



(1 9) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 101680 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

B01D043/00 A

B01D024/00 B

C01G045/02 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.03.29	(73) <i>Titular(es):</i> COMPANHIA VALE DO RIO DOCE AV.GRAÇA ARANHA 26,RIO DE JANEIRO,RJ BRASIL BR
(30) <i>Prioridade:</i> 1994.04.07 BR 9401472	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1995.11.30	(72) <i>Inventor(es):</i> JOSÉ MARCIO MATTA MACHADO PAIXÃO BR JOSUÉ COELHO AMARAL BR JOSÉ LUIZ PIERONI BR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 01/97 1997.01.08	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO CONTROLADA DO DIÓXIDO DE MANGANÉS NATURAL ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

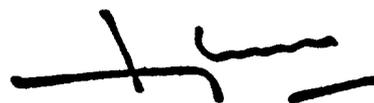
(57) *Resumo:*

LIXIVIAÇÃO CONTROLADA; DIÓXIDO DE MANGANÉS;
EXTRACÇÃO E RECUPERAÇÃO DE MINERAIS DELETÉRIOS DO DIÓXIDO
DE MANGANÉS NATURAL; ÁCIDO CLORÍDRICO COMO AGENTE DE
LIXIVIAÇÃO

[Fig.]



Modalidade e n.º (11)		T.D.		Data do pedido: (22)		Classificação internacional (6)			
101680									
Requerente (71): COMPANHIA VALE DO RIO DOCE, brasileira, industrial, com sede em BR 262 - Km 296, Santa Luzia, Minas Gerais, Brasil									
Inventores (72): JOSÉ MARCIO MATTA MACHADO PAIXAO, JOSUÉ COELHO AMARAL e JOSÉ LUIZ PIERONI, residentes no Brasil									
Reivindicação de prioridade(s) (30)				Figura (para interpretação do resumo)					
Data do pedido		País de Origem						N.º de pedido	
07.04.94		Brasil						PI 9401472-8	
Epígrafe: (54) "PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO CONTROLADA DO DIÓXIDO DE MANGANÊS NATURAL ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO"									
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) O presente invento diz respeito a um novo processo de extracção e recuperação de materiais deletérios do dióxido de manganês natural (NMD) através da utilização de uma solução de ácido clorídrico como agente de lixiviação, indo este processo ser realizado numa sequência de equipamentos cujos dispositivos de controlo são calibrados de modo a fazer com que a mistura contida no lixiviador vá ser obrigada a ter uma densidade de polpa de valor compreendido entre 10 e 40% em peso, uma concentração de ácido clorídrico de valor compreendido entre 9 e 25% em peso, uma temperatura de valor compreendido entre 80 e 95°C e um tempo de lixiviação de valor compreendido entre 10 e 60 minutos resultante da interacção de determinados valores, sendo estas variáveis limitadas, devendo a quantidade de materiais deletérios e de MnO ₂ a ser extraída e recuperada ser definida de acordo com os resultados desejados.									



"PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO CONTROLADA DO DIÓXIDO DE MANGANÊS NATURAL ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO"

DESCRIÇÃO

O presente invento diz respeito a um processo de extração e recuperação de materiais deletérios do dióxido de manganês natural (NMD) sob a acção de uma sequência de equipamentos que controlam condições físico-químicas previamente definidas.

O estado da técnica indica a possibilidade de se preparar um dióxido de manganês sintético. O dióxido de manganês electrolítico (EMD) é obtido a partir da electrólise de uma solução de $MnSO_4$, tendo como matéria-prima o MnO_2 ou o $MnCO_3$. O dióxido de manganês químico (CMD) também é obtido por precipitação de MnO_2 numa solução de manganês (oxidação de sais de manganês bivalentes). No entanto, na indústria não é conhecida a utilização do processo de lixiviação do MnO_2 em que é mantida a estrutura do dióxido natural e são eliminados os metais pesados do NMD.

