

# **Aplicação de Celulose Nanofibrilar Modificada como Coletor na Flutuação de Sulfuretos**

**Raquel López Blanco**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

## **Engenharia Geológica e de Minas**

Orientadora: Professora Doutora Maria Teresa da Cruz Carvalho

### **Júri**

Presidente: Professor Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa

Orientadora: Professora Doutora Maria Teresa da Cruz Carvalho

Vogal: Professor Doutor José Manuel Gaspar Martinho

**Novembro de 2016**



## **Agradecimentos**

À Professora Doutora Maria Teresa Carvalho, pela sua orientação, disponibilidade, confiança e apoio no desenvolvimento desta dissertação. Os seus ensinamentos ao longo destes dois anos fizeram-me crescer profissional e pessoalmente.

À Beralt Tin and Wolfram (Portugal) S.A. e à Sociedade Mineira de Neves-Corvo S.A. (SOMINCOR), pela colaboração, disponibilidade e apoio prestados.

À Helga Jordão, pelo apoio no tratamento estatístico dos dados.

Ao Rui, colega de bolsa e amigo, sem o que estes meses de trabalho não teriam sido o mesmo.

A todos os docentes e colegas do Mestrado em Engenharia Geológica e de Minas, por fazerem com que estes dois anos em Lisboa fossem uma das melhores experiências da minha vida.

À Ângela e à Paula, pela sua amizade e os bons momentos vividos.

À minha família e ao Isidro, pelo seu constante apoio, amor e compreensão.

## Resumo

O objetivo desta dissertação foi testar a eficiência na flutuação da calcopirite de um coletor sintetizado a partir de celulose nanofibrilar (BAC), criado por um grupo de investigação da Universidade de Oulu (Finlândia) com base numa amostra do minério da mina da Panasqueira.

Para estudar o desempenho do coletor na flutuação de calcopirite foram usadas duas amostras de minério, uma delas, da mina da Panasqueira e, a outra, da mina de Neves-Corvo. Para a primeira delas, foi desenvolvido um plano fatorial de experiências ( $3^3$ ) para testar a eficiência do coletor BAC em função do pH e da concentração de coletor e de  $ZnSO_4$  (depressor da esfalerite) através do teor e a recuperação de calcopirite. O objetivo deste plano era estudar a seletividade do coletor para a calcopirite usando o minério para o que este reagente foi desenvolvido. Por sua vez, a amostra de Neves-Corvo foi utilizada para a execução de um novo plano de ensaios ( $2^3$ ), desenhado com o intuito de avaliar a seletividade do coletor para a calcopirite usando um minério diferente daquele para o que foi desenvolvido o reagente.

Os resultados mostraram que o coletor BAC é um coletor da calcopirite, seletivo para este mineral numa concentração de 0,1 g de BAC/kg amostra, embora esta seletividade possa estar condicionada pelo pH e o  $ZnSO_4$ . Nos ensaios realizados com o BAC conseguiu-se enriquecer em calcopirite o produto flutuado, com valores de recuperação razoáveis. A qualidade do produto concentrado foi afetada pela flutuação de minerais penalizantes do concentrado de cobre.

**Palavras-chave:** calcopirite; coletor; flutuação; nanocelulose; seletividade.

## Abstract

The aim of this study was to evaluate the efficiency of a nanofibrillated cellulose collector (BAC) in chalcopyrite flotation. This reagent was synthesized at University of Oulu (Finland) using a sulphide ore sample from Panasqueira mine.

The BAC collector efficiency was tested using two sulphide ore samples, one from Panasqueira mine and, the other one, from Neves-Corvo mine. For the Panasqueira sulphide ore sample, a factorial plan of experiments ( $3^3$ ) was conducted in order to study the BAC collector selectivity for chalcopyrite using the mineral sample for which the collector was designed.

On the other hand, a new factorial plan of experiments ( $2^3$ ) was conducted for the Neves-Corvo sulphide ore. The purpose of these trials was to analyze the BAC collector selectivity for chalcopyrite using a mineral sample different to the one for which the collector was synthesized.

The results of these two sets of trials showed that the BAC collector is a chalcopyrite collector, which is selective for chalcopyrite when it is added in low concentrations (0.1 g BAC/kg of mineral), although this selectivity can be conditioned by the pulp pH and the added  $\text{ZnSO}_4$  concentration (sphalerite depressant). Chalcopyrite was concentrated in the floated product, with reasonable values of recovery. However, the presence of smelter penalizing minerals in the floated product, which were not well depressed, decreased the quality of the copper concentrate.

**Key words:** chalcopyrite; collector; flotation; nanocellulose; selectivity.



# Índice

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Enquadramento do tema .....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Organização da dissertação .....	3
2. ESTADO DA ARTE .....	5
2.1. Princípios da flutuação .....	5
2.2. A análise cinética .....	8
2.3. A flutuação da calcopirite .....	9
2.3.1. Os coletores da calcopirite .....	10
2.3.2. Aplicação dos coletores sulfidrílicos na mina da Panasqueira e na mina de Neves-Corvo .....	11
2.3.3. O impacte dos coletores sulfidrílicos no ambiente e na saúde humana .....	18
2.3.4. A alternativa aos coletores sulfidrílicos .....	20
3. CARATERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS .....	23
3.1. Amostra proveniente da mina da Panasqueira .....	23
3.2. Amostra proveniente da mina de Neves-Corvo .....	26
3.3. Comparação entre as amostras utilizadas .....	29
4. TRABALHO EXPERIMENTAL .....	31
4.1. Minério da mina da Panasqueira .....	31
4.1.1. Equipamento laboratorial .....	31
4.1.2. Procedimento experimental .....	32
4.1.3. Ensaios realizados com o coletor de nanocelulose (BAC) .....	33
4.1.4. Ensaios realizados com os reagentes convencionais .....	37
4.2. Minério da mina de Neves - Corvo .....	38
4.2.1. Reagentes de flutuação .....	38
4.2.2. Equipamento laboratorial .....	38
4.2.3. Procedimento experimental .....	39
4.2.4. Metodologia experimental .....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1. Minério da mina da Panasqueira .....	43
5.1.1. Ensaios realizados com o coletor de nanocelulose (BAC) .....	43
5.1.2. Ensaios realizados com os reagentes convencionais .....	59
5.2. Minério da mina de Neves – Corvo .....	61
5.2.1. Análise cinética .....	63
5.2.2. Influência das condições de flutuação na recuperação e teor em Cu, Zn e Fe .....	64
5.3. Conclusões sobre o desempenho do coletor BAC .....	74
6. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO .....	77
6.1. Conclusões .....	77

6.2. Trabalho futuro .....	79
Referências bibliográficas .....	81
Anexos.....	85
Anexo I: Análises mineralógicas.....	86
Anexo II: Ordem de execução dos ensaios com coletor BAC.....	95
Anexo III: Curvas cinéticas dos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo .....	97



## Lista de figuras

Figura 1. Flutuação por espumas numa célula de flutuação mecanicamente agitada (adaptado de Wills & Finch, 2016).....	5
Figura 2. Principais tipos de coletor usados na flutuação de minerais (adaptado de Wills & Finch, 2016).....	7
Figura 3. Circuito de concentração do cobre da mina da Panasqueira .....	13
Figura 4. Linha principal ou linha #1 da lavaria do cobre da mina de Neves – Corvo (adaptado de Ferreira, 2015).....	15
Figura 5. Linha secundária ou linha #2 da lavaria do cobre da mina de Neves-Corvo (adaptado de Ferreira, 2015).....	16
Figura 6. Circuito RC da lavaria do cobre da mina de Neves - Corvo (adaptado de Ferreira, 2015)...	17
Figura 7. Geração de CS <sub>2</sub> segundo o pH para uma solução de 0,05% de isobutil xantato de sódio (SIBX) (adaptado de Shen, <i>et al.</i> , 2016) .....	19
Figura 8. Amostra proveniente dos rejeitados das mesas de flutuação fílmica.....	23
Figura 9. Pontos de recolha das amostras de minério na lavaria da mina da Panasqueira.....	24
Figura 10. Distribuição granulométrica da alimentação dos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	26
Figura 11. Amostra moída usada nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira. ...	26
Figura 12. Amostra usada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo. ....	27
Figura 13. Ponto de recolha da amostra na lavaria da mina de Neves-Corvo .....	27
Figura 14. Distribuição granulométrica da alimentação dos ensaios com o minério da mina de Neves-Corvo. ....	28
Figura 15. Moinho de varas laboratorial <i>Brown Boveri</i> (a) e célula de flutuação <i>Denver</i> (b) usados nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira.....	32
Figura 16. Esquema do sistema com as suas variáveis e respostas (adaptado de Anderson & Whitcomb, 2007) .....	36
Figura 17. Célula de flutuação <i>Denver</i> utilizada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo.....	38
Figura 18. Aspeto dos produtos filtrados antes de serem colocados na estufa .....	40
Figura 19. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsénio para os ensaios realizados com $1 \times 10^{-4}$ mol ZnSO <sub>4</sub> /L água e o minério da Panasqueira. ....	45
Figura 20. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsénio para os ensaios realizados com $3 \times 10^{-4}$ mol ZnSO <sub>4</sub> /L água e o minério da Panasqueira. ....	45
Figura 21. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsénio para os ensaios realizados com $5 \times 10^{-4}$ mol ZnSO <sub>4</sub> /L água e o minério da Panasqueira. ....	46
Figura 22. Recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água, (b) $3 \times 10^{-4}$ mol/L água e (c) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	47
Figura 23. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água, (b) $3 \times 10^{-4}$ mol/L água e (c) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	48
Figura 24. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função das concentrações de BAC e de sulfato de zinco para um nível de pH de (a) 7, (b) 8 e (c) 9.....	48
Figura 25. Recuperação de arsénio nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água, (b) $3 \times 10^{-4}$ mol/L água e (c) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	49
Figura 26. Teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água, (b) $3 \times 10^{-4}$ mol/L água e (c) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	50
Figura 27. Teor em zinco nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função das concentrações de BAC e de sulfato de zinco para um nível de pH de (a) 7, (b) 8 e (c) 9.....	51

Figura 28. Teor em arsênio nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água, (b) $3 \times 10^{-4}$ mol/L água e (c) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	52
Figura 29. Superfícies do modelo para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira segundo as variáveis concentração de coletor BAC e pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água, (b) $3 \times 10^{-4}$ mol/L água e (c) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	55
Figura 30. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	55
Figura 31. Valores estimados em função dos resíduos para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	56
Figura 32. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	56
Figura 33. Superfície do modelo para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira segundo as variáveis concentração de coletor BAC e pH para uma concentração de sulfato de zinco de $3 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	58
Figura 34. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	58
Figura 35. Valores estimados em função dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	59
Figura 36. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	59
Figura 37. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsênio para os ensaios realizados com os reagentes convencionais. ....	60
Figura 38. Curvas recuperação/teor em cobre, zinco e arsênio relativas aos ensaios realizados com os reagentes convencionais e os ensaios realizados com o coletor BAC. ....	61
Figura 39. Curvas da função de recuperação da calcopirite, a esfalerite e a pirite para os ensaios 1 e 5. ....	63
Figura 40. Recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água e (b) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	64
Figura 41. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água e (b) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	65
Figura 42. Recuperação de ferro nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água e (b) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	65
Figura 43. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função das concentrações de BAC e de sulfato de zinco para um nível de pH de (a) 7, (b) 8 e (c) 9. ....	66
Figura 44. Teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água e (b) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	66
Figura 45. Teor em zinco nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água e (b) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	67
Figura 46. Teor em ferro nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) $1 \times 10^{-4}$ mol/L água e (b) $5 \times 10^{-4}$ mol/L água. ....	67
Figura 47. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para a recuperação de cobre nos realizados ensaios com o minério de Neves-Corvo. ....	70
Figura 48. Valores estimados em função dos resíduos para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo. ....	70
Figura 49. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo. ....	71

Figura 50. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo. ....	73
Figura 51. Valores estimados em função dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo. ....	73
Figura 52. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo. ....	74

## Lista de tabelas

Tabela 1. Classificação de alguns minerais segundo a sua polaridade (adaptado de Wills & Finch, 2016). ....	6
Tabela 2. Reagentes adicionados na flutuação da calcopirite na mina da Panasqueira ..... 14	14
Tabela 3. Reagentes adicionados na flutuação dos minerais de cobre na lavaria do cobre da mina de Neves-Corvo. ....	17
Tabela 4. Comparação entre os reagentes usados nas minas da Panasqueira e de Neves-Corvo para a flutuação da calcopirite. ....	18
Tabela 5. Composição mineralógica dos rejeitados das mesas de flutuação fílmica (EPDM, 2016) ...	25
Tabela 6. Teores em cobre, zinco e arsénio dos rejeitados das mesas de flutuação fílmica. ....	25
Tabela 7. Composição mineralógica da amostra usada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo (EPDM, 2016). ....	28
Tabela 8. Teor em cobre, zinco, arsénio e ferro da amostra usada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo (EPDM, 2016). ....	28
Tabela 9. Resumo das principais diferenças entre as duas amostras usadas nos ensaios de flutuação laboratorial. ....	30
Tabela 10. Reagentes de flutuação utilizados nos ensaios realizados com o coletor BAC. ....	34
Tabela 11. Níveis de variação da concentração de coletor BAC, do pH e da concentração de sulfato de zinco para os ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira. ....	35
Tabela 12. Concentrações dos reagentes convencionais usadas nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira. ....	37
Tabela 13. Níveis de variação da concentração de coletor BAC, do pH e da concentração de sulfato de zinco para os ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo. ....	41
Tabela 14. Teor e recuperação de cobre, zinco e arsénio no produto flutuado dos ensaios do plano de experiências executado com o minério da Panasqueira usando o coletor BAC. ....	44
Tabela 15. Coeficientes de correlação de Pearson para os ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	52
Tabela 16. ANOVA para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira. ....	53
Tabela 17. ANOVA para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira ....	57
Tabela 18. Teor e recuperação de cobre, zinco e arsénio no produto flutuado dos ensaios realizados com os reagentes convencionais. ....	60
Tabela 19. Teor e recuperação de cobre, zinco e ferro no produto flutuado obtidos nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo ..... 62	62
Tabela 20. Parâmetros cinéticos obtidos nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo. ....	63
Tabela 21. Coeficientes de correlação de Pearson para os ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo. ....	67
Tabela 22. ANOVA para a recuperação de cobre incluindo todos os fatores e interações (ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo). ....	68
Tabela 23. ANOVA para a recuperação de cobre dos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo ..... 69	69
Tabela 24. ANOVA para o teor em cobre incluindo todos os fatores e interações (ensaios com o minério de Neves-Corvo). ....	71
Tabela 25. ANOVA para o teor em cobre dos ensaios com o minério de Neves-Corvo. ....	72

## Lista de Acrónimos

KAX / XAP: Amil xantato de potássio

ANOVA: Análise de variância

BAC: Butil-amina de celulose

cy: Calcopirite

NCC: Celulose nanocristalina

NFC: Celulose nanofibrilar

CERENA: Centro de Recursos Naturais e Ambiente

*k*: Constante da velocidade de flutuação

DOE: *Design of Experiments*

sp: Esfalerite

IST: Instituto Superior Técnico

SIBX: Isobutil xantato de sódio

MIBC: Metil-isobutil-carbinol

MLA: *Mineral Liberation Analyser*

OFAT: *One-factor-at-time*

py: Pirite

$R_{lim}$ : Recuperação limite

RC: Rejeitados do cobre

r.p.m.: Rotações por minuto

UE: União Europeia

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento do tema

O aumento dos preços dos minerais no mercado mundial, combinado com a necessidade dos países da União Europeia (UE) serem auto-suficientes em termos de matérias-primas, está a conduzir a uma utilização mais intensiva das fontes primárias de recursos não-energéticos na Europa, o que se traduz num incremento das explorações de depósitos de pequeno tamanho e baixo teor. Desta forma, um amplo número de depósitos minerais foram descobertos nos últimos anos e muitas minas começaram recentemente a sua produção ou esperam fazê-lo num futuro próximo. Este desenvolvimento da indústria mineira dará lugar à criação de novos postos de trabalho, o que supõe uma melhoria na qualidade de vida da população, especialmente nas áreas rurais (Munteanu & Moraru, 2014).

A atividade mineira deve ainda enfrentar uma série de desafios em termos de desenvolvimento sustentável, focados, principalmente, em melhorar o desempenho ambiental da indústria, garantir a segurança nas operações mineiras de forma a prevenir acidentes, e gerir os resíduos mineiros através da reciclagem (Wagner, *et. al.*, 2004). A resolução destes desafios permitirá, entre outras coisas, obter lucro de depósitos com baixos teores minimizando o uso de água e energia, assim como, as emissões ao ambiente.

Uma das principais preocupações da indústria mineira a nível ambiental é o uso da água, devido à utilização intensiva deste recurso por parte do sector, que gera grandes volumes de água que contêm contaminantes diluídos procedentes de diferentes tipos de substâncias. As explorações a céu-aberto, as barragens de rejeitados, as pilhas de minério e as escombrelas são potenciais fontes de poluentes tóxicos para as águas superficiais, podendo dar lugar à acumulação de sedimentos tóxicos a jusante das fontes de água naturais devido à infiltração ou à chuva.

Da mesma forma, naquelas minas em que o minério apresenta um elevado conteúdo em sulfuretos, a drenagem, procedente tanto dos trabalhos mineiros como dos aterros de resíduos, pode tornar-se altamente ácida devido à oxidação, podendo ainda conter elevadas concentrações de metais pesados dissolvidos. Os explosivos derivados do amónio e os oligoelementos radioativos podem também estar presentes no escoamento superficial (CELMIN, 2014).

