. **Estudo de depressores na flotação de finos de manganês com oleato de sódio**. 2010. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais.
- ANDRADE, V. L. L. **Estudo de concentração de gondito**. 1978. 70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.
- APLAN, F. F. Manganese. In: WEISS, N. L. S. M. E. **Mineral process handbook**. v. 2. New York: Ed. Society of Mining Engineers of AIME, 1985. p. 27.7-27.9.
- ARAÚJO C. T.; BRUNO J. B. Aspectos da flotação de minérios de ferro-manganês. In: IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, **Anais...** São José dos Campos-SP, ENTMM, 1976. p. 30-38.
- BIONDI J. C. **Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros** São Paulo: Oficina de Textos, 2003.
- BITTENCOURT, L. R. M.; LIN, C. L.; MILLER, J. D. The flotation recovery of high-purity gibbsite concentrates from a Brazilian bauxite ore. In: LAKSHMANAN, V. I. **Advanced materials applications of mineral and metallurgical processing principles**. Littleton: Society for Mining Metallurgical and Exploration, 1990. p. 77-85.
- CAO, X. F.; LIU, C. M.; HU, Y. H. Research on the relationship of three amine collector's structure and their flotation performances on three aluminosilicate. In: **International Mineral Processing Congress**, Beijing, China, n. 24, p. 1513-1517, 2008.
- Chinese experience. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 1007-1015, 2004.
- CIMINELLI, V. S. T. **Estudo de mecanismos de adsorção de reagentes de flotação em minerais do gondito**. 1980. 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.
- COSTA, M. L; FERNANDES, O. J. C; REQUELME, M. E. R. O depósito de Mn do Azul estratigrafia, mineralogia e geoquímica e evolução geológica. In: MARINI, O. J.; QUEIROZ, E. T.; RAMOS, B. V. (Orgs.). **Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia**. Brasília: DNPM-CT/Mineral-ADIMB, 2000. p. 227-333.
- CHAVES FILHO, R. C. . Concentração de minério de manganês [mensagem pessoal] Mensagem recebida por:<rotenioc@progen.com.br > em 8 julho de 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral**. v.33. ed. Brasília, 2013. p.95

FUERSTENAU, M. C.; PALMER, B. R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: FUERSTENAU, M. C.; PALMER, B. R. **Flotation AM Gaudin Memorial Volume**. New York: AIME, 1976. p.148-196.

GONTIJO, C. F.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Limits of fine and coarse particle flotation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 5, p. 739-747, 2007.

HU, Y.; LIU, X. Chemical composition and surface property of kaolins. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 1279-1284, 2003.

KAHN, H.; TASSINARI, M. M.; ULIANA D. Estudos de caracterização tecnológica em amostras de minério de manganês da Mina do Azul. **Relatório LCT-042/11**. Escola Politécnica da USP/Laboratório de Caracterização Tecnológica – EPUSP, São Paulo, 2011.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge II Up date. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 275, p. 214-224, 2004.

KÖSTER, R. et al. New reagent systems for the flotation of kaolinite. **Minerals Engineering**, v. 5, n. 3-5, p. 445-456, 1992.

LEAL FILHO, L. S.; BRAGA, A.; VILLANOVA I. Desenvolvimento de Rota de Flotação para Minério de Manganês. **Relatório 1**. Escola Politécnica da USP/Laboratório de Caracterização Tecnológica – EPUSP, São Paulo, 2012.

LINS, F. B.; BRUNO, J. B. Contribuição ao estudo de pelotização de minério de manganês. In: **IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios**, São José dos Campos-SP, p. 23-29, 1976.

MARINO, S. M., MILLER, J. D., WANG, X. The Flotation of a Gibbsitic bauxite ore from Paragominas, Brazil. In: **XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology**, Goiânia-GO, 20 a 24 de outubro 2013, p. 307-316.

NEDER, E. E, **O uso de amins graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

QUARESMA, L. J. Perfil da mineração de manganês. **Relatório Técnico 19**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2009.

RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Adsorption of dextrin at mineral/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 193, p. 215-222, 1997.

RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Complexation mechanism of dextrin with metal hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 200, p. 1-6, 1998.