A composição do minério de manganês varia de região para região nos continentes e no fundo dos mares. Por esse motivo, para além dos tratamentos já existentes, certos países estão preocupados com os nódulos marítimos e têm vindo a desenvolver técnicas para a recuperação dos metais presentes nas matrizes de manganês (Ni, Co, Mn, entre outros), tratamentos e



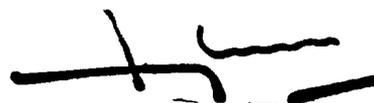
técnicas que ainda permanecem insuficientes no caso de importantes jazidas de minério.

O objectivo do presente processo consiste em realizar o tratamento do dióxido de manganês natural (NMD) de uma maneira conveniente ainda não contemplada pelo estado da técnica.

No início foram feitos ensaios exploratórios de lixiviação do NMD através da utilização de ácido clorídrico, tendo como objectivo principal a eventual ocorrência de solubilização preferencial de materiais deletérios (Cu, Ni, Fe, Co, Mn, entre outros) em relação à matriz de MnO_2 . Quando se procedeu à realização desses ensaios foram tidas em consideração variáveis tais como a temperatura, a concentração de HCl, o tempo de reacção e a reutilização do licor clorídrico filtrado. Todos estes parâmetros mostraram ser importantes.

A solubilização dos diversos componentes presentes na matriz de manganês foi considerada de grande importância porque a concentração de um mineral através do processo de lixiviação é realizada com a solubilização das impurezas.

Depois de terem sido definidos os resultados estatísticos, foram então programados ensaios de optimização entre os quais se encontravam incluídos o de densidade da polpa devido à importância que esta variável tem nas instalações industriais. Nesta fase de optimização foi determinado qual o efeito que quatro variáveis independentes (concentração de HCl, temperatura, tempo de lixiviação e densidade da polpa), que variam ao mesmo tempo, exercem sobre as



variáveis dependentes (regeneração do MnO_2 e teores de Cu e Ni no concentrado).

Nesta avaliação final, em relação ao teor de Cu e Ni e à regeneração do MnO_2 , foram confirmados os efeitos das diversas variáveis independentes e das respectivas interações. Principalmente foi demonstrada a importância da concentração de HCl e da temperatura em comparação com as outras variáveis.

Ensaio otimizados apresentaram os seguintes valores condicionais:

- Concentração de HCl = 9 a 25% em peso, dependendo dos valores esperados para a extração de materiais deletérios e para a regeneração do MnO_2 .

- Tempo de lixiviação = 10 a 60 minutos, dependendo dos valores esperados para a extração de materiais deletérios e para a regeneração do MnO_2 .

- Temperatura = 80 a 95°C, em que o limite de 95°C é devido ao facto de ser bastante difícil utilizar o HCl acima dessa temperatura devido à sua tensão de vapor e poder oxidante.

- Densidade da polpa = 9 a 25% em peso, dependendo da concentração de HCl utilizada na realização do processo.

Na tabela seguinte são apresentados alguns valores otimizados escolhidos de entre os referidos valores condicionais:

	MnO ₂ (%)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Regen. MnO ₂ (%)
Antes da lixiviação	82	700	300	-
Ensaio otimizado	86 a 92	225 a 385	140 a 157	70 a 90

Na Figura 1 da folha 1 dos desenho anexo encontra-se representado o fluxograma do equipamento básico concebido para a extracção de materiais deletérios do dióxido de manganês natural (NMD). As suas partes estão enumeradas do seguinte modo:

1. correia transportadora
2. silo de alimentação doseada de NMD
3. reservatório de água e de ácido clorídrico
4. tubagem equipada com alimentador-doseador
5. correia transportadora
6. tanque de lixiviação
7. motor
8. misturador
9. aquecedor
10. moto-bomba
11. conduta (tubagem ou elevador de baldes)
12. filtro
13. tubagem