Uma pequena percentagem de poluentes procede dos reagentes químicos usados na flutuação e noutros processos de concentração de metais, o que cria potenciais problemas de toxicidade quando estes reagentes são libertados nos efluentes.

A preocupação pelo impacte ambiental da indústria mineira sobre as fontes de água tem lugar ao mesmo tempo que existem na União Europeia fortes incentivos económicos, ecológicos e sociais para o desenvolvimento de reagentes “verdes” a partir de fontes renováveis. Isto deve-se principalmente à forte dependência europeia da importação de matérias-primas fósseis, como o petróleo, o gás natural e o carvão, para a produção de energia e reagentes químicos, o que leva a

que a economia e a competitividade da indústria mineira europeia se vejam fortemente afetadas pela flutuação nos preços das matérias primas fósseis face a países como os Estados Unidos ou o Canadá, com grandes reservas de gás e petróleo.

Além disso, de um ponto de vista ecológico, a pegada de carbono deve ser reduzida, o que promove o uso das matérias-primas renováveis em lugar das fósseis na produção de reagentes químicos, podendo ser isto aplicado à indústria mineira, concretamente ao processamento de minérios, através da utilização de reagentes biodegradáveis.

É neste contexto que nasce o projeto europeu CELMIN, no que colaboram instituições portuguesas, finlandesas e romenas. O objetivo deste projeto é o desenvolvimento e aplicação de reagentes ecológicos efetivos através da modificação química da celulose nanofibrilar (NFC), de forma que esta seja usada em aplicações mineiras, reduzindo a poluição na água proveniente da indústria mineira, diminuindo a pegada de carbono ao utilizar matérias-primas renováveis em lugar das fósseis na produção de reagentes químicos e minorando a preocupação pelos impactes ambientais ao usar reagentes biodegradáveis no processamento de minérios (CELMIN, 2014).

## 1.2. Objetivos

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito do projeto CELMIN, sendo o objetivo principal da mesma, testar a eficiência na flutuação da calcopirite de um coletor sintetizado a partir de celulose nanofibrilar (NFC). Este coletor foi criado por um grupo de investigação da Universidade de Oulu (Finlândia) com base numa amostra do minério da mina da Panasqueira, pertencente à empresa *Beralt Tin and Wolfram (Portugal) S.A.*, um dos parceiros portugueses do projeto.

Para estudar o desempenho do novo coletor na flutuação de calcopirite foram usadas duas amostras de minério, uma delas, proveniente da mina da Panasqueira e, a outra, da mina de Neves-Corvo. Para a amostra da Panasqueira foi desenvolvido um plano de ensaios no *GeoLab* do Instituto Superior Técnico (IST), também parceiro no projeto CELMIN através do Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA). Pretendeu-se com isto, analisar, em função das condições de flutuação e através do teor e a recuperação de calcopirite no flutuado, a seletividade do coletor para a calcopirite usando o minério para o que este reagente foi desenvolvido.

No que diz respeito à amostra da mina de Neves-Corvo, esta foi utilizada para a execução de um novo plano de ensaios, desenhado com o intuito de avaliar a seletividade do coletor para a calcopirite usando um minério diferente daquele para o que foi desenvolvido o reagente.

A metodologia geral seguida nos dois conjuntos de ensaios foi a seguinte:

- Pesquisa sobre o funcionamento da lavaria, os reagentes e os parâmetros de flutuação da calcopirite;
- Caracterização das amostras de minério utilizadas;

- Desenho e execução de um plano de ensaios adequado para cada um dos casos;
- Análise dos resultados obtidos.

### **1.3. Organização da dissertação**

Esta dissertação organiza-se num total de seis capítulos, sendo o primeiro deles de carácter introdutório, no qual é feito um enquadramento do tema e se explicam os objetivos do presente trabalho.

#### *Capítulo 2: Estado da arte*

Capítulo que trata da flutuação da calcopirite, descrevendo os reagentes usados neste processo, assim como as desvantagens associadas à sua utilização e as possíveis alternativas para a sua substituição. São apresentados como exemplo os circuitos do cobre das lavarias da mina da Panasqueira e de Neves-Corvo.

#### *Capítulo 3: Caracterização das amostras utilizadas*

Neste capítulo são apresentadas as amostras utilizadas nos dois conjuntos de ensaios desenvolvidos. Para cada um deles, são descritos os pontos de recolha de minério, as características granulométricas e mineralógicas do mesmo e a forma em que as amostras foram preparadas antes de serem usadas na flutuação laboratorial.

#### *Capítulo 4: Trabalho experimental*

Esta parte descreve a metodologia experimental seguida em cada um dos conjuntos de ensaios, assim como os reagentes adicionados, o equipamento utilizado e o procedimento experimental seguido.

#### *Capítulo 5: Resultados e discussão*

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados dos dois conjuntos de ensaios realizados. Esta análise inclui, entre outros, o estudo da variabilidade das respostas em função dos fatores modificados, os modelos que descrevem as respostas teor e recuperação de cobre e uma análise cinética no segundo conjunto de ensaios.

#### *Capítulo 6: Conclusões e trabalho futuro*

Esta última parte inclui as conclusões finais do trabalho desenvolvido e mostra o caminho a seguir em trabalhos futuros.





## 2. ESTADO DA ARTE

A flutuação por espumas, desenvolvida na Austrália no início do século XX, é um dos métodos de separação de minérios mais utilizado hoje em dia. Este processo é especialmente útil na concentração de minérios de baixo teor, que de outra forma não seria viável economicamente, e na produção de concentrados diferenciais a partir de minérios complexos, como por exemplo, aqueles constituídos por vários sulfuretos (Wills & Finch, 2016).

A calcopirite, com um teor em cobre de 34,5%, constitui-se como a principal fonte comercial de cobre e é concentrada maioritariamente através da flutuação (Dana & Hurlbult, 1969). Contudo, os reagentes químicos associados a este processo fazem com que este acabe por não ser muito adequado de um ponto de vista ambiental.

### 2.1. Princípios da flutuação

A flutuação explora diferenças de comportamento das partículas minerais numa interfase ar-água devido às diferentes propriedades físico-químicas das suas superfícies. No caso da flutuação por espumas, esta é realizada maioritariamente em células de flutuação (Figura 1), onde a polpa colocada no equipamento é agitada e atravessada por um fluxo de bolhas de ar que arrasta as partículas hidrófobas à superfície, permanecendo as hidrófilas na fase líquida (Wills & Finch, 2016).

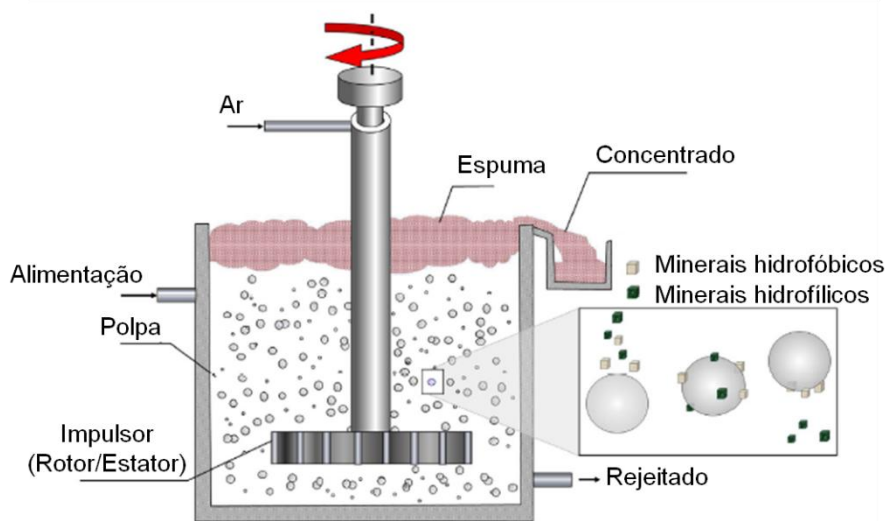



Figura 1. Flutuação por espumas numa célula de flutuação mecanicamente agitada (adaptado de Wills & Finch, 2016).

Um dos principais fatores que condiciona a capacidade dos minerais para se hidratarem é a sua polaridade, sendo que, quanto maior for esta, mais hidrófila será a partícula. Tendo em conta isto, os minerais podem ser categorizados nos cinco grupos apresentados na Tabela 1. Pode observar-se que os sulfuretos se incluem no grupo de menor polaridade, o que implica uma maior hidrofobicidade e, portanto, uma maior tendência a flutuar de forma natural (sem a adição de reagentes químicos) que os restantes minerais.

A flutuação só pode ser aplicada a partículas relativamente finas, com calibre entre cerca dos 10 µm e alguns milímetros, dependendo o valor máximo do calibre flutuável da densidade do mineral (Durão, *et al.*, 2002). Um calibre de partícula demasiado elevado dificultará a levitação da mesma até à zona de espumas.

Tabela 1. Classificação de alguns minerais segundo a sua polaridade (adaptado de Wills & Finch, 2016).

Grupo I	Grupo II	Grupo III (a)	Grupo III (b)	Grupo IV	Grupo V
Galena	Barita	Cerussite	Fluorite	Hematite	Zircão
Covelite	Anidrite	Malaquite	Calcite	Magnetite	Berilo
Bornite	Gesso	Azurite	Magnesite	Goethite	Feldespato
Calcocite	Anglesite		Dolomite	Cromite	Granada
Calcopirite			Apatite	Ilmenite	Quartzo
Estibina			Schelite	Corindo	
Argentite			Smithsonite	Pirolusite	
Cobaltite			Rodocrasite	Limonite	
Arsenopirite			Siderite	Volframite	
Pirite			Monasite	Columbite	
Blenda				Rútilo	
Pentlandite				Cassiterite	
Polaridade crescente 					

A flutuação das partículas minerais pode ser reforçada ou reduzida adicionando reagentes químicos à polpa, que atuarão sobre as interfaces ar-água e mineral-água. Entre os reagentes utilizados distinguem-se os espumantes, os coletores e os moduladores. Estes últimos podem ser reguladores do pH, ativadores, depressores, floculantes ou dispersantes.

Os espumantes são geralmente reagentes orgânicos de moléculas heteropolares formadas por um grupo polar, hidrofílico e solubilizante, com átomos de oxigénio, carbono, hidrogénio ou azoto, e um grupo não polar, que é um radical hidrocarbonado hidrófobo. Exemplos de espumantes são os alcóois, como o metil-isobutil-carbinol (MIBC); alguns óleos, como o óleo de pinho; os ácidos gordos como o ácido oleico; o ácido cresílico e as aminas (Durão, *et al.*, 2002).

A função dos espumantes é reduzir a tensão superficial na interfase ar-água, impedindo o rebentamento prematuro das bolhas de ar devido à agitação dentro da célula. Além disto, os espumantes possibilitam a formação de bolhas de menor calibre, o que resulta indispensável para a flutuação de minérios de calibre muito fino; permitem a estabilização da espuma à superfície da polpa e provocam a redução da velocidade ascensional das bolhas de ar na polpa, aumentando assim o tempo de residência das partículas dentro da célula.

Por sua vez, os coletores têm como objetivo assegurar a ligação das partículas minerais às bolhas de ar, para o que devem ser adsorvidos de forma seletiva nas superfícies minerais, formando um filme molecular de tendência aerófila que rodeie a partícula. Os coletores são, portanto, moléculas complexas de estrutura heteropolar não simétrica, isto é, constituídas por um grupo não polar,

geralmente um radical orgânico alifático, que permite a ligação às bolhas de ar, e um grupo polar, normalmente um ácido ou um sal, adsorvido à superfície do mineral.

Os diferentes tipos de coletor que existem podem ser classificados segundo o tipo de ião ativo em coletores aniônicos ou catiónicos. Por sua vez, dentro de cada uma destas classes podem ser agrupados segundo a estrutura do reagente. Na Figura 2 é apresentada uma das classificações mais habituais dos coletores mais utilizados na indústria na flutuação de minérios.

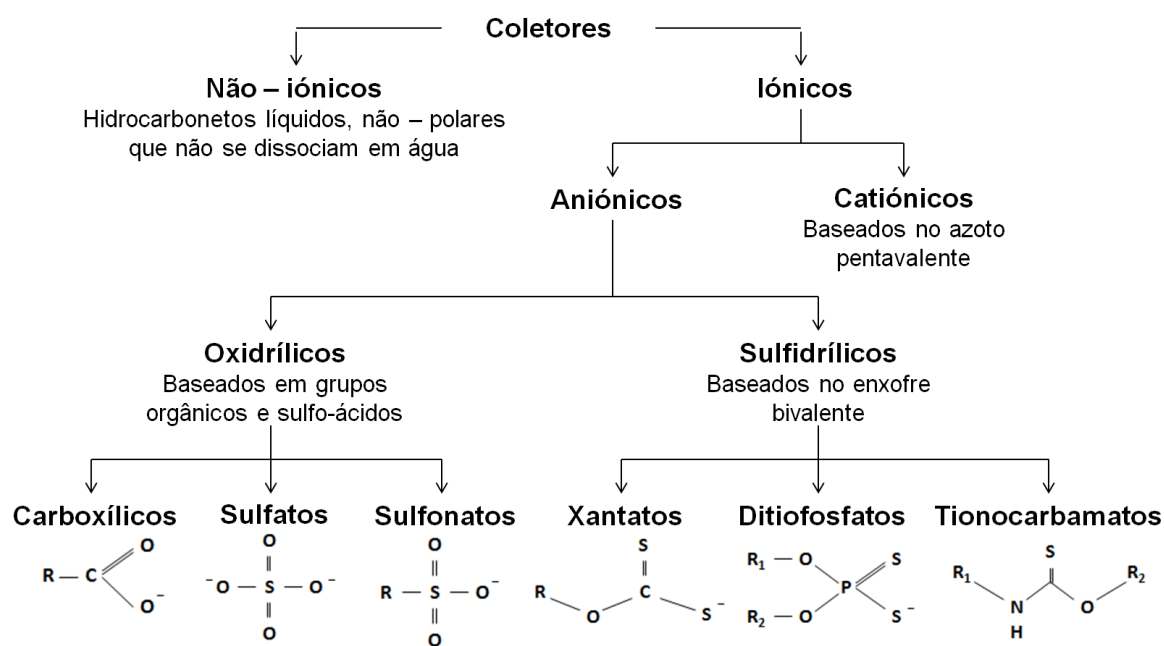


Figura 2. Principais tipos de coletor usados na flutuação de minerais (adaptado de Wills & Finch, 2016).

A adsorção do coletor nas superfícies minerais pode ser aumentada ou diminuída através da adição de moduladores que favorecem a seletividade da flutuação. Este tipo de reagentes deve ser introduzido na célula antes dos coletores de forma a preparar o mineral ou a polpa para a reação com o coletor.

Um exemplo de modulador são os reguladores de pH, responsáveis pela modificação da concentração hidrogeniônica da polpa. O controlo do pH é fundamental uma vez que os iões  $H^+$  e  $OH^-$ , resultantes da dissociação da água também podem ser adsorvidos na superfície dos minerais, além de poderem intervir na decomposição dos coletores e outros reagentes (Durão, *et al.*, 2002).

Como reguladores do pH são utilizados ácidos comuns, como o ácido clorídrico (HCl), e bases inorgânicas, como a cal (CaO) ou o hidróxido de sódio (NaOH). Em certos casos, a escolha de um tipo ou outro de regulador pode ajudar a potenciar a flutuação, como acontece por exemplo com a cal, que além de regular o pH, é um depressor da pirite (Chen, *et al.*, 2014) e da arsenopirite (López Valdivieso, *et al.*, 2006).

Outros tipos de moduladores muito utilizados são os ativadores e depressores que reforçam, no caso dos ativadores, ou impedem, no caso dos depressores, a ação dos coletores, tornando-a seletiva em

relação aos minerais presentes na polpa (Wills & Finch, 2016). São exemplos disto o sulfato de cobre, ativador da esfalerite (Chandra & Gerson, 2009), e o sulfato de zinco, depressor da esfalerite (Cao & Qi, 2006).

## 2.2. A análise cinética

O desempenho do processo de flutuação pode ser avaliado através da realização de uma análise cinética. Esta consiste na descrição do comportamento das partículas minerais numa célula de flutuação em função do tempo de flutuação (Azizi, *et al.*, 2015).

As partículas minerais são supostas flutuar por um dos quatro subprocessos seguintes:

1. Colisão das partículas minerais com as bolhas de ar no seio da polpa seguida de adesão das partículas às bolhas;
2. Fixação das partículas minerais à base da coluna de espumas por agitação da polpa;
3. Precipitação seletiva dos gases dissolvidos na água sobre as superfícies das partículas;
4. Arrastamento mecânico das partículas minerais na coluna de espumas.

Caso o fluxo de ar seja constante e não haja interferência entre os anteriores subprocessos, o processo de flutuação pode ser considerado como regido por uma equação (de velocidade) linear de primeira ordem relativamente à quantidade ou concentração de partículas minerais idênticas (Durão, *et al.*, 2002).

A equação de velocidade de primeira ordem aplicada a um grupo de partículas idênticas,  $i$ , presentes no sistema é expressa por (Wills & Finch, 2016):

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -k_i m_i(t) \quad (1)$$

em que  $m_i(t)$  é a massa das partículas da espécie  $i$ , consideradas no sistema no instante  $t$  e  $k_i$  é a constante de velocidade de flutuação.

A constante de velocidade de flutuação  $k$  depende da frequência de colisão das partículas com as bolhas, da eficiência na adesão das partículas após a colisão e da estabilidade da adesão. Esta constante é considerada um bom indicador da flutuabilidade do processo, sendo que, quanto maior for  $k$ , maior é a flutuabilidade das partículas minerais. Da mesma forma, quanto maior for a diferença entre o parâmetro  $k$  da espécie útil e o  $k$  da espécie não útil, mais seletiva será a flutuação (Wills & Finch, 2016).