RODRIGUES, O. M. S. **Estudos de flotação de Caulinita**. 2009. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.

SAMPAIO, J. A.; PENNA, M. T. M. Manganês Mina do Azul. In: SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINZ, F. F. (Orgs.). **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM, 2001. p. 93-94.

TAGGART, A. F. **Handbook of mineral dressing ores and industrial minerals**. New York: Jon Wiley & Sons, 1945.

VIANA, P. R. M **Flotação de Espodumênio, Microclina, Quartzo e Muscovita com coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e mistura de coletores**. 2006. 224p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.

XU, Z.; PLITT, V.; LIU, Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores. AYUEHUA, H.; WEI, S.; HAIPU, L.; XU, Z. Role of macromolecules in kaolinite flotation. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 1017-1022, 2004.

APÊNDICE A – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO UNDERFLOW DA DESLAMAGEM

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Laboratório de Caracterização Tecnológica
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br
Tel: 11 3091-5151 Fax: 11 3091-6037 e-mail: lct@lct.poli.usp.br

RESULTADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Certificado: 655-11	POP:	Data da medida: 05 October 2011 13:51:28
Cliente: LAURINDO LEAL FILHO	Analista: Andre	Data da análise: 05 October 2011 13:51:29
Amostra: 008692	Fonte de resultados: Edited	
Notas: Vel. da Bomba: 2500 rpm Meio de Dispersão: água deionizada Dispersante: calgon Ultrassom: 1 min.		

Código I.R.: TFD	Amostrador: Hydro 2000MU (A)	Tipo de análise: General purpose	Sensitividade: Normal
I.R. da partícula: 2.593	Absorção: 0.01	Faixa de tamanho: 0.020 to 2000.000 μm	Obscurecência: 17.58 %
Dispersante: Water	I.R. do dispersante: 1.330	Resíduo: 1.258 %	Result Emulation: Off

Concentração: 0.0144 %Vol	Span : 4.773	Uniformidade: 1.56	Tipo de distribuição: Volume
Área superf. espec.: 0.964 m^2/g	D[3,2]: 6.226 μm	D[4,3]: 30.755 μm	
d(0.1): 2.659 μm	d(0.5): 15.216 μm	d(0.9): 75.291 μm	

Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	3.01	7.096	25.78	50.238	83.17	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	3.66	7.962	28.88	56.368	85.38	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	4.36	8.934	32.26	63.246	87.39	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	5.11	10.024	35.88	70.963	89.17	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	5.89	11.247	39.67	79.621	90.73	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	6.72	12.619	43.58	89.337	92.10	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	7.59	14.159	47.53	100.237	93.28	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	8.51	15.887	51.47	112.468	94.32	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	9.50	17.825	55.33	126.191	95.26	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.06	2.825	10.58	20.000	59.07	141.589	96.12	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.446	0.17	3.170	11.77	22.440	62.67	158.866	96.94	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.37	3.557	13.09	25.179	66.11	178.250	97.72	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.63	3.991	14.59	28.251	69.37	200.000	98.45	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.97	4.477	16.30	31.698	72.47	224.404	99.08	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	1.38	5.024	18.24	35.566	75.41	251.785	99.60	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	1.86	5.637	20.46	39.905	78.17	282.508	99.90	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	2.40	6.325	22.96	44.774	80.76	316.979	99.99

M.Sc. André Borges Braz
Pesquisador do LCT-EPUSP

Dra. Maria Manuela Tassinari
Pesquisadora do LCT-EPUSP

Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT

APÊNDICE B – BALANÇOS DOS ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

Vale
Manganês
PETB

Minério TQ

100,00%	ND	ND
6,93%	ND	100,00%
35,12%	ND	100,00%
31,49%	ND	100,00%
1,12%	0,03%	100,00%
6,39%	14,27%	100,00%

% Massa	% K ₂ O	R K ₂ O
% Mn	% CaO	R Mn
% SiO ₂	% MgO	R SiO ₂
% Al ₂ O ₃	% BaO	R Al ₂ O ₃
% TiO ₂	% P	R TiO ₂
% Fe	% PF	R Fe