14. canaleta
15. motor
16. secador de tambor
17. transportador

De acordo com o fluxograma, a extração de materiais deletérios do dióxido de manganês natural (NMD) é realizada através das seguintes etapas básicas:

Parte da solução aquosa de ácido clorídrico que se acha contida no interior do reservatório (3) é despejada para dentro do tanque (6) através da tubagem (4) equipada com alimentador-doseador. O aquecedor é posto a funcionar e, quando a temperatura atinge um valor pré-estabelecido, uma determinada quantidade de dióxido de manganês natural (NMD) triturado que se acha depositado no silo alimentador-doseador (2) vai ser despejada para dentro do tanque (6) por meio da correia (5). Depois da densidade da polpa ter sido desta maneira levada a atingir o valor desejado, o motor (7) é posto em funcionamento, o que irá fazer com que o misturador (8) vá ser posto em movimento durante o período de tempo definido como necessário para se concluir a operação de lixiviação. É então que a moto-bomba (10) é posta a trabalhar, indo desse modo conduzir o produto lixiviado para o filtro (12) através da conduta (11). Depois da polpa ter sido toda filtrada, a massa aglomerada vai cair no canaleta (14), indo a seguir passar através do secador de tambor (16) que é accionado pelo motor (15); o licor clorídrico resultante da filtragem vai regressar novamente ao tanque (6) através da tubagem (13). A partir desse momento dá-se início a um novo ciclo semelhante ao que se acaba de descrever.

A reutilização sucessiva do licor clorídrico, além de fazer aumentar a concentração de metais pesados - que é fundamental para a sua utilização por meio de processos químicos e (ou) electroquímicos - resulta num aumento da selectividade da solubilização dos referidos metais em relação ao zinco. No entanto, sempre que tem lugar um novo ciclo, deve proceder-se à suplementação da solução de HCl + H₂O contida no interior do reservatório com o fim de fazer com que a concentração do agente de lixiviação se mantenha em valor constante.

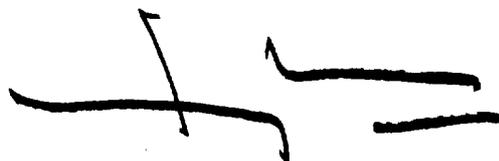
A operação de purificação do dióxido de manganês natural (NMD) descrita apresenta as seguintes vantagens em relação ao referido minério:

- A extracção dos metais pesados faz com que seja possível utilizar o NMD no fabrico de pilhas electroquímicas sem mercúrio - que é a tendência actual em vigor devido aos problemas ambientais.

- O aumento do teor de MnO₂ faz aumentar a durabilidade das pilhas electroquímicas.

- Existe uma forte procura industrial e comercial para os outros metais extraídos nas etapas de purificação. Por conseguinte, a partir do MnCO₃ obtém-se o MnCl₂, além de aditivos para combustíveis. O Ni, o Cu e o Co são metais de elevado valor devido ao facto de serem utilizados em indústrias sofisticadas.

1, 29 de Março de 1995



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3.^a
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÃO

Processo de lixiviação controlada do dióxido de manganês natural através da utilização de ácido clorídrico, caracterizado por ser utilizada uma solução de ácido clorídrico para se efectuar a lixiviação do dióxido de manganês natural, indo a operação de lixiviação ser controlada através de um processo de calibragem dos equipamentos realizado de maneira a que a interacção dos respectivos efeitos vá fazer com que a concentração de ácido clorídrico vá ser obrigada a ficar dentro de uma gama de valores compreendidos entre os 9% e os 25% em peso, a temperatura durante a reacção vá ser obrigada a ficar dentro de uma gama de valores compreendidos entre os 80°C e os 95°C, a densidade da polpa vá ser obrigada a ficar dentro de uma gama de valores compreendidos entre os 10% e os 40% em peso, e o tempo de lixiviação vá ser obrigado a ficar dentro de uma gama de valores compreendidos entre os 10 e os 60 minutos.