O modelo cinético pode ser também expresso segundo a equação 2, que descreve a recuperação acumulada em função do tempo de flutuação da espécie mineral  $i$  (Wills & Finch, 2016):

$$R_i(t) = R_{lim}(1 - e^{-k_i t}) \quad (2)$$

onde:

- $R_i(t)$  é a recuperação de espécie mineral  $i$  no produto flutuado ao fim do tempo  $t$  de flutuação;
- $R_{lim}$  é a recuperação limite, isto é, a recuperação da espécie mineral que se obtém ao fim dum tempo de flutuação teoricamente infinito;
- $k_i$  é a constante de velocidade de flutuação;
- $t$  é o tempo de flutuação.

O cálculo dos parâmetros da equação cinética anterior a partir de ensaios laboratoriais semi-descontínuos, recolhendo concentrados incrementais e calculando a recuperação de cada espécie em função do tempo de flutuação, permite a aplicação de critérios de otimização como o referido ao tempo de flutuação, o qual se considera ótimo quando a diferença entre a recuperação da espécie útil (m) e a da não útil (g) é máxima (Durão, *et al.*, 2002). O tempo de flutuação ótimo é calculado segundo a seguinte equação:

$$t_{ótimo} = \frac{\ln \left( \frac{R_{lim}^m * k^m}{R_{lim}^g * k^g} \right)}{k^m - k^g} \quad (3)$$

### 2.3. A flutuação da calcopirite

Embora a calcopirite, tal como o resto dos sulfuretos, apresente uma tendência a flutuar de forma natural, isto é, sem a adição de um determinado coletor, na maior parte dos processos industriais são utilizados reagentes químicos que aumentam a sua flutuabilidade e a seletividade da separação.

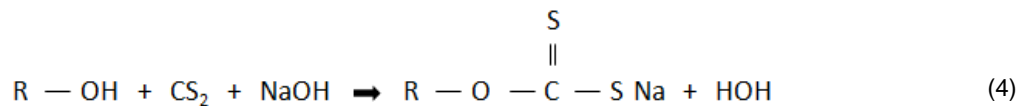
Com este objetivo são adicionados ativadores como o sulfureto de sódio; depressores que incluem um amplo leque de sais inorgânicos e colóides orgânicos; reguladores do pH alcalinos, como a cal, e ácidos, como o ácido sulfúrico; coletores como os xantatos, ditiofosfatos e tionocarbamatos; e espumantes formados por álcoois sintéticos e poliglicóis (Fuerstenau, *et al.*, 2007).

### 2.3.1. Os coletores da calcopirite

A concentração da calcopirite a partir de minérios de sulfuretos complexos é tradicionalmente levada a cabo com a ajuda dos coletores aniônicos do tipo sulfidrílico, também conhecidos como “tióis”. Os xantatos são o tipo de “tióis” mais utilizado a nível industrial, e constituem uma importante parte do mercado para este tipo de reagentes. Porém, são também muito aplicados, ainda que numa menor percentagem, “tióis” como os ditiofosfatos e os tionocarbamatos, menos potentes que os xantatos mas com uma maior seletividade para a calcopirite, relativamente à pirite e à esfalerite por exemplo (Güler, *et al.*, 2006).

#### 2.3.1.1. Os xantatos

Os xantatos são sais de ácido xântico, que resultam da reação química do sulfureto de carbono com a soda cáustica ou a potassa cáustica e um álcool (Somasundaran, 1987), tal como se mostra na equação 4.



Trata-se de coletores muito potentes, solúveis em água, estáveis em soluções alcalinas e com um preço relativamente baixo. São fáceis de produzir, transportar, armazenar e manipular. Os xantatos de sódio são mais sensíveis à temperatura e higroscópicos, degradando-se mais facilmente que os de potássio, o que faz com que estes últimos sejam preferidos àqueles, especialmente naqueles casos em que a adição de xantato deve ser rigorosamente controlada ou quando houver dificuldades no armazenamento (Somasundaran, 1987).

Uma das principais desvantagens dos xantatos é a sua falta de seletividade. Este tipo de coletores interagem com a maior parte dos sulfuretos e, portanto, são precisos reagentes adicionais de forma a garantir a seletividade da separação (Shen, *et al.*, 1998). Um dos exemplos mais comuns é a necessidade de grandes quantidades de cal para deprimir a pirite, o que supõe um impacto ambiental e provoca um incremento nos custos operacionais da lavaria (Zhong, *et al.*, 2015).

#### 2.3.1.2. Os ditiofosfatos

Os ditiofosfatos são ditioésteres de ácido fosfórico (equação 5), que diferem dos xantatos no facto de o grupo solidófilo ser baseado no fósforo penta-valente ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) e não no carbono ( $\text{CS}_2$ ) (Somasundaran, 1987).



calcopirite representa uma percentagem menor da produção ao ser obtida a partir dos rejeitados do circuito de concentração da volframite.

### **2.3.2.1. A mina da Panasqueira**

A mina da Panasqueira localiza-se no distrito de Castelo Branco, no centro de Portugal, a sul da Serra da Estrela. Está situada a 300 km nordeste de Lisboa, 200 km a sudeste do Porto e 40 km oés-sudoeste da Covilhã.

A primeira licença de prospeção da Panasqueira foi outorgada em 1886, aparecendo a primeira referência à volframite dois anos mais tarde. Em 1896 foi fundada a companhia mineira com o objetivo de explorar este minério, e a mina opera desde então de uma forma mais ou menos continuada, excluindo um curto período no fim da Segunda Guerra Mundial e um segundo fecho na década de 1990. Na atualidade, a mina da Panasqueira pertence indiretamente à empresa canadiana Almonty, depois de esta companhia ter comprado em janeiro de 2016 a empresa *Beralt Tin and Wolfram (Portugal) S.A.*, proprietária da concessão mineira.

Durante o período 1947-2014, foram exploradas 31 milhões de toneladas de rocha aproximadamente, o que permitiu a produção de cerca de 111.123 toneladas de concentrado de tungsténio, 5.383 toneladas de concentrado de estanho e 31.702 toneladas de concentrado de cobre. Hoje em dia, na lavaria da mina é atingido um teor em tungsténio nos concentrados de cerca de 74,5%, enquanto nos produtos secundários, o teor em cobre aproxima-se de 28% e em estanho de 73% (Wheeler, 2015).

No que diz respeito ao circuito de concentração do cobre, este trata aproximadamente 5.000 toneladas de minério por ano (Wheeler, 2015), sendo alimentado por dois fluxos diferentes, um deles procedente das mesas de flutuação fílmica e, o outro, da flutuação dos sulfuretos contidos nas lamas, tal como se vê na Figura 3.

Nas mesas de flutuação fílmica obtêm-se, através da adição de fuel-oil e ácido sulfúrico, um concentrado rico em volframite, cassiterite e siderite, e um rejeitado com minerais como calcopirite, esfalerite ou arsenopirite.

As mesas de flutuação fílmica dividem-se em dois grupos, um que trata material de calibre mais grosseiro e outro de calibre médio-fino. Os produtos rejeitados de ambos tipos de mesas convergem num ponto situado entre ambos os grupos, a partir do qual são bombados para um classificador de rapetas, onde é retirada grande parte da água. O minério é armazenado numa torva situada sobre um alimentador vibratório, que permite a sua entrada no moinho de bolas do circuito de flutuação do cobre.



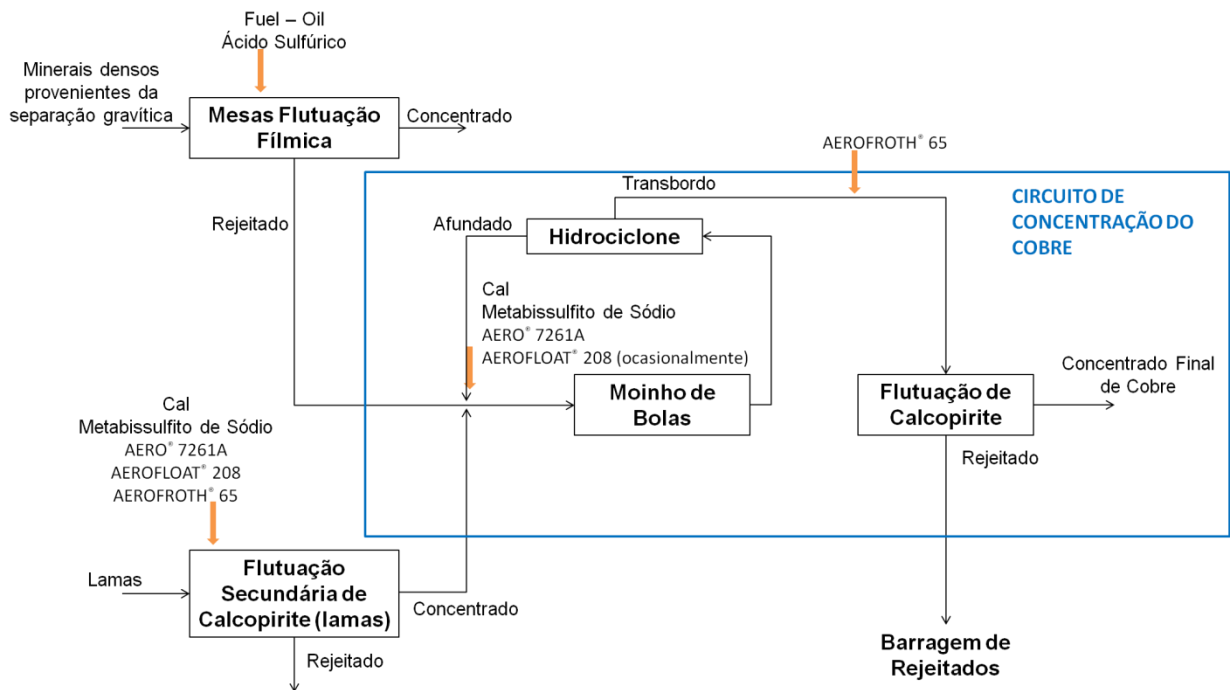


Figura 3. Circuito de concentração do cobre da mina da Panasqueira

No que diz respeito ao outro fluxo que alimenta o circuito de flutuação de calcopirite, aquele procede de um estágio de cinco células de flutuação onde são introduzidas as partículas mais finas (lamas), provenientes da estação de cominuição, lavagem e classificação. O objetivo deste estágio é concentrar calcopirite a partir de um conjunto de sulfuretos para assim enriquecer o circuito principal de flutuação de calcopirite. Os reagentes utilizados com este fim são a cal, responsável pela regulação do pH, que deve atingir um valor elevado (12 neste caso), de forma a garantir a depressão da pirite e da arsenopirite; o metabissulfito de sódio, depressor da esfalerite e da pirite (Dávila-Pulido, *et al.*, 2011); o AERO® 7261A, depressor da pirrotite, que também tem efeito depressor sobre a esfalerite e a arsenopirite (CYTEC, 2002); o espumante AEROFROTH® 65, que é um polipropileno glicol (CYTEC, 2002); e o coletor AEROFLOAT® 208, um ditiofosfato com boa seletividade para os minerais de cobre (CYTEC, 2002).

O produto flutuado obtido neste estágio (flutuação secundária de calcopirite) é conduzido até à entrada do moinho de bolas do circuito de concentração do cobre, onde se junta com o produto rejeitado das mesas de flutuação fílmica. A função do moinho de bolas é reduzir o calibre das partículas a um módulo de calibre a 80% de cerca de 75 µm (calibre aproximado de libertação da calcopirite) e condicionar ambos os fluxos com os reagentes adicionados ao afundado de um hidrociclone que funciona em circuito fechado com o moinho. Assim, o material que sai do moinho é levado ao hidrociclone, cujo transbordo constituirá a alimentação de sete células de flutuação. O flutuado obtido neste banco de células será o concentrado de cobre. O afundado do hidrociclone retorna ao moinho.

Nesta etapa de flutuação os reagentes adicionados são a cal, o metabissulfito de sódio, o AERO® 7261A e o AEROFROTH® 65. Tirando o espumante, que é adicionado no transbordo do hidrociclone,

o resto dos reagentes são introduzidos no afundado do hidrociclone. Neste estágio não é adicionado de forma regular mais nenhum tipo de coletor. Só se utiliza AEROFLOAT<sup>®</sup> 208 em situações pontuais quando a separação não é a adequada.

A Tabela 2 mostra um resumo de todos os reagentes utilizados na flutuação da calcopirite na lavaria da mina da Panasqueira.

Tabela 2. Reagentes adicionados na flutuação da calcopirite na mina da Panasqueira

<b>Tipo de Reagente</b>	<b>Reagente adicionado</b>	<b>Ponto de adição</b>
Regulador do pH e depressor da pirite e da arsenopirite	Cal (CaO)	Flutuação secundária da calcopirite (lamas) Afundado do hidrociclone
Depressores da esfalerite, da pirite, da arsenopirite e da pirrotite	Metabissulfito de sódio (esfalerite e pirite)	Flutuação secundária da calcopirite (lamas) Afundado do hidrociclone
	AERO <sup>®</sup> 7261A (pirrotite, esfalerite e arsenopirite)	Flutuação secundária da calcopirite (lamas) Afundado do hidrociclone
Coletor da calcopirite	AEROFLOAT <sup>®</sup> 208 (ditiofosfato)	Flutuação secundária da calcopirite (lamas) Afundado do hidrociclone (ocasionalmente)
Espumante	AEROFROTH <sup>®</sup> 65	Flutuação secundária da calcopirite (lamas) Transbordo do hidrociclone

### 2.3.2.2. A mina de Neves - Corvo

A mina de Neves – Corvo localiza-se aproximadamente a 200 km a sudeste de Lisboa e a 15 km sudeste da vila de Castro Verde, no Baixo Alentejo. Esta região pertence à Faixa Piritosa Ibérica, zona caracterizada por importantes jazigos de sulfuretos maciços polimetálicos.

A mina é gerida pela Sociedade Mineira de Neves – Corvo S.A. (SOMINCOR), pertencente ao grupo *Lundin Mining Corporation*, empresa multinacional com sede no Canadá.

Atualmente, a mina produz principalmente concentrados de cobre e zinco, para o que dispõe de duas lavarias independentes (a lavaria do cobre e a lavaria do zinco). A lavaria do cobre, por sua vez, conta com três circuitos de tratamento distintos: a linha principal ou linha #1, a linha secundária ou linha #2 e o circuito RC (rejeitados do cobre). Esta lavaria tem capacidade para tratar cerca de 2,2 milhões de toneladas de minério de cobre por ano, produzindo aproximadamente 355 mil toneladas de concentrado de cobre, o que corresponde a cerca de 88 mil toneladas de cobre metal (Ferreira, 2015).

A linha principal ou linha #1 da lavaria do cobre (Figura 4) é a de maior capacidade e produz um concentrado com um teor em cobre de aproximadamente 24%. Os rejeitados desta linha são conduzidos ao circuito RC ou enviados diretamente para a barragem de rejeitados (Ferreira, 2015).



o denominado acabamento fino, onde são adicionados novamente Danafloat™ 527E e cal. O concentrado produzido no acabamento fino é conduzido ao circuito de remoagem e o rejeitado, ao circuito RC.

No circuito de relavagem é adicionada unicamente cal de forma a produzir o concentrado final de cobre da linha principal, que é enviado a um estágio de espessamento e filtração. O rejeitado obtido neste circuito é enviado para o circuito de remoagem.

No que diz respeito à linha secundária ou linha #2 da lavaria da cobre (Figura 5), esta tem capacidade para tratar um milhão de toneladas de minério por ano. Esta linha é formada por um estágio de moagem e classificação e outro de flutuação, que por sua vez inclui um circuito de desbaste e outro de relavagem.

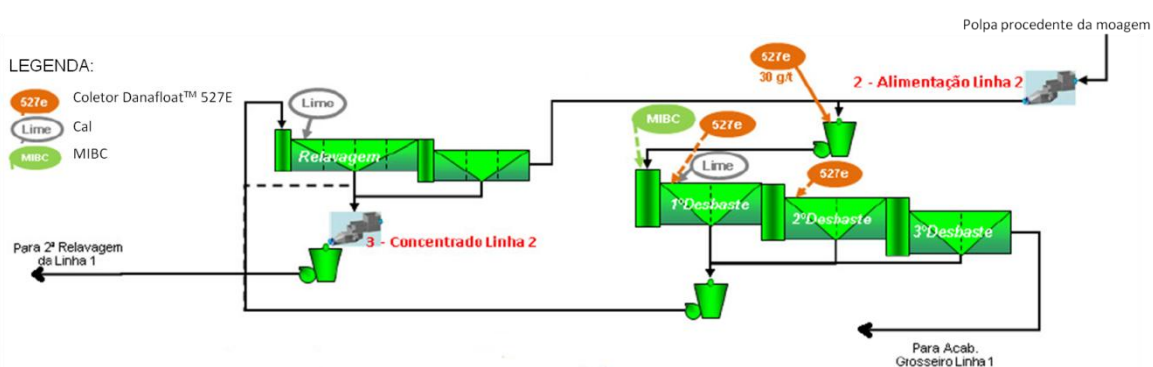


Figura 5. Linha secundária ou linha #2 da lavaria do cobre da mina de Neves-Corvo (adaptado de Ferreira, 2015)

No circuito de desbaste da linha #2 são adicionados Danafloat™ 527E e cal para obter um produto concentrado que alimenta o circuito de relavagem e um rejeitado que é conduzido aos bancos que constituem o acabamento grosseiro da linha #1. Pela sua parte, no circuito de relavagem é adicionada cal de forma a produzir um concentrado que alimente o circuito de remoagem ou o de relavagem da linha #1, ou que possa ser considerado concentrado final de cobre no caso de o seu teor em cobre ser o suficientemente elevado.