Malim (kg)	27,87
+10 µm	15,06
-10 µm	12,81

Vale
Manganês
PETB-91/92/93

% Massa	% K ₂ O	R K ₂ O
% Mn	% CaO	R Mn
% SiO ₂	% MgO	R SiO ₂
% Al ₂ O ₃	% BaO	R Al ₂ O ₃
% TiO ₂	% P	R TiO ₂
% Fe	% PF	R Fe

Malim	892,61
M AF Roug	211,54
M AF Scav1	
M FL Scav1	681,07
Vdep (ml)	16,20
Título dep	5%
Vcol (ml)	96,00
Título col	5%

DESAMAGEM
HIDROCICLONE
CORTE: 10 µm

LAMA

45,96%	<0,10%	ND
1,93%	<0,10%	12,80%
40,10%	0,10%	52,48%
36,10%	<0,10%	52,69%
0,78%	0,02%	32,13%
5,62%	13,80%	40,41%

ALIMENTAÇÃO DA FLOTAÇÃO

54,04%	0,36%	ND
11,18%	ND	87,20%
30,88%	ND	47,52%
27,57%	0,41%	47,31%
1,40%	0,04%	67,87%
7,05%	14,68%	59,59%

Fox Head G2241 (mg/L)= 227 ou 900 g/t
Cond.2.5' pH= 9,80
Flotigam 5530 (mg/L)= 1360 ou 5333 g/t
Cond.1' pH= 10,02

Vale
Manganês
PETB-94

12,81%	0,95%	ND
28,24%	0,14%	52,18%
15,58%	0,28%	5,68%
15,86%	1,03%	6,45%
1,14%	0,07%	13,06%
8,57%	14,92%	17,17%

% Massa	% K ₂ O	R K ₂ O
% Mn	% CaO	R Mn
% SiO ₂	% MgO	R SiO ₂
% Al ₂ O ₃	% BaO	R Al ₂ O ₃
% TiO ₂	% P	R TiO ₂
% Fe	% PF	R Fe

Malim	211,54
M AF Clean	155,36
M AF Scav2	12,73
M FL Scav2	43,45
Vdep (ml)	2,10
Título dep	5%
Vcol (ml)	8,60
Título col	5%

Fox Head G2241 (mg/L)= 90 ou 496 g/t
Cond.2.5' pH= 9,40
Flotigam 5530 (mg/L)= 364 ou 2033 g/t
Cond.1' pH= 9,96

±15% sólidos

Cleaner
pH = 9,96

3,40%	0,51%	ND
16,74%	0,13%	8,21%
22,72%	0,19%	2,20%
22,68%	0,59%	2,45%
1,99%	0,06%	6,06%
9,17%	14,99%	4,88%

Scavenger 2
pH = 8,68

2,63%	0,41%	ND
13,50%	0,11%	5,12%
25,60%	0,14%	1,92%
24,90%	0,49%	2,08%
2,04%	0,06%	4,81%
8,90%	14,90%	3,66%

9,41%	1,11%	ND
32,40%	0,15%	43,97%
13,00%	0,32%	3,48%
13,40%	1,19%	4,00%
0,83%	0,07%	7,00%
8,35%	14,90%	12,29%

CONCENTRADO FINAL			
10,18%	1,09%	ND	
32,05%	0,15%	47,06%	ND
12,99%	0,32%	3,76%	ND
13,53%	1,17%	4,37%	ND
0,90%	0,07%	8,25%	23,73%
8,48%	14,93%	13,50%	10,64%

0,77%	0,86%	ND
27,80%	0,19%	3,09%
12,90%	0,34%	0,28%
15,10%	0,95%	0,37%
1,81%	0,08%	1,25%
10,10%	15,30%	1,22%

Rejeito 1	41,23%	0,17%	ND
	5,89%	<0,10%	35,02%
	35,63%	<0,10%	41,84%
	31,20%	0,21%	40,85%
	1,48%	0,03%	54,81%
	6,58%	14,60%	42,42%

43,86%	0,18%	ND
6,34%	ND	40,14%
35,03%	ND	43,75%
30,82%	0,23%	42,93%
1,52%	0,03%	59,62%
6,72%	14,62%	46,08%

REJEITO DE FLOTAÇÃO