Lisboa, 29 de Março de 1995



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3º
1200 LISBOA

11

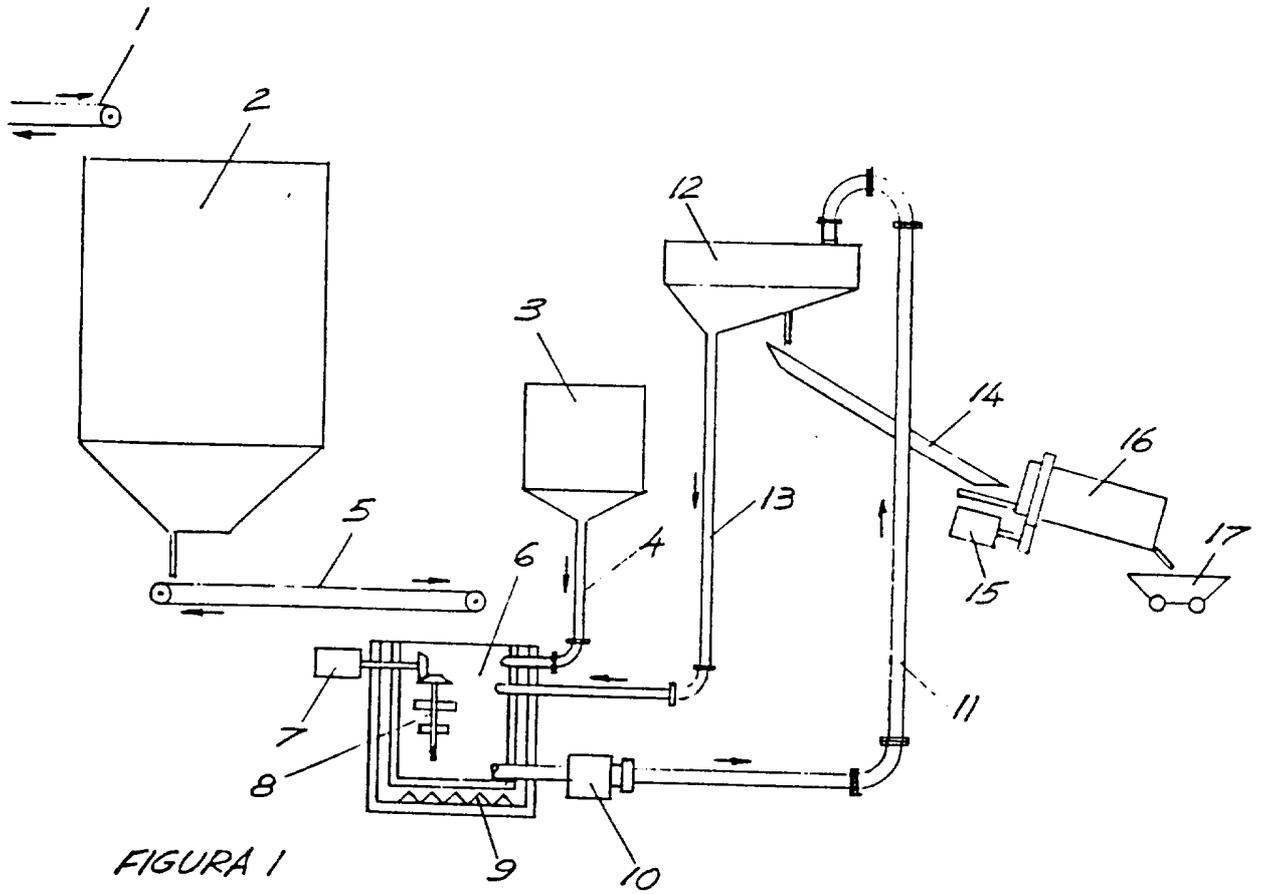


FIGURA 1