O último dos circuitos de tratamento da lavaria do cobre é o circuito RC (Figura 6). Este circuito é alimentado pelos rejeitados finais das linhas principal e secundária, assim como pelo rejeitado final da lavaria do zinco, com o objetivo de recuperar os minerais de cobre e zinco que ainda se encontram na polpa numa quantidade considerável. Desta forma, o circuito RC conta com uma série de estágios de flutuação que têm como objetivo recuperar estes minerais utilizando reagentes como a cal e o bissulfato de sódio, depressores da pirite e a esfalerite (Dávila-Pulido, *et al.*, 2011); o sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), ativador da esfalerite (Owen & Meyer, 2013); o amil xantato de potássio (KAX), coletor de sulfuretos, e o Danafloat™ 527E, que é adicionado combinado com o KAX para aumentar a seletividade para a calcopirite da separação numa fase inicial do circuito.



Neves-Corvo, metil isobutil carbinol (MIBC). É de notar também que, no caso da Panasqueira é ainda adicionado AERO<sup>®</sup> 7261A, um depressor da pirrotite, da esfalerite e da arsenopirite.

Tabela 4. Comparação entre os reagentes usados nas minas da Panasqueira e de Neves-Corvo para a flutuação da calcopirite

Tipo de Reagente	Mina da Panasqueira	Mina de Neves-Corvo
Moduladores	Cal (regulador do pH e depressor da pirite e da arsenopirite)	Cal (regulador do pH e depressor da pirite)
	Metabissulfito de sódio (depressor da esfalerite e da pirite)	Bissulfito de sódio (metabissulfito de sódio em solução; depressor da esfalerite e da pirite)
	AERO <sup>®</sup> 7261A (depressor da pirrotite, da esfalerite e da arsenopirite)	-
Coletores da calcopirite	AEROFLOAT <sup>®</sup> 208 (ditiósfato)	Danafloat <sup>™</sup> 527E (solução aquosa de dialquil ditiósfato e tionocarbamato)
		KAX (amil xantato de potássio)
Espumantes	AEROFROTH <sup>®</sup> 65 (propileno glicol)	MIBC (metil isobutil carbinol)

### 2.3.3. O impacto dos coletores sulfidrílicos no ambiente e na saúde humana

Embora a utilização dos coletores sulfidrílicos na flutuação da calcopirite apresente grandes vantagens em termos de recuperação deste mineral, este tipo de reagentes têm algumas desvantagens que podem provocar graves impactos sobre o meio ambiente e a saúde humana. Este é o caso dos xantatos, capazes de se hidrolizarem nas polpas de flutuação para gerarem de forma contínua compostos tóxicos como o sulfureto de carbono (CS<sub>2</sub>) (Shen, *et al.*, 2016).

Esta decomposição dos xantatos tem lugar tanto em meio ácido como alcalino, sendo a principal diferença entre ambos, o número de reações que ocorrem em cada tipo de solução: nas soluções alcalinas, são múltiplas as reações associadas ao processo de decomposição dos xantatos, em contraste com o que acontece nas soluções ácidas, em que uma única reação domina todo o processo. Por exemplo, em meio ácido, o xantato decompõe-se em CS<sub>2</sub>, enquanto em condições alcalinas, além do CS<sub>2</sub>, forma também dixantogénio, perxantato, monotio- e ditio- carbonatos, e tritiocarbonato. Da mesma forma, é de notar que a decomposição dos xantatos em CS<sub>2</sub> é máxima para o pH ácido, tal como se mostra na Figura 7 (Shen, *et al.*, 2016).

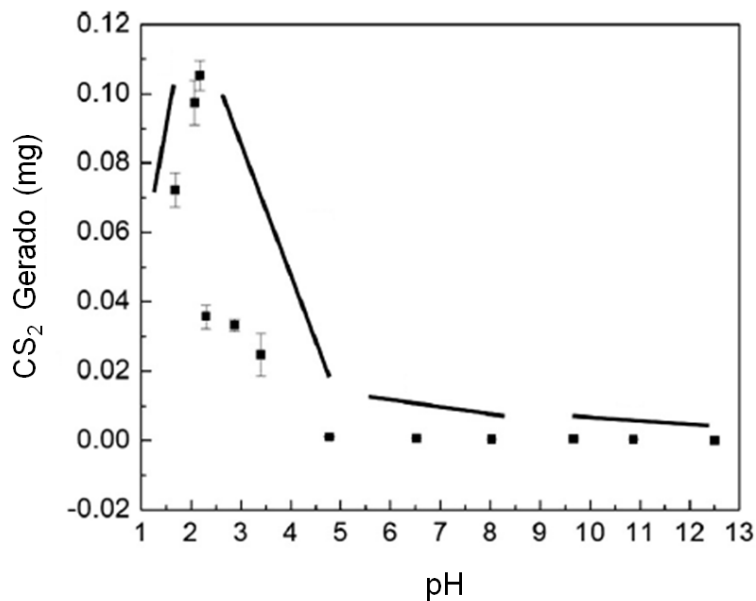


Figura 7. Geração de CS<sub>2</sub> segundo o pH para uma solução de 0,05% de isobutil xantato de sódio (SIBX) (adaptado de Shen, *et al.*, 2016)

Tendo em conta isto, a libertação dos xantatos para o meio aquático, ainda que em baixas concentrações, inferiores a 1 mg/L, pode ser tóxica para o ecossistema, embora estes reagentes se degradem bastante rápido em ambientes aquáticos. Por outro lado, uma vez que os xantatos são obtidos através da conversão do CS<sub>2</sub>, existem também riscos associados à sua produção, devido ao forte impacto neurotóxico que este composto pode ter nos seres humanos, sendo necessárias certas precauções para evitar a acumulação deste tipo de gases perigosos em ambientes fechados (CELMIN, 2014).

Todos estes riscos ligados à manipulação dos xantatos são incluídos nas fichas de segurança de cada um dos produtos comerciais. Assim, por exemplo, na ficha de segurança do coletor Flomin C3430, da Flomin Inc., também conhecido como isobutil xantato de sódio (SIBX), este produto é descrito como espontaneamente inflamável, sendo que, o seu aquecimento excessivo ou o contato com a humidade podem libertar CS<sub>2</sub>, inflamável e tóxico. Entre os produtos de decomposição perigosos que se podem formar sob condições de incêndio, incluem-se, além do CS<sub>2</sub>, álcool amílico, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Além disto, o pó do produto ou as soluções líquidas podem causar queimaduras nos olhos e na pele.

A advertência sobre a libertação de CS<sub>2</sub> é também evidente nas fichas de segurança do amil xantato de potássio (XAP) da Alkemin, que liberta lentamente CS<sub>2</sub> em solução aquosa, na presença de humidade ou quando é aquecido, e na ficha do amil xantato de potássio, Flomin C3535, que se decompõe em CS<sub>2</sub>, óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) e hidrocarbonetos.

Por sua vez, a ficha de segurança do amil xantato potássico comercializado pela Quimidroga S.A. inclui entre as suas precauções ambientais a de não permitir a penetração deste produto no chão, nas linhas de água ou esgotos, classificando-o como um reagente muito perigoso para a água.

Contudo, os xantatos não são os únicos “tióis” que podem originar problemas ambientais. As fichas de segurança dos ditiofosfatos e tionocarbamatos também mostram a existência de riscos para o ambiente e a saúde humana ligados à manipulação deste tipo de reagentes.

A consulta da ficha de segurança do AEROFLOAT<sup>®</sup> 208 da CYTEC, um ditiofosfato, adverte sobre a decomposição deste reagente em produtos perigosos como monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfureto de hidrogênio, óxidos de enxofre (inclui di- e tri-óxidos de enxofre) e óxidos de fósforo. Ainda que este material não seja classificado como perigoso para o ambiente, é referido não ser prontamente biodegradável. Para além disso, informa-se de que não devem ser misturadas grandes quantidades de produto não - diluído com ácidos, uma vez que daí pode resultar a formação de sulfureto de hidrogénio, tóxico e inflamável. Naturalmente, esta precaução não se aplica à adição deste reagente a polpas de flutuação nas quantidades habitualmente utilizadas neste processo, em que as quantidades de reagente são pequenas e diluídas instantaneamente a concentrações muito abaixo dos limites de solubilidade.

No que diz respeito aos tionocarbamatos foram analisadas as fichas de segurança do Danafloat<sup>™</sup> 262T da Cheminova, o Flottec 1144 da Flottec e o EPTAM<sup>®</sup> 20-G da Gowan. O primeiro destes reagentes é descrito na sua ficha de segurança como biodegradável ainda que não deve ser vertido em nenhuma fonte natural de água uma vez que este produto pode causar problemas de ecotoxicidade. No caso do Flottec 1144, na ficha de segurança adverte-se sobre o facto de este reagente ser nocivo para os organismos aquáticos e pode ter efeitos adversos a longo prazo sobre o ambiente aquático. Entre os produtos em que se decompõe estão o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, os óxidos de azoto e os óxidos de enxofre (inclui os di- e tri-óxidos).

Por último, na informação ecológica do EPTAM<sup>®</sup> 20-G informa-se de que este reagente é tóxico para os peixes e, portanto, não deve ser libertado diretamente na água ou em áreas onde esta esteja presente. Da mesma forma, devem-se tomar precauções durante a limpeza dos equipamentos e a gestão das águas residuais resultantes desta limpeza.

#### **2.3.4. A alternativa aos coletores sulfidrílicos**

Os impactes sobre o ambiente e a saúde humana associados aos coletores sulfidrílicos levaram à procura de novas alternativas que consigam igualar a eficiência dos reagentes convencionais ao mesmo tempo que respeitam o meio ambiente. Uma alternativa promissória para atingir este propósito são os coletores sintetizados a partir de celulose, a fonte de polímeros naturais mais abundante, nomeadamente, as nanopartículas de celulose, que têm uma muito ampla superfície específica que pode ser coberta por grupos funcionais catiónicos, aniónicos e hidrofóbicos (Laitinen, *et al.*, 2016).

A nanofibrilação consiste na libertação dos nanoconstituintes da matriz das paredes das células vegetais. Estas celulosas nanofibriladas (NFC) têm normalmente de 5 a 20 nm de dimensão lateral e



são obtidas a partir de materiais celulósicos usando tratamento mecânico seguido de tratamento químico ou enzimático (Laitinen, *et al.*, 2014).

Um dos métodos de preparação dos reagentes nanocelulósicos baseia-se na hidrólise ácida, sendo que, condições fortemente ácidas combinadas principalmente com ultra-sons permitem obter celulose com uma baixa relação comprimento - largura, o que se denomina celulose nanocristalina (NCC). Posteriormente, vários grupos funcionais podem modificar quimicamente as nanoceluloses, passando estas a ter propriedades catiónicas, aniónicas ou hidrofóbicas (Laitinen, *et al.*, 2014).

A introdução de grupos carregados (hidrofóbicos ou hidrofílicos) na coluna da estrutura de celulose obtida, pode fazer com que as nanoceluloses atuem como coletores bifuncionais poliméricos de base biológica ou depressores, tendo ambos desempenhos seletivos para certos tipos de minerais (Laitinen, *et al.*, 2014). Neste sentido, já foram feitos estudos em células de microflutuação com dois tipos de nanoceluloses modificadas (anfífilicas e hidrofílicas) de forma a testar o seu funcionamento como coletor e depressor na flutuação da hematite e o quartzo puros, com resultados que mostraram que o desempenho dos reagentes sintetizados está pelo menos ao mesmo nível que o do amido comercial depressor da hematite e a éter - amina utilizada como colector para o quartzo (Laitinen, *et al.*, 2014).

Da mesma forma, foram feitos também testes em células de microflutuação com o objetivo de estudar o potencial das celulosas alquil - aminadas como coletores do quartzo na flutuação de alumina pura e quartzo. Os resultados mostraram que este tipo de nanoceluloses podem ser coletores efetivos e seletivos, com um desempenho comparável à do éter amina comercial utilizado como coletor do quartzo (Laitinen, *et al.*, 2016).

No que diz respeito à flutuação da calcopirite, um grupo de investigação da Universidade de Oulu (Finlândia), no contexto do projeto CELMIN da União Europeia, desenvolveu uma butil-amina de celulose (BAC) como coletor da calcopirite. Após ser testado com uma amostra do minério da mina da Panasqueira em células de microflutuação, o seguinte passo é o estudo do desempenho deste coletor em célula de flutuação laboratorial.



### 3. CARATERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS

A eficiência na flutuação da calcopirite do novo coletor BAC, sintetizado a partir de celulose nanofibrilar, foi testada através da realização de dois conjuntos de ensaios com amostras de minérios provenientes de minas diferentes. No primeiro dos conjuntos, o minério usado nos testes era proveniente da mina da Panasqueira, enquanto no segundo, aquele provinha da mina de Neves-Corvo.

Neste capítulo são descritas as amostras minerais utilizadas nos dois conjuntos de ensaios desenvolvidos. Para cada um deles, são descritos os pontos de recolha de minério, as características granulométricas e mineralógicas do mesmo e a forma em que as amostras foram preparadas antes de serem introduzidas nas células de flutuação laboratorial.

#### 3.1. Amostra proveniente da mina da Panasqueira

A amostra utilizada no primeiro conjunto de ensaios laboratoriais (Figura 8) foi retirada do fluxo de minério composto pelos rejeitados das mesas de flutuação fílmica da lavaria da mina da Panasqueira, que alimentam o circuito de concentração do cobre junto com o flutuado proveniente do circuito de flutuação secundária de calcopirite (lamas). A escolha deste fluxo no lugar do que alimenta diretamente as células de flutuação do circuito de concentração do cobre (transbordo do hidrociclone), foi motivada pelo facto desta alimentação já conter reagentes para a flutuação de calcopirite, adicionados tanto no afundado do hidrociclone como na flutuação secundária das lamas, o que impede a realização de ensaios que avaliem realmente o desempenho do BAC. Este condicionamento prévio da amostra também fez com que não se utilizasse uma amostra de minério proveniente do flutuado do circuito de flutuação secundária de calcopirite (lamas). Não foi possível considerar a paragem da alimentação de reagentes para recolha de amostra pelos custos que essa opção envolveria.



Figura 8. Amostra proveniente dos rejeitados das mesas de flutuação fílmica.

A recolha da amostra de minério foi feita no mesmo dia nos pontos do circuito representados na Figura 9. O facto de o circuito de concentração do cobre (retângulo azul) só trabalhar a partir das 16 horas, levou a que parte da amostra tivesse que ser recolhida na saída do classificador de rapetas e nas calhas do rejeitado das mesas de flutuação fílmica, que trabalhavam de manhã.

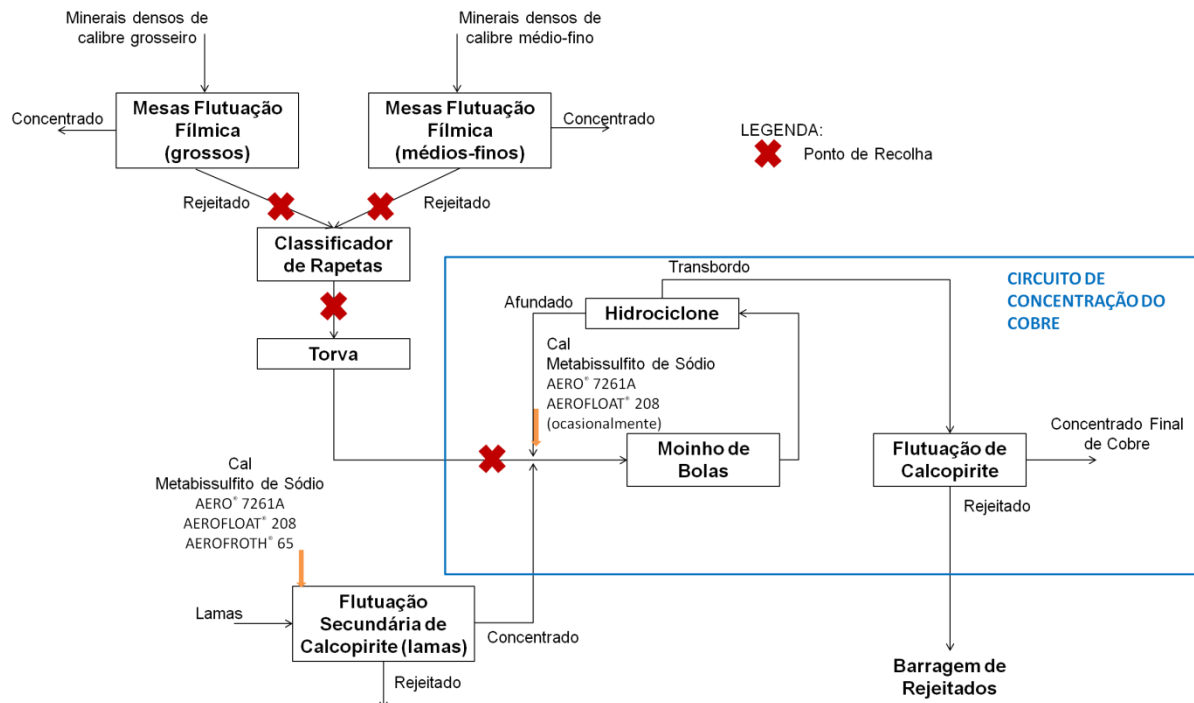


Figura 9. Pontos de recolha das amostras de minério na lavaria da mina da Panasqueira

Retiraram-se, aproximadamente, 20 kg do minério que caía do classificador de rapetas para a torva. Porém, devido ao risco de queda das pessoas na torva, decidiu-se mudar o ponto de recolha para as calhas do rejeitado das mesas de flutuação fílmica. Assim, foram retirados cerca de 50 kg de minério das calhas do rejeitado no ponto onde elas convergem antes de serem bombadas para o classificador de rapetas. Como se trata de duas calhas diferentes, uma de calibre mais grosseiro e outra de calibre médio-fino, o procedimento seguido consistiu em recolher o produto da calha de grossos durante quinze segundos e depois misturá-lo com o produto da calha de médios-finos durante outros quinze segundos, garantindo-se assim a proporção correta de cada um dos caudais na recolha da amostra.

Por último, uma vez começou a trabalhar o circuito de concentração do cobre e tendo em conta as dificuldades ligadas à recolha de amostra nas calhas do rejeitado, foram retirados mais 20 kg de alimentação do moinho de bolas do circuito de concentração do cobre, fazendo um total de cerca de 90 kg de amostra transportada para o *GeoLab* do Instituto Superior Técnico (IST).

A amostra foi então seca numa estufa laboratorial e dividida utilizando um divisor *Jones*, de forma a conseguir amostras de 604 g que constituíssem a alimentação de cada um dos ensaios a realizar. A massa correspondente a esta alimentação foi determinada tendo em conta que o peso específico aproximado do minério utilizado era de 4,69 g/cm<sup>3</sup> e que a percentagem de sólidos em peso na célula de flutuação laboratorial devia ser 20% por recomendação dos parceiros finlandeses do projeto.

Na Tabela 5 mostra-se a composição mineralógica da amostra recolhida. Esta análise foi feita aplicando o método de mineralogia automática por MLA (Mineral Liberation Analyser) no laboratório mineralógico da EPDM – Empresa de Perfuração e Desenvolvimento Mineiro, S.A. No Anexo I é apresentada a análise mineralógica completa. São também indicados na Tabela 6 os teores em cobre (Cu), zinco (Zn) e arsénio (As), calculados a partir dos teores dos minerais correspondentes obtidos na análise e considerados os elementos de maior interesse da amostra devido ao facto de ser o cobre o elemento a concentrar e, o zinco e o arsénio, os principais elementos cuja flutuação deve ser evitada por serem penalizantes do concentrado no tratamento metalúrgico.

Tabela 5. Composição mineralógica dos rejeitados das mesas de flutuação fílmica (EPDM, 2016)

Mineral	% em peso
Pirite	31,03
Pirrotite	2,58
Calcopirite	2,09
Arsenopirite	49,06
Esfalerite	3,93
Quartzo	2,88
Galena	0,01
Siderite	2,49
Outros	5,93
Total	100,00

Tabela 6. Teores em cobre, zinco e arsénio dos rejeitados das mesas de flutuação fílmica

% Cu	% Zn	% As
0,72	2,52	22,57

A necessidade de reduzir a granulometria da amostra para atingir um módulo de calibre a 80% de cerca de 75 µm (calibre de libertação aproximado da calcopirite e valor de referência considerado no circuito de concentração do cobre da lavaria da mina da Panasqueira), levou a que cada amostra usada nos ensaios fosse moída a seco durante 51 minutos num moinho de varas *Brown Boveri*, de 13 cm de diâmetro e 26,5 cm de comprimento. O coeficiente de enchimento do moinho foi 40% aproximadamente, utilizando-se treze varas de 3,4 cm de diâmetro e 24,5 cm de comprimento. O tempo de moagem foi estabelecido através de uma série de ensaios com tempos crescentes de moagem que combinavam a moagem a seco com crivagem também a seco.

A distribuição granulométrica da amostra de minério após a moagem está representada na Figura 10. Esta curva granulométrica foi obtida num granulómetro *Mastersizer 3000* da *Malvern* no laboratório da lavaria do zinco da mina de Neves-Corvo. Na Figura 11 mostra-se o aspeto da amostra de minério uma vez moída.

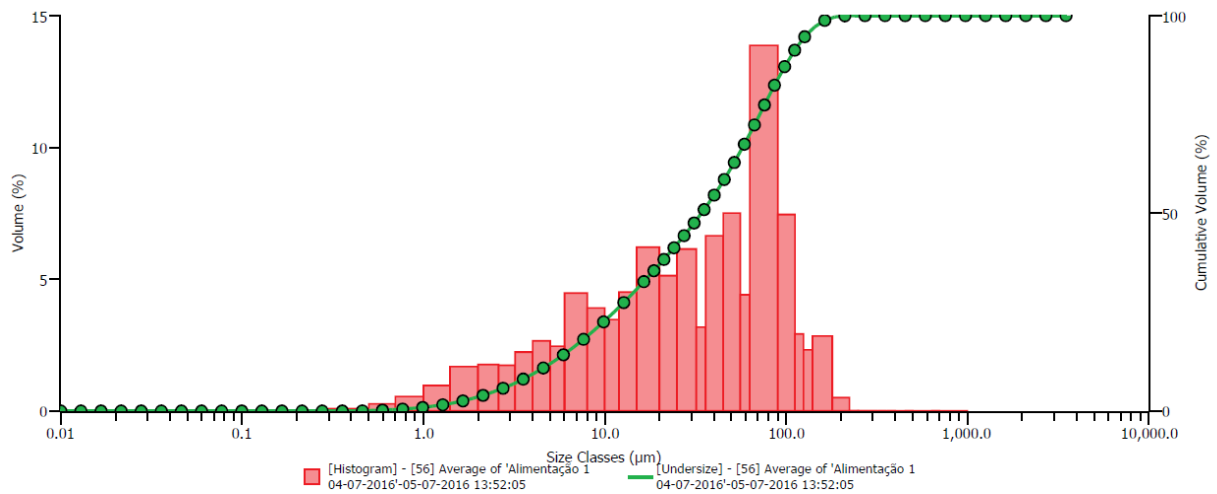


Figura 10. Distribuição granulométrica da alimentação dos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

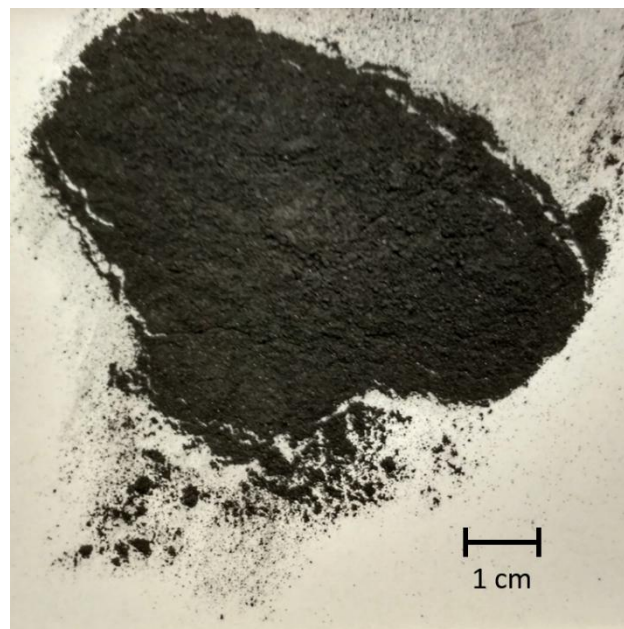


Figura 11. Amostra moída usada nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira.

### 3.2. Amostra proveniente da mina de Neves-Corvo

No segundo conjunto de ensaios laboratoriais, foi utilizada um amostra “fresca” de minério da mina de Neves-Corvo (Figura 12). Esta amostra foi recolhida pelos trabalhadores da mina na linha principal ou linha #1 da lavaria do cobre, na entrada do estágio de flutuação, concretamente, antes do arejamento (Figura 13). Trata-se, portanto, de uma polpa condicionada só com cal e com um pH de 10,5.



Figura 12. Amostra usada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo.

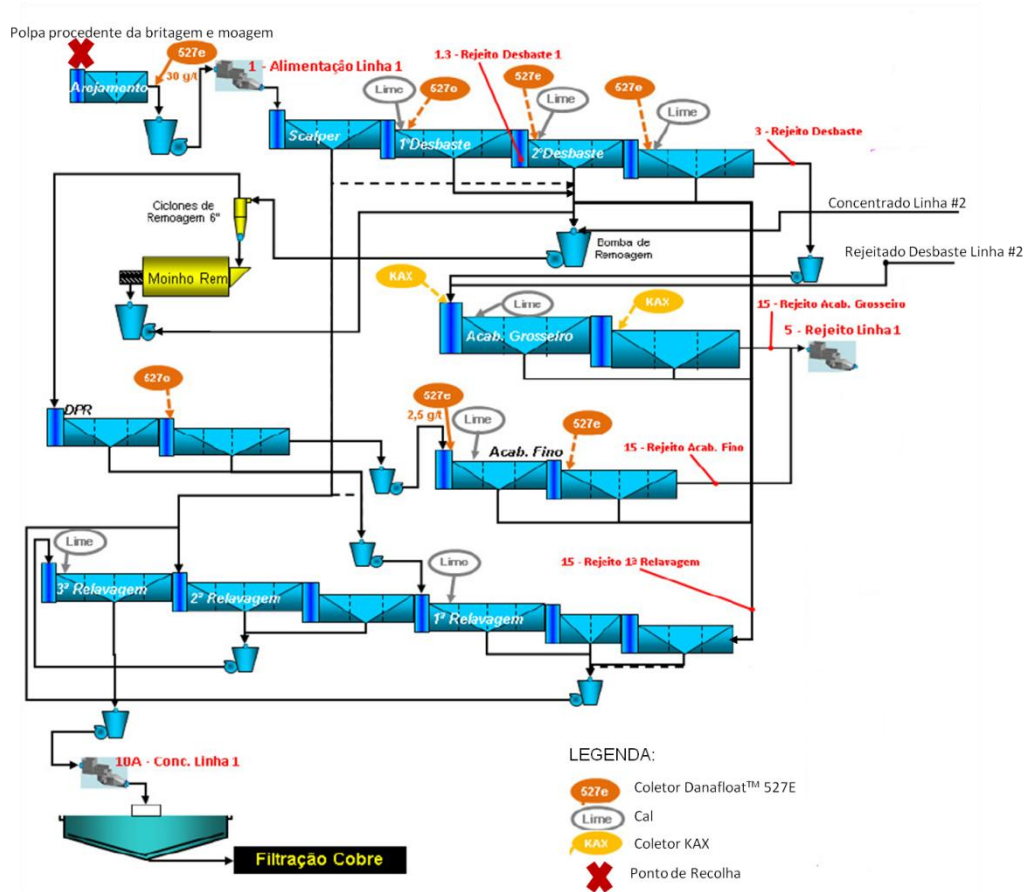


Figura 13. Ponto de recolha da amostra na lavaria da mina de Neves-Corvo

A composição mineralógica da amostra utilizada, assim como os teores em cobre (Cu), zinco (Zn) e ferro (Fe) correspondentes, mostram-se na Tabela 7 e na Tabela 8. A escolha destes teores em lugar doutros deveu-se ao facto de o cobre ser o elemento a concentrar, o zinco ser um elemento de especial interesse na separação (na mina de Neves-Corvo aproveita-se o zinco rejeitado na flutuação do cobre quando o seu teor for o suficientemente elevado) e o ferro ser um dos constituintes da pirite, o mineral com maior representação na alimentação (63%). Embora existam outros minerais de ferro

na amostra utilizada, o seu teor em ferro considera-se desprezável face ao da pirite, uma vez que esta contém 82% de todo o ferro presente na alimentação. A análise foi feita aplicando o método de mineralogia automática por MLA (Mineral Liberation Analyser) no laboratório mineralógico da EPDM – Empresa de Perfuração e Desenvolvimento Mineiro, S.A.. É de notar, que neste caso além da calcopirite, existem outros minerais de cobre como a enargite, a tetraedrite, a tenantite e a estanite, embora a calcopirite seja predominante. No Anexo I é apresentada a análise mineralógica completa.

Tabela 7. Composição mineralógica da amostra usada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo (EPDM, 2016).

Mineral	% em peso
Pirite	63,6
Calcopirite	5,1
Enargite	0,36
Tetraedrite	0,12
Tenantite	0,12
Estanite	0,12
Arsenopirite	1,32
Esfalerite	1,05
Galena	0,08
Quartzo	10,68
Clorites	6,00
Outros	11,45
Total	100,00

Tabela 8. Teor em cobre, zinco, arsénio e ferro da amostra usada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo (EPDM, 2016).

% Cu	% Zn	% Fe
2,09	0,58	36,14

Por sua vez, na Figura 14 está representada a distribuição granulométrica da amostra utilizada. Neste caso, o módulo de calibre a 80% é de 50  $\mu\text{m}$ , inferior ao da amostra procedente da mina da Panasqueira. Esta curva granulométrica foi obtida num granulómetro *Mastersizer 3000* da *Malvern* no laboratório da lavaria do zinco da mina de Neves-Corvo.

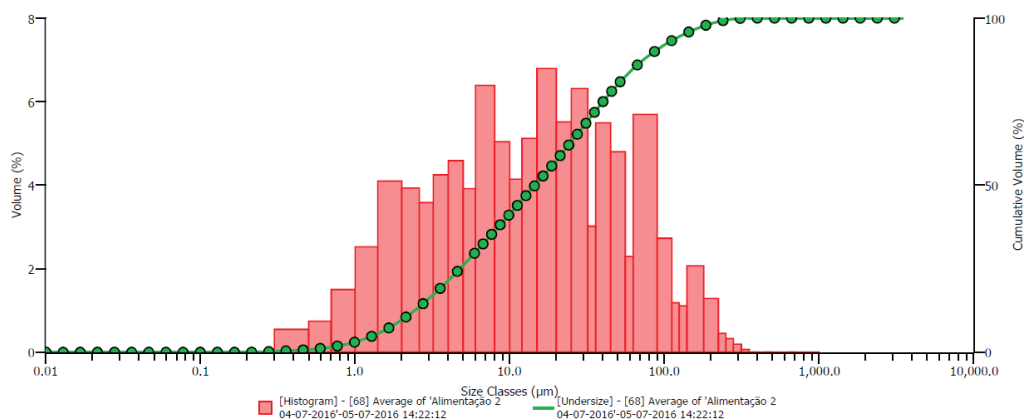


Figura 14. Distribuição granulométrica da alimentação dos ensaios com o minério da mina de Neves-Corvo.



### 3.3. Comparação entre as amostras utilizadas

As duas amostras usadas nos ensaios de flutuação laboratorial apresentam importantes diferenças em termos de granulometria e composição mineralógica. É de notar também que, enquanto a amostra da mina da Panasqueira foi recolhida e transportada para o *GeoLab* em Lisboa, onde foi submetida a um estágio de moagem laboratorial a seco, a amostra da mina de Neves-Corvo foi retirada da alimentação das células de flutuação de calcopirite na lavaria do cobre da mina e introduzida diretamente na célula de flutuação laboratorial.

A amostra proveniente da mina da Panasqueira, após o estágio de moagem laboratorial a seco, tinha um módulo de calibre a 80% de cerca de 75  $\mu\text{m}$  e uma distribuição granulométrica em que uma classe, a 63-90  $\mu\text{m}$ , continha um maior volume de partículas minerais que as restantes. Por sua vez, a amostra proveniente da mina de Neves-Corvo apresentava um módulo de calibre a 80% de 50  $\mu\text{m}$ , inferior ao da amostra da Panasqueira, e uma distribuição granulométrica em que nenhuma classe destacava sobre as restantes.

No que diz respeito à composição mineralógica, o mineral predominante na amostra proveniente da mina da Panasqueira foi a arsenopirite (49,06%) seguida pela pirite (31,03%), enquanto na amostra da mina de Neves-Corvo, o mineral predominante foi a pirite (63,6%), correspondendo-lhe à arsenopirite uma percentagem muito inferior (1,32%). O teor em calcopirite da amostra da Panasqueira foi de 2,09% e o de esfalerite, de 3,93%, sendo que na amostra de Neves-Corvo, a calcopirite representava 5,1% da alimentação e a esfalerite, 1,05%. A amostra da mina de Neves-Corvo continha também outros minerais de cobre além da calcopirite, como a enargite (0,36%), a tetraedrite (0,12%), a tenantite (0,12%) e a estanita (0,12%).

O teor em cobre da amostra proveniente da mina da Panasqueira (0,72%) era inferior ao teor em cobre da amostra da mina de Neves-Corvo (2,09%), mas o teor em zinco da amostra desta mina (0,58%) era inferior ao da amostra da Panasqueira (2,52%).

Na Tabela 9 é apresentado um resumo das principais diferenças entre as duas amostras usadas nos ensaios de flutuação laboratorial.

Tabela 9. Resumo das principais diferenças entre as duas amostras usadas nos ensaios de flutuação laboratorial.

	<b>Amostra proveniente da mina da Panasqueira</b>	<b>Amostra proveniente da mina de Neves-Corvo</b>
Módulo de calibre a 80%	75 µm	50 µm
Principais sulfuretos presentes	49,06% Arsenopirite 31,03% Pirite 3,93% Esfalerite 2,09% Calcopirite	63,6% Pirite 5,1% Calcopirite 1,32% Arsenopirite 1,05% Esfalerite
Minerais de cobre	Calcopirite	Calcopirite Enargite (0,36%) Tetraedrite (0,12%) Tenantite (0,12%) Estanite (0,12%)
Teor em cobre	0,72%	2,09%

## 4. TRABALHO EXPERIMENTAL

Com o intuito de avaliar o desempenho do coletor BAC na flutuação de calcopirite foram executados dois grupos de ensaios com duas amostras diferentes, uma proveniente da mina da Panasqueira e a outra, da mina de Neves-Corvo.

O objetivo do conjunto de ensaios realizado com o minério da mina da Panasqueira era estudar a seletividade do coletor para a calcopirite usando o minério para o que este reagente foi desenvolvido. Para isto, foi desenhado um plano fatorial de experiências para testar a eficiência do coletor BAC em função das condições de flutuação através do teor e a recuperação de calcopirite, esfalerite e arsenopirite no flutuado. Embora a melhor forma de avaliar o processo de flutuação seja realizar uma análise cinética, devido à elevada quantidade de ensaios executados, decidiu-se não se fazer este tipo de estudo por não ser possível analisar quimicamente um número tão elevado de produtos.

Além do plano de experiências, com o minério da mina da Panasqueira foram também executados três ensaios de repetibilidade utilizando os reagentes convencionais, cujos resultados foram comparados com os obtidos com o novo coletor BAC.

Por sua vez, para a amostra da mina de Neves-Corvo foi desenhado um novo plano fatorial de experiências com o intuito de avaliar a seletividade do coletor BAC para a calcopirite em função das condições de flutuação usando um minério diferente daquele para o que foi desenvolvido o reagente. Como este plano de experiências incluía menos ensaios que o realizado com o minério da Panasqueira, foi possível fazer a análise química de todos os produtos e, assim, avaliar a eficiência do processo de flutuação através de uma análise cinética.

### 4.1. Minério da mina da Panasqueira

Com o minério da mina da Panasqueira foram realizados ensaios com o coletor BAC e com os reagentes convencionais. Ambos os tipos de testes foram executados no *GeoLab* do IST, pelo que têm em comum o equipamento laboratorial utilizado e o procedimento experimental seguido, uma vez que os dois tipos de ensaios só se diferenciam nos reagentes usados.

#### 4.1.1. Equipamento laboratorial

O equipamento principal usado consistiu num moinho de varas de laboratório, uma célula de flutuação laboratorial e um medidor de pH.

O moinho de varas utilizado é o apresentado na Figura 15. Como já foi mencionado anteriormente, trata-se de um modelo *Brown Boveri* de 13 cm de diâmetro e 26,5 cm de comprimento.

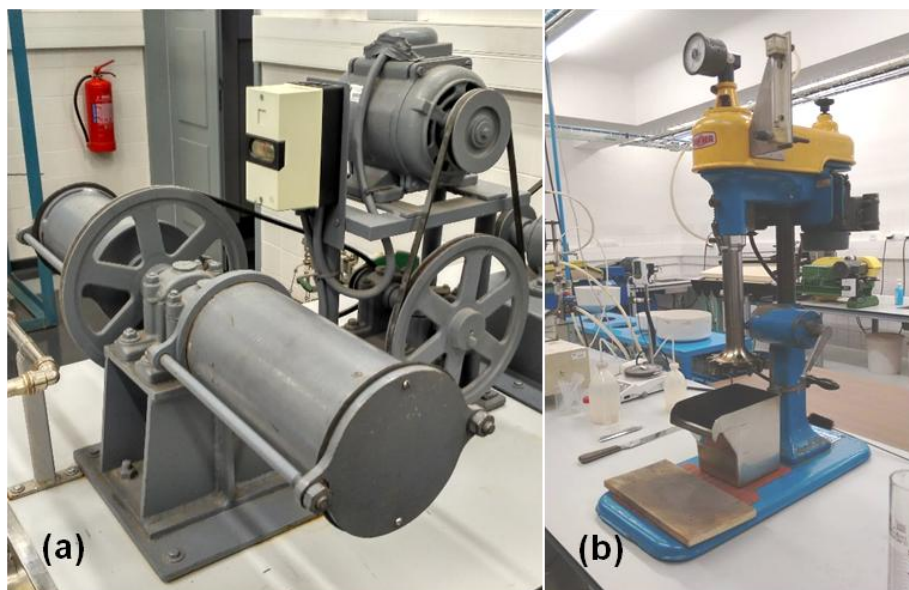


Figura 15. Moinho de varas laboratorial *Brown Boveri* (a) e célula de flutuação *Denver* (b) usados nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira.

Na Figura 15 também se mostra a célula de flutuação laboratorial onde se realizaram os ensaios. Trata-se de uma célula *Denver* D12 mecanicamente agitada, com uma cuba de 2,5 L. Embora neste modelo de célula normalmente seja possível regular o caudal de ar, a existência de fugas de ar no equipamento disponível no *GeoLab*, levou a que a entrada de ar nesta célula fosse por auto-aspiração em lugar de ser utilizado ar comprimido.

Por último, o medidor de pH usado foi o modelo HI991001 da Hanna® Instruments.

#### 4.1.2. Procedimento experimental

O procedimento seguido nos ensaios de flutuação laboratorial realizados com o minério da mina da Panasqueira foi o seguinte:

- 1) Moagem a seco de 604 g de amostra durante 51 minutos até atingir um módulo de calibre a 80% de aproximadamente 75  $\mu\text{m}$ .
- 2) Nos ensaios executados com o coletor BAC, no momento em que o produto moído é retirado do moinho, colocar o coletor BAC num banho de ultra-sons durante 4 minutos, para assim garantir a não existência de coágulos de partículas sólidas no coletor.
- 3) Ligar o rotor da célula a uma velocidade de rotação de 700 r.p.m.
- 4) Introduzir o produto moído na célula de flutuação juntamente com 1 L de água.
- 5) Nos ensaios com o coletor BAC, adicionar hidróxido de sódio (NaOH) até atingir o nível de pH desejado. Nos ensaios com os reagentes convencionais, adicionar cal até atingir um pH de 12,5.

- 6) Quando o pH estiver estabilizado, juntar primeiro o sulfato de zinco e depois o coletor BAC. Nos ensaios com os reagentes tradicionais, adicionar o metabissulfito de sódio, o AERO<sup>®</sup> 7261A e o AEROFLOAT<sup>®</sup> 208, nesta ordem.
- 7) Imediatamente após a adição do coletor, ligar o cronómetro para medir o tempo de condicionamento (5 minutos). Durante este período de tempo, controlar o pH.
- 8) No fim do quarto minuto do tempo de condicionamento, adicionar o espumante AEROFROTH<sup>®</sup> 65 e a água, até atingir um volume total de polpa de 2,2 L na cuba da célula de flutuação.
- 9) Uma vez acabado o período de condicionamento, abrir a válvula do ar, o que marca o início do tempo de flutuação.
- 10) Recolher a espuma na parte superior da cuba durante 5 minutos (tempo de flutuação).
- 11) Decorrido o tempo de flutuação, retirar o produto afundado da cuba para o colocar na estufa junto com o produto flutuado.
- 12) Após secagem dos produtos, fazer uma amostragem dos mesmos com ajuda dum divisor Jones, de forma a poder separar aproximadamente 15 g de cada um para a realização de uma análise química.

### **4.1.3. Ensaios realizados com o coletor de nanocelulose (BAC)**

#### **4.1.3.1. Reagentes de flutuação**

As condições de flutuação no que diz respeito ao ambiente primário foram definidas pelos investigadores da Universidade de Oulu que desenvolveram o reagente. As instruções proporcionadas, além de indicarem as concentrações de coletor BAC que deviam ser usadas, recomendavam também o uso de sulfato de zinco como depressor da esfalerite e a operação do coletor numa polpa de pH entre 7 e 9.

Desta forma, aconselhava-se variar nos ensaios a concentração do BAC num intervalo de 0,1 a 0,5 gramas por quilograma de amostra. Por outro lado, o BAC tem que ser armazenado no frigorífico a uma temperatura entre 4 e 6 °C e, antes de ser usado nos ensaios de flutuação, tem que ser agitado manualmente e colocado num equipamento de ultra-sons entre 3 e 5 minutos.

No que diz respeito ao sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ), este é um depressor dos sulfuretos de zinco como a esfalerite, evitando a flutuação deste mineral ao formar camadas hidrofílicas de hidroxilos de zinco na superfície da esfalerite (Cao & Qi, 2006). Neste caso, a concentração mínima de sulfato de zinco a adicionar na célula de flutuação laboratorial era de  $10^{-4}$  mol/litro de água, podendo ser incrementada até  $5 \times 10^{-4}$  mol/litro de água.

Por sua vez, o pH da polpa, que inicialmente era ácido, podia ser variado adicionando hidróxido de sódio (NaOH) em pequenas quantidades. O uso deste reagente em lugar da cal utilizada habitualmente na lavaria da mina foi definido também pelos investigadores da Universidade de Oulu.

O último dos reagentes adicionados foi o espumante denominado AEROFROTH<sup>®</sup> 65 da CYTEC, utilizado correntemente na flutuação da calcopirite na lavaria da mina da Panasqueira. Como se dispunha de uma quantidade limitada de coletor BAC, não foi possível realizar ensaios preliminares que permitissem estabelecer a quantidade ótima de espumante a adicionar, pelo que se tomou como referência o valor usado na lavaria da mina da Panasqueira (847 g/t de sólidos na alimentação a 10% de diluição).

Na Tabela 10 é apresentado um resumo dos reagentes de flutuação utilizados nos ensaios com o coletor BAC.

Tabela 10. Reagentes de flutuação utilizados nos ensaios realizados com o coletor BAC.

Reagente	Função	Concentração
BAC	Coletor da calcopirite	0,1 a 0,5 g/kg amostra
ZnSO <sub>4</sub>	Depressor da esfalerite	1x10 <sup>-4</sup> a 5x10 <sup>-4</sup> mol/L de água
NaOH	Regulador do pH	Até atingir o nível de pH desejado (pH 7, 8 ou 9)
AEROFROTH <sup>®</sup> 65	Espumante	847 g/t de sólidos na alimentação a 10% de diluição

#### 4.1.3.2. Metodologia experimental

A metodologia experimental seguida para estudar a eficiência do coletor BAC na flutuação da calcopirite baseou-se na execução de um plano fatorial de experiências laboratoriais. Porém, antes de levar a cabo este plano de ensaios, foram realizados uma série de testes preliminares com o fim de fixar as variáveis operacionais da célula de flutuação laboratorial. Neste caso, a única variável modificável foi a velocidade de rotação do impulsor da célula, medida em rotações por minuto (r.p.m). Ao tratar-se de uma célula que funcionava por auto-aspiração, a variação da velocidade de rotação do impulsor modificava também o caudal de ar, aumentando este com o incremento da velocidade.

Dado que a quantidade de coletor BAC disponível para todos os ensaios era limitada, só foi possível fazer três testes preliminares, com velocidade de rotação do impulsor de 600, 700 e 800 r.p.m. Em todos eles, a concentração de coletor e depressor foi a mínima recomendada e o pH manteve-se em 8.

Ao não ser possível analisar quimicamente os produtos obtidos em tempo real, a escolha da velocidade de rotação foi feita visualmente em função da agitação da polpa na célula de flutuação e do fluxo de ar associado à rotação. Desta forma, decidiu-se fixar a velocidade de rotação do impulsor

em 700 r.p.m já que, 600 r.p.m eram insuficientes para agitar a polpa, sedimentando as partículas minerais na cuba e, 800 r.p.m, embora garantissem a agitação, geravam um fluxo de ar tão elevado que arrastava as partículas hidrófilas, diminuindo assim a eficácia da flutuação.

No que diz respeito ao desempenho do coletor BAC, este foi avaliado através do desenho de um plano fatorial de experiências, também conhecido como DOE (*Design of Experiments*). Este tipo de desenho, diferente daquele em que se modifica uma variável de cada vez (*one-factor-at-time*, OFAT), permite analisar o efeito de vários fatores de forma simultânea, proporcionando uma base indutiva maior a partir da qual se podem tirar conclusões sobre o processo, revelando-se as interações entre ditos fatores (Anderson & Whitcomb, 2007).

A análise da variância (ANOVA) dos resultados obtidos seguindo o plano de experiências proporciona informação estatística sobre a significância e magnitude de cada fator e as suas interações, bem como as equações que relacionam cada resposta com os fatores que a condicionam (Wills & Finch, 2016).

O plano fatorial completo é representado pela expressão  $N = X^k$ , onde  $N$  é o número de ensaios a realizar;  $X$  indica os níveis de variação para cada fator; e  $k$ , os fatores considerados (Wills & Finch, 2016). Neste caso, consideraram-se três fatores (a concentração de coletor BAC, o pH e a concentração de sulfato de zinco), tendo sido variado cada um deles em três níveis (mínimo, intermédio e máximo). Desta forma, o plano de experiências desenhado era constituído por 27 ensaios ( $3^3$ ).

Cada um dos fatores foi variado em três níveis em função do intervalo de valores indicado pelo grupo de investigação da Universidade de Oulu para cada reagente (0,1 a 0,5 g de BAC/kg amostra; pH entre 7 e 9; e de  $1 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-4}$  mol de  $ZnSO_4$ /litro de água). Desta forma, e tal como se pode ver na Tabela 11, o valor mínimo de cada fator, representado por (-1), corresponde ao limite inferior do intervalo indicado; o valor intermédio (0), coincide com o valor médio do intervalo; e o valor máximo de cada fator (1), é o limite superior do intervalo fornecido.

Tabela 11. Níveis de variação da concentração de coletor BAC, do pH e da concentração de sulfato de zinco para os ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira.

Fator	-1	0	1
Concentração de BAC (g BAC/ kg amostra)	0,1	0,3	0,5
pH	7	8	9
Concentração de $ZnSO_4$ (mol de $ZnSO_4$ /L de água)	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$

Como a quantidade de coletor BAC era limitada, não foi possível fazer uma repetição de todos os ensaios do plano fatorial para determinar o erro experimental, pelo que se decidiu fazer cinco testes

de controlo para os valores intermédios de cada fator, isto é, 0,3 g de BAC/kg amostra,  $3 \times 10^{-4}$  mol de  $ZnSO_4$ /litro de água, e pH de 8.

No total, foram feitos 32 ensaios, levados a cabo de forma aleatória para garantir a sua independência. No anexo II são apresentadas as condições de todos os ensaios realizados, ordenados segundo a sequência em que foram executados.

As respostas analisadas após a execução do plano fatorial de experiências foram o teor e a recuperação de cobre, zinco e arsénio. A recuperação destes elementos pode ser lida como recuperação de calcopirite, esfalerite e arsenopirite, ao ser estes os únicos minerais portadores destes elementos presentes na alimentação da célula de flutuação laboratorial. A escolha destas respostas foi motivada pelo facto de ser o cobre o elemento a concentrar e, o zinco e o arsénio, os principais elementos cuja flutuação deve ser evitada por serem penalizantes do concentrado no tratamento metalúrgico. Na Figura 16 é feita uma representação esquemática dos fatores modificados nos testes de flutuação da calcopirite (variáveis de entrada) e as respostas analisadas (variáveis de saída). Neste esquema é também apresentado outro tipo de variáveis, as de perturbação, que interferem nas respostas obtidas, mas que não são incluídas no plano de experiências por não serem controláveis.

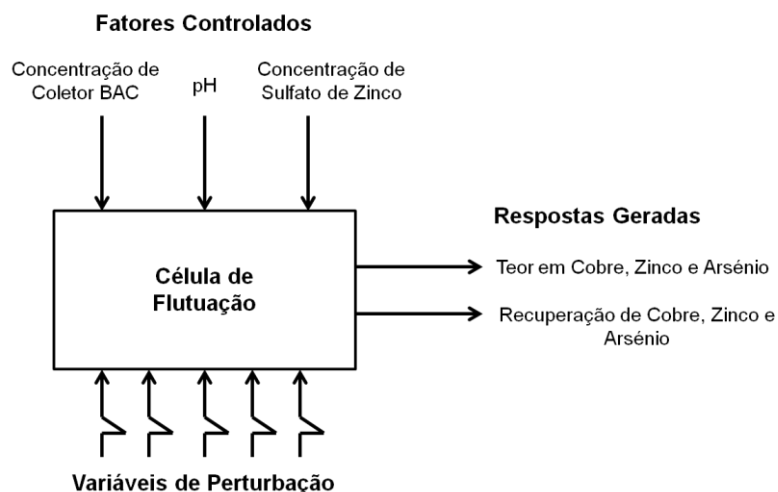


Figura 16. Esquema do sistema com as suas variáveis e respostas (adaptado de Anderson & Whitcomb, 2007)

A análise dos valores de teor e recuperação de cobre, zinco e arsénio permitiu tirar conclusões sobre a seletividade do processo para a calcopirite e determinar a influência das condições de flutuação sobre as respostas obtidas. Com o intuito de completar esta análise e obter um modelo que descrevesse as respostas teor e recuperação de cobre foi utilizado o software Design Expert 10.0.3.1<sup>®</sup> da *Stat-Ease Inc.*. A ANOVA permitiu avaliar a importância de todos os termos na equação quadrática obtida dentro do intervalo de confiança de 95%.



#### 4.1.4. Ensaio realizados com os reagentes convencionais

Com o minério proveniente da mina da Panasqueira foram também executados, usando os reagentes convencionais, três ensaios em que as condições de flutuação se mantiveram constantes. O objetivo destes ensaios era obter valores de teor e recuperação de cobre, zinco e arsénio com os quais se pudessem comparar os resultados proporcionados pelo coletor BAC.

Os reagentes utilizados nestes ensaios foram aqueles que estavam a ser adicionados no circuito de concentração do cobre da lavaria da mina da Panasqueira em fevereiro de 2016, nomeadamente, cal (regulador do pH e depressor da pirite e da arsenopirite), metabissulfito de sódio (depressor da esfalerite e da pirite), AERO<sup>®</sup> 7261A (depressor da pirrotite, da esfalerite e da arsenopirite), AEROFLOAT<sup>®</sup> 208 (coletor da calcopirite) e AEROFROTH<sup>®</sup> 65 (espumante). As amostras destes reagentes foram recolhidas na lavaria da mina e transportadas para o *GeoLab*, em Lisboa, para a realização dos ensaios.

Embora no circuito de concentração do cobre da lavaria o coletor AEROFLOAT<sup>®</sup> 208 não seja utilizado mais que de forma pontual, decidiu-se incluir o AEROFLOAT<sup>®</sup> 208 entre os reagentes usados.

Por outro lado, ao não ter sido possível conhecer as concentrações utilizadas na altura na lavaria, a quantidade de cada um dos reagentes a introduzir na célula de flutuação laboratorial foi determinada a partir dos dados das concentrações dos mesmos registados no final de 2014, durante o estágio curricular de Filipe Balagueiras, desenvolvido na lavaria da mina da Panasqueira entre setembro e novembro desse mesmo ano. As concentrações dos reagentes utilizadas são as apresentadas na Tabela 12. É de notar que embora estas concentrações de reagentes sejam as da lavaria industrial, as condições nas que se realizaram os ensaios não coincidem com as da lavaria da mina da Panasqueira, sendo uma das diferenças mais relevantes o facto de o condicionamento da polpa no laboratório ter lugar na célula de flutuação laboratorial e não durante a moagem, como no circuito do cobre da lavaria da mina da Panasqueira.

Tabela 12. Concentrações dos reagentes convencionais usadas nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira.

Reagente	Função	Concentração
Cal	Regulador do pH e depressor da pirite e da arsenopirite	Até atingir e manter o pH em 12,5
Metabissulfito de sódio	Depressor da esfalerite e da pirite	6880 g/t de minério, diluído a 10%
AERO <sup>®</sup> 7261A	Depressor da pirrotite, da esfalerite e da arsenopirite	436 g/t de minério, diluído a 10%
AEROFLOAT <sup>®</sup> 208	Coletor da calcopirite	484,5 g/t de minério, diluído a 10%
AEROFROTH <sup>®</sup> 65	Espumante	847 g/t de minério, diluído a 10%

## 4.2. Minério da mina de Neves - Corvo

Os ensaios com o minério da mina de Neves-Corvo foram realizados no laboratório da lavaria do cobre de Neves-Corvo para ser possível ter amostras “frescas” (sem terem sido oxidadas), sendo a polpa utilizada retirada diretamente da alimentação das células de flutuação.

### 4.2.1. Reagentes de flutuação

Os reagentes de flutuação usados neste conjunto de ensaios foram aqueles apresentados no ponto 4.1.3.1. para o minério da mina da Panasqueira (coletor BAC, sulfato de zinco e AEROFROTH<sup>®</sup> 65). A única diferença entre aqueles conjuntos de testes está no regulador do pH utilizado já que, neste caso, a amostra usada tinha um pH básico (aproximadamente 10,5) por ser adicionada cal na alimentação da moagem prévia à flutuação. Foi necessário adicionar ácido clorídrico (HCl) para assim manter o pH entre 7 e 9 (intervalo de pH em que atua o coletor BAC).

A utilização de HCl e não de outro ácido foi recomendada pelo grupo de investigação da Universidade de Oulu que desenvolveu o reagente.

### 4.2.2. Equipamento laboratorial

O equipamento usado neste conjunto de ensaios de flutuação consistiu, principalmente, numa célula de flutuação laboratorial e num medidor de pH.

A célula de flutuação em que se realizaram os ensaios é a apresentada na Figura 17. Trata-se de uma célula *Denver* D12 mecanicamente agitada, com uma cuba de 2,5 L, semelhante à utilizada nos ensaios com o minério da Panasqueira. A entrada de ar não é realizada por auto-aspiração mas com recurso a ar comprimido, sendo possível controlar assim o seu caudal.



Figura 17. Célula de flutuação Denver utilizada nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo.

No que diz respeito ao medidor de pH, o modelo usado foi o HACH® HQ40D.

#### **4.2.3. Procedimento experimental**

O procedimento experimental esteve condicionado pela limitação no tempo de realização dos ensaios. Isto fez com que fosse adotado o procedimento seguido habitualmente no laboratório da lavaria do cobre da mina de Neves-Corvo, o que levou a utilizar uma percentagem de sólidos em peso de aproximadamente 40%, superior à usada nos ensaios com o minério da Panasqueira (20%), agitada por uma velocidade de rotação do impulsor de 1300 r.p.m e um caudal de ar de 5 L/minuto.

O primeiro passo do procedimento laboratorial seguido foi a preparação da polpa a introduzir na célula de flutuação (alimentação). Esta encontrava-se armazenada em pequenos baldes depois de ter sido recolhida na linha principal de flutuação da lavaria do cobre. Como o volume de polpa em cada um desses baldes superava o volume da cuba da célula de flutuação, antes de cada ensaio, a polpa foi agitada dentro do balde, para assim manter a homogeneidade, e vertida na cuba até atingir a linha que marcava os 2,2 L.

Uma vez concluído este processo, a metodologia seguida foi a seguinte:

- 1) Ligar o rotor da célula a uma velocidade de rotação de 1.300 r.p.m.
- 2) Adicionar ácido clorídrico (HCl) até atingir o nível de pH desejado.
- 3) Quando o pH estiver estabilizado, adicionar o sulfato de zinco e depois o coletor.
- 4) Imediatamente após a adição do coletor, ligar o cronómetro para medir o tempo de condicionamento (5 minutos). Durante este período de tempo, controlar o pH.
- 5) No fim do quarto minuto do tempo de condicionamento, adicionar o espumante AEROFROTH® 65.
- 6) Uma vez acabado o período de condicionamento, abrir a válvula do ar, fixando o seu caudal em 5 L/min. Isto marca o início do tempo de flutuação.
- 7) Recolher a espuma na parte superior da cuba aos 0,5, 1,5, 3,5 e 7,5 minutos do tempo de flutuação para fazer posteriormente uma análise cinética.
- 8) Decorrido o tempo de flutuação, retirar o produto afundado da cuba. Com o intuito de remover o excesso de água, filtrar os produtos flutuado e afundado num filtro de pressão.
- 9) Colocação dos produtos filtrados na estufa (Figura 18).
- 10) Homogeneização e quarteamento dos produtos até obter uma amostra de cerca de 15 g para a realização de uma análise química.

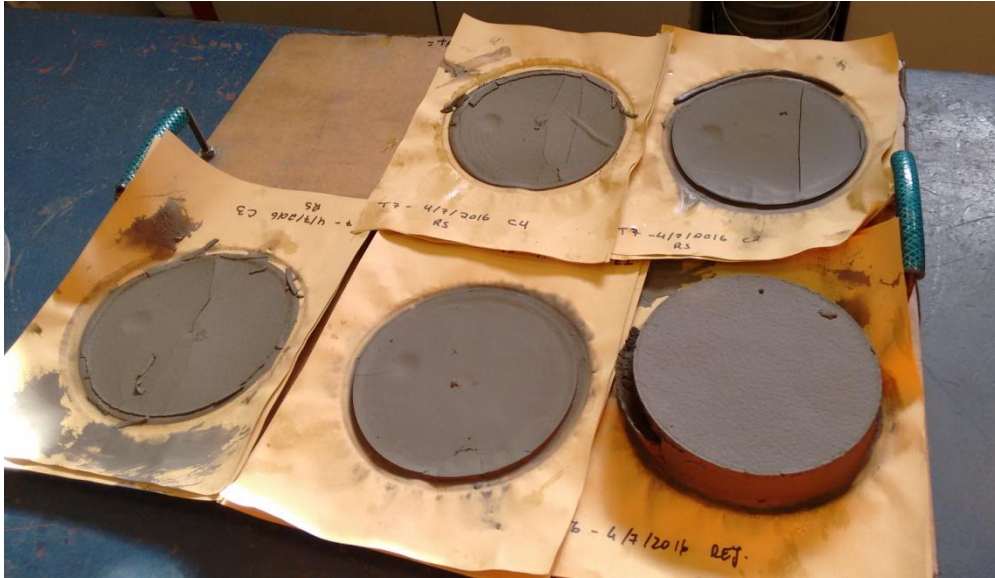


Figura 18. Aspecto dos produtos filtrados antes de serem colocados na estufa

#### 4.2.4. Metodologia experimental

O estudo da seletividade do coletor BAC para a calcopirite baseou-se na realização de uma análise cinética, ao ser esta uma das formas mais corretas de avaliar o desempenho do processo de flutuação. Os parâmetros cinéticos foram calculados a partir dos valores de recuperação de calcopirite, esfalerite e pirite em função do tempo de flutuação, obtidos através da execução de um plano fatorial de experiências.

O pouco tempo disponível para a execução dos ensaios, levou a desenhar um plano de experiências menos complexo que o desenvolvido para o minério da mina da Panasqueira. Assim, foram considerados os mesmos três fatores que no primeiro conjunto de ensaios (a concentração de coletor BAC, o pH e a concentração de sulfato de zinco) mas neste caso, só foram variados em dois níveis (mínimo e máximo). Desta forma, o plano fatorial completo consistiu em 8 ensaios ( $2^3$ ).

Os níveis de variação dos fatores foram fixados em função do intervalo de valores indicado pelo grupo de investigação da Universidade de Oulu para cada reagente (0,1 a 0,5 g de BAC/kg amostra; pH entre 7 e 9; e de  $1 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-4}$  mol de  $ZnSO_4$ /litro de água). Tal como se pode ver na Tabela 13, o valor mínimo de cada fator, representado por (-1), corresponde ao limite inferior do intervalo indicado enquanto o valor máximo de cada fator (1), é o limite superior desse intervalo.

Tabela 13. Níveis de variação da concentração de coletor BAC, do pH e da concentração de sulfato de zinco para os ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo.

Fator	-1	1
Concentração de BAC (g BAC/ kg amostra)	0,1	0,5
pH	7	9
Concentração de ZnSO <sub>4</sub> (mol de ZnSO <sub>4</sub> /L de água)	1x10 <sup>-4</sup>	5x10 <sup>-4</sup>

Como não foi possível fazer uma repetição de todos os ensaios do plano fatorial para determinar o erro experimental devido à falta de tempo, decidiram-se fazer dois testes adicionais usando os valores mínimos para cada um dos fatores, isto é, 0,1 g de BAC/kg de amostra, 1x10<sup>-4</sup> mol de ZnSO<sub>4</sub>/litro de água, e pH de 7.

Desta forma, foram feitos 10 ensaios no total, executados de forma aleatória para garantir a sua independência. No anexo II são apresentadas as condições dos ensaios realizados, ordenados segundo a sequência em que foram executados.

As respostas analisadas após a execução do plano fatorial de experiências foram o teor e a recuperação de cobre, zinco e ferro. A escolha destas respostas foi motivada pelo facto de o cobre ser o elemento a concentrar, o zinco ser um elemento de especial interesse na separação (na mina de Neves-Corvo aproveita-se o zinco rejeitado na flutuação do cobre quando o seu teor é o suficientemente elevado) e o ferro ser um dos constituintes da pirite, o mineral com maior representação na alimentação (63%). Devido à existência de mais de um mineral de cobre na amostra utilizada, não se podem correlacionar diretamente a recuperação de cobre com a recuperação de calcopirite. Contudo, ao ser a calcopirite o mineral de cobre predominante, no que diz respeito ao cálculo dos parâmetros cinéticos, considerou-se que o cobre presente no flutuado correspondia à calcopirite. Este raciocínio foi também aplicado ao ferro e à pirite. No caso do zinco, ao ser a esfalerite o único mineral portador deste elemento, a recuperação de zinco pode ser lida diretamente como recuperação de esfalerite.

A recolha do produto flutuado nos minutos 0,5, 1,5, 3,5 e 7,5 do tempo de flutuação proporcionou valores de recuperação de calcopirite, esfalerite e pirite em função do tempo de flutuação que permitiram o cálculo dos parâmetros cinéticos  $k$  e  $R_{lim}$  (equação 2).

Os valores de  $R_{lim}$  e  $k$  foram obtidos a partir de uma rotina simples do software MATLAB<sup>®</sup>, que fazia o ajuste minimizando a soma dos quadrados dos resíduos entre os pontos experimentais e os gerados computacionalmente (equação 2). Além disto, com o fim de conseguir o melhor ajuste possível entre os pontos experimentais e a função da recuperação (equação 2), foram feitas algumas modificações manuais dos valores fornecidos pelo software MATLAB<sup>®</sup>.

Uma vez concluída a análise cinética, os valores de teor e recuperação de cobre, zinco e ferro foram analisados para determinar a influência das condições de flutuação sobre os resultados obtidos. Com o intuito de completar esta análise e obter um modelo que descrevesse as respostas teor e recuperação de cobre, foi utilizado o software Design Expert 10.0.3.1<sup>®</sup> da *Stat-Ease Inc.*. A ANOVA permitiu avaliar a importância de todos os termos na equação polinomial obtida dentro do intervalo de confiança de 95%.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios executados com as amostras provenientes da mina da Panasqueira e da mina de Neves-Corvo. A eficiência do coletor BAC foi avaliada através do estudo da sua seletividade, sendo entendida esta como a capacidade do coletor para atuar sobre a calcopirite e não sobre os restantes minerais. Neste caso, a seletividade do coletor BAC para a calcopirite foi determinada através da recuperação de calcopirite no produto flutuado, que devia ser maximizada face à recuperação dos restantes minerais (esfalerite e arsenopirite no caso do minério da Panasqueira e esfalerite e pirite para o minério de Neves-Corvo).

Os resultados em termos de teor em cobre, zinco e arsénio nos ensaios com o minério da Panasqueira, e de teor em cobre, zinco e ferro nos testes com o minério de Neves-Corvo foram também estudados, uma vez que estas variáveis completam a informação dada pelos valores de recuperação ao proporcionar uma visão global da recuperação de todos os metais no produto flutuado.

A análise destes valores de teor e recuperação permitiu também determinar a influência das condições de flutuação (concentração de coletor BAC, pH da polpa e concentração de sulfato de zinco) sobre as respostas obtidas.

### 5.1. Minério da mina da Panasqueira

#### 5.1.1. Ensaios realizados com o coletor de nanocelulose (BAC)

Para o conjunto de ensaios realizado com o minério da mina da Panasqueira, o desempenho do coletor BAC na flutuação da calcopirite foi avaliado através do teor e da recuperação de cobre (Cu), zinco (Zn) e arsénio (As) no produto flutuado. A recuperação destes elementos pode ser lida como recuperação de calcopirite, esfalerite e arsenopirite, ao ser estes os únicos minerais portadores destes elementos presentes na alimentação da célula de flutuação laboratorial. A escolha destes elementos foi motivada pelo facto de ser o cobre o elemento a concentrar e, o zinco e o arsénio, os principais elementos cuja flutuação deve ser evitada por serem penalizantes do concentrado no tratamento metalúrgico.

O teor nestes elementos foi determinado através da análise por fluorescência de raios X dos produtos de cada ensaio, levada a cabo pela EPDM – Empresa de Perfuração e Desenvolvimento Mineiro, S.A. No que diz respeito à recuperação de cada um dos elementos  $x$ , esta foi calculada segundo a seguinte equação, relativa a 5 minutos de flutuação:

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Massa de } x \text{ no flutuado}}{\text{Massa de } x \text{ no flutuado} + \text{Massa de } x \text{ no afundado}} * 100 \quad (8)$$

Os resultados obtidos após a execução do plano de experiências são os apresentados na Tabela 14. Nela, pode observar-se que o teor em cobre no fluído de cada um dos ensaios, supera apenas ligeiramente o teor em cobre da alimentação (0,7%).

Os melhores resultados são os correspondentes à combinação da mínima concentração de coletor BAC com o pH 7, atingindo-se uma recuperação de cobre entre 40 e 54%. Nos outros ensaios, esta recuperação foi sempre inferior a 35%.

Por sua vez, o teor em zinco superou o teor em cobre no produto fluído nos testes com concentração de coletor BAC intermédia e máxima, sendo a recuperação do zinco inferior a 35%. No caso do arsénio, o seu teor supera substancialmente o do cobre e do zinco em todas as combinações, embora a sua recuperação máxima seja de 16,7%.

Tabela 14. Teor e recuperação de cobre, zinco e arsénio no produto fluído dos ensaios do plano de experiências executado com o minério da Panasqueira usando o coletor BAC.

Ensaio	Variáveis manipuladas			Resultados					
	BAC (g/kg amostra)	ZnSO <sub>4</sub> (x10 <sup>-4</sup> mol/L água)	pH	Cobre		Zinco		Arsénio	
				Teor (%)	Recuperação (%)	Teor (%)	Recuperação (%)	Teor (%)	Recuperação (%)
1	0,1	1	7	3,55	50,93	1,17	8,03	23,51	9,73
2	0,1	1	8	2,13	13,69	2,35	7,28	27,54	4,94
3	0,1	1	9	1,82	25,75	1,84	12,46	20,19	9,29
4	0,1	3	7	3,98	41,13	1,36	6,83	20,58	6,68
5	0,1	3	8	2,18	12,03	2,82	7,56	24,06	4,06
6	0,1	3	9	1,84	18,74	2,19	11,03	23,52	7,13
7	0,1	5	7	3,29	53,92	1,07	8,34	20,92	10,83
8	0,1	5	8	2,16	36,41	0,88	7,14	16,65	9,05
9	0,1	5	9	1,81	24,67	1,97	13,07	20,11	8,58
10	0,3	1	7	2,05	9,60	3,28	7,25	22,81	3,16
11	0,3	1	8	1,81	17,25	3,17	15,00	22,63	6,66
12	0,3	1	9	1,74	23,33	3,19	20,74	23,01	9,56
13	0,3	3	7	2,24	12,28	3,28	8,51	22,91	3,92
14	0,3	3	8	1,84	16,67	3,19	13,77	23,28	6,16
15	0,3	3	9	1,79	23,01	3,28	20,65	23,61	9,43
16	0,3	5	7	2,07	9,65	3,35	7,60	23,03	3,23
17	0,3	5	8	1,82	15,02	3,14	12,67	23,36	5,82
18	0,3	5	9	1,79	19,68	3,27	17,83	23,76	8,20
19	0,3	3	8	1,81	14,72	3,26	13,09	23,09	6,01
20	0,3	3	8	1,85	13,13	3,18	11,05	23,29	5,45
21	0,3	3	8	1,71	16,96	3,14	15,35	23,41	7,29
22	0,3	3	8	1,76	14,31	3,18	12,70	23,38	6,26
23	0,3	3	8	1,87	13,33	3,20	11,36	23,03	5,26
24	0,5	1	7	1,71	13,49	3,35	12,92	22,99	5,42
25	0,5	1	8	1,61	20,53	3,16	19,59	23,93	9,11
26	0,5	1	9	1,54	35,14	3,07	34,36	24,78	16,74
27	0,5	3	7	1,65	9,49	3,41	9,59	23,42	4,50
28	0,5	3	8	1,63	23,80	3,06	22,42	23,71	10,23
29	0,5	3	9	1,56	27,39	3,13	26,69	24,19	12,59
30	0,5	5	7	1,66	11,90	3,42	11,96	23,55	5,00
31	0,5	5	8	1,63	20,13	3,26	19,53	23,70	9,16
32	0,5	5	9	1,61	24,29	3,15	23,22	23,96	11,30

### 5.1.1.1. Seletividade do coletor BAC para a calcopirite

A seletividade do coletor BAC para a calcopirite foi avaliada através da comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsénio no produto fluído (que podem ser lidos como recuperação de calcopirite, esfalerite e arsenopirite), sendo considerada a separação como seletiva para a



calcopirite quando a diferença entre os valores de recuperação de cobre e os valores de recuperação de zinco e arsênio é clara, isto é, igual ou superior a 30% (valor tomado como referência). Na Figura 19, Figura 20 e Figura 21 são apresentados os valores de recuperação dos 32 ensaios executados agrupados segundo a concentração de sulfato de zinco utilizada.

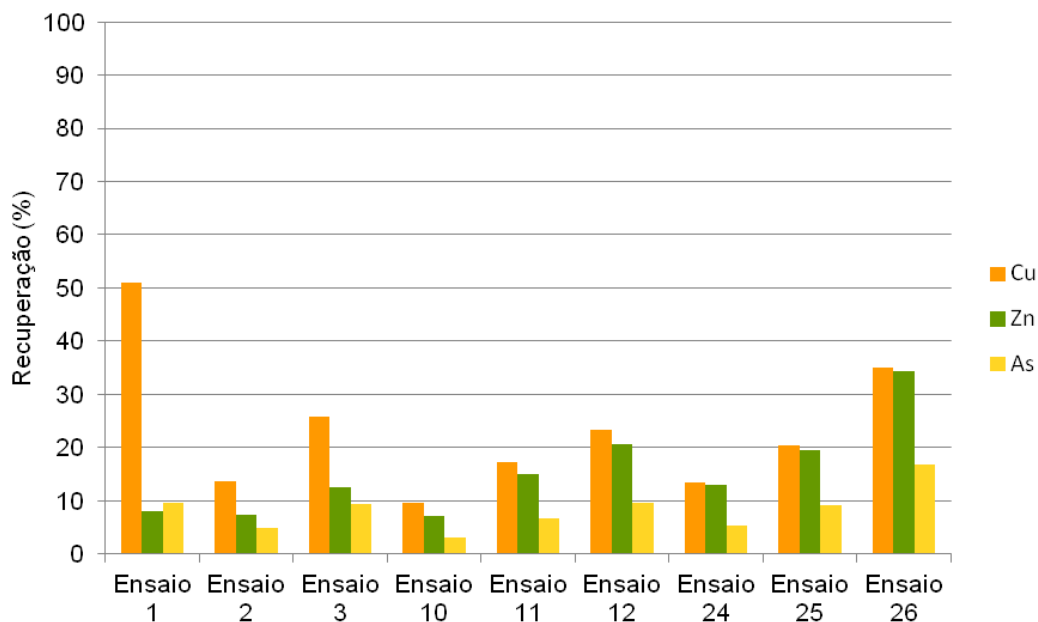


Figura 19. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsênio para os ensaios realizados com  $1 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água e o minério da Panasqueira.

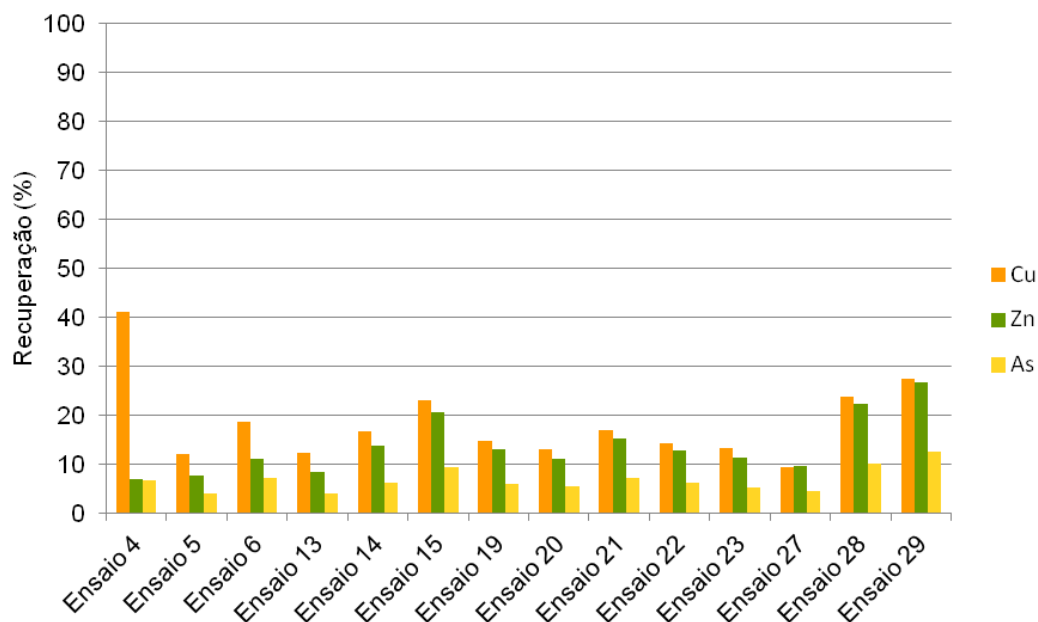


Figura 20. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsênio para os ensaios realizados com  $3 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água e o minério da Panasqueira.

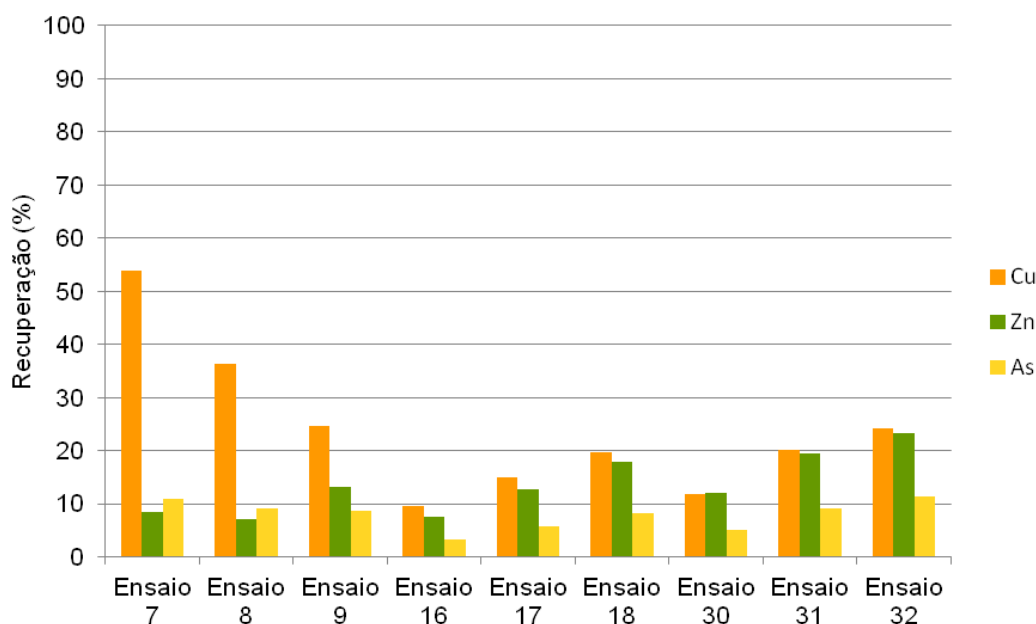


Figura 21. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsênio para os ensaios realizados com  $5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnSO}_4/\text{L}$  água e o minério da Panasqueira.

De acordo com critério estabelecido, os melhores ensaios foram o 1, o 4 e o 7, para os que existe uma diferença de aproximadamente 40% entre as percentagens de recuperação conseguidas para o cobre e as obtidas para o zinco e o arsênio, o que indica que a separação foi seletiva. Estes ensaios foram realizados com 0,1 g BAC/kg amostra e pH 7. Além disto, pode observar-se também uma diferença entre os valores de recuperação de cobre e os de zinco e arsênio de aproximadamente 30% no ensaio 8, para o que a separação foi também seletiva ainda que em menor medida. O ensaio 8 foi executado com 0,1 g BAC/kg amostra, pH 8 e  $5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnSO}_4/\text{L}$  água.

Nos restantes ensaios, os valores de recuperação dos distintos elementos estão muito próximos, chegando nalguns ensaios a ser a recuperação de cobre e a de zinco iguais (ensaios 27 e 30), o que mostra que a separação não foi seletiva para a calcopirite.

#### 5.1.1.2. Influência das condições de flutuação na recuperação e teor em Cu, Zn e As

Numa primeira abordagem, com o objetivo de estudar de uma forma mais clara a influência de cada um dos fatores variados na recuperação e o teor dos elementos analisados, foram construídos gráficos para uma concentração de sulfato de zinco constante, que relacionam as respostas obtidas com a concentração de BAC e o pH. Nestes gráficos são representados os valores experimentais obtidos e as interpolações lineares entre aqueles valores. Um exemplo disto é a Figura 22, em que a variável analisada é a recuperação de cobre. Esta atinge o seu valor máximo (53,9%) quando a concentração de sulfato de zinco é de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água, a de coletor BAC, de 0,1 g BAC/kg amostra e o pH 7, correspondendo o seu valor mínimo (9,5%) a 0,5 g BAC/kg amostra,  $3 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnSO}_4/\text{L}$  água e pH 7.

A recuperação do cobre mostra um comportamento semelhante para todas as concentrações de sulfato de zinco no que diz respeito ao nível de pH mínimo, podendo-se observar nos diferentes gráficos da Figura 22, como, o pH 7, combinado com a mínima concentração de BAC, proporciona os maiores valores de recuperação (40-54%) mas, quando a quantidade de coletor aumenta, a recuperação para esse mesmo pH reduz-se de forma drástica, com valores da ordem de 10%.

No caso do pH 8, para as concentrações de sulfato de zinco mínima e intermédia, a recuperação do cobre aumenta com a concentração de BAC até atingir 20% aproximadamente, enquanto, para uma concentração de sulfato de zinco máxima, o valor de recuperação mais elevado (36,4%) corresponde à mínima quantidade de coletor, diminuindo com o aumento na concentração de BAC.

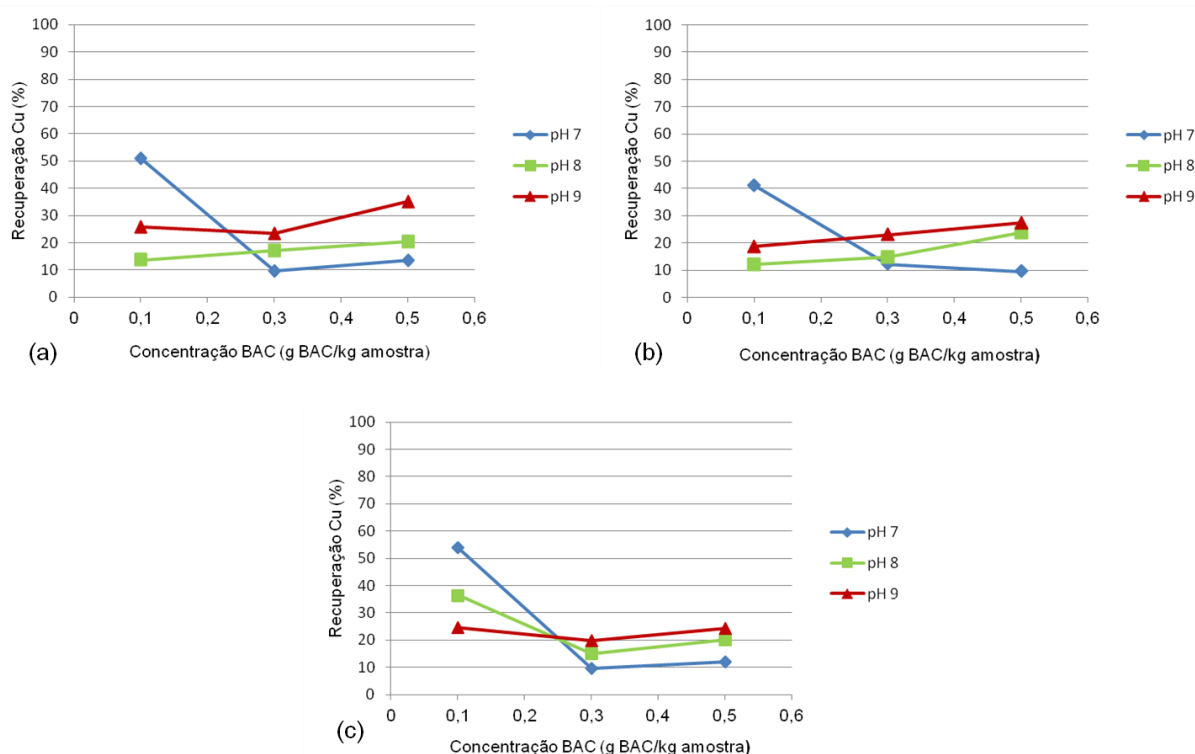


Figura 22. Recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água, (b)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L água e (c)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

Por último, para pH 9 e concentração de sulfato de zinco mínima ou intermédia, a recuperação do cobre tende a aumentar com a concentração de coletor até 30%, aproximadamente, sendo que, quando a concentração de sulfato de zinco é máxima, a recuperação a pH 9 mantém-se praticamente constante (20%) para todas as quantidades de BAC.

No que diz respeito à recuperação do zinco, esta tende a aumentar com a concentração de coletor BAC para todos os níveis de concentração de sulfato de zinco e de pH, correspondendo os seu valores máximos com os do pH 9. Contudo, tal como se poder ver na Figura 23, o aumento na concentração de sulfato de zinco, faz com que os valores de recuperação atingidos diminuam ligeiramente, passando de mais de 30% quando usados 0,5 g BAC/kg amostra, pH 9 e  $1 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água, para próximo de 20% quando usados 0,5 g BAC/kg amostra, pH 9 e  $5 \times 10^{-4}$  mol

ZnSO<sub>4</sub>/L água. Estas tendências são confirmadas pela Figura 24, em que se mostram os gráficos obtidos com um nível de pH constante e que relacionam a recuperação de zinco com as concentrações de BAC e de sulfato de zinco.

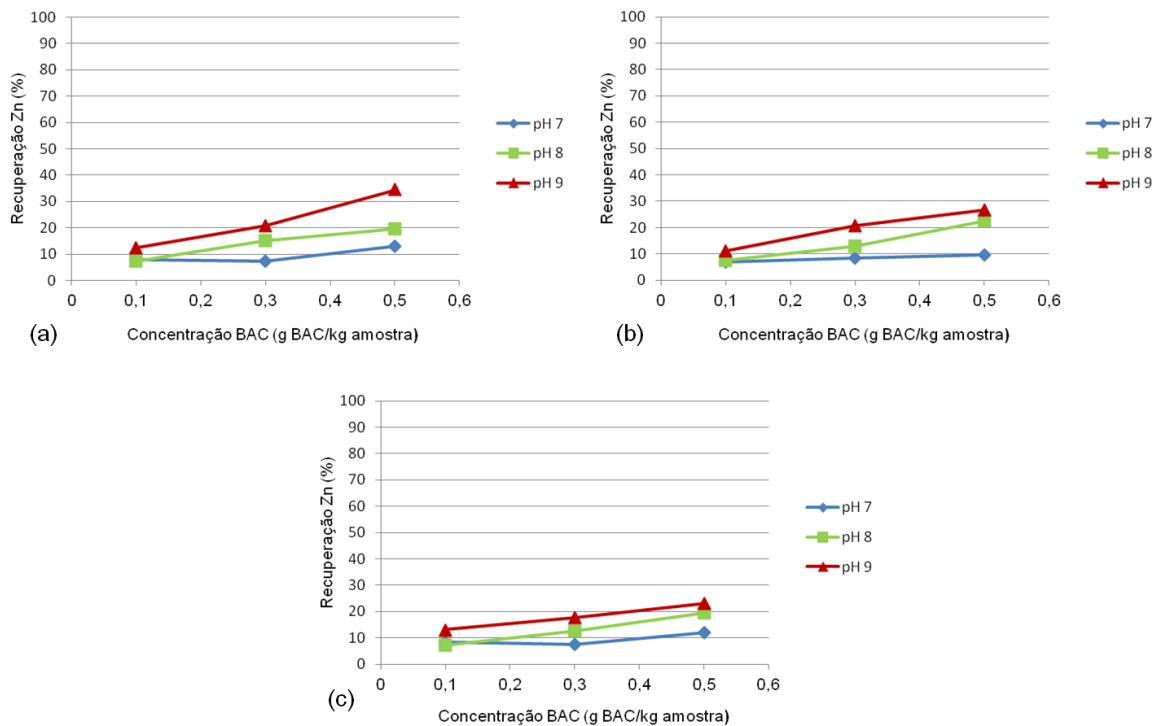


Figura 23. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água, (b)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L água e (c)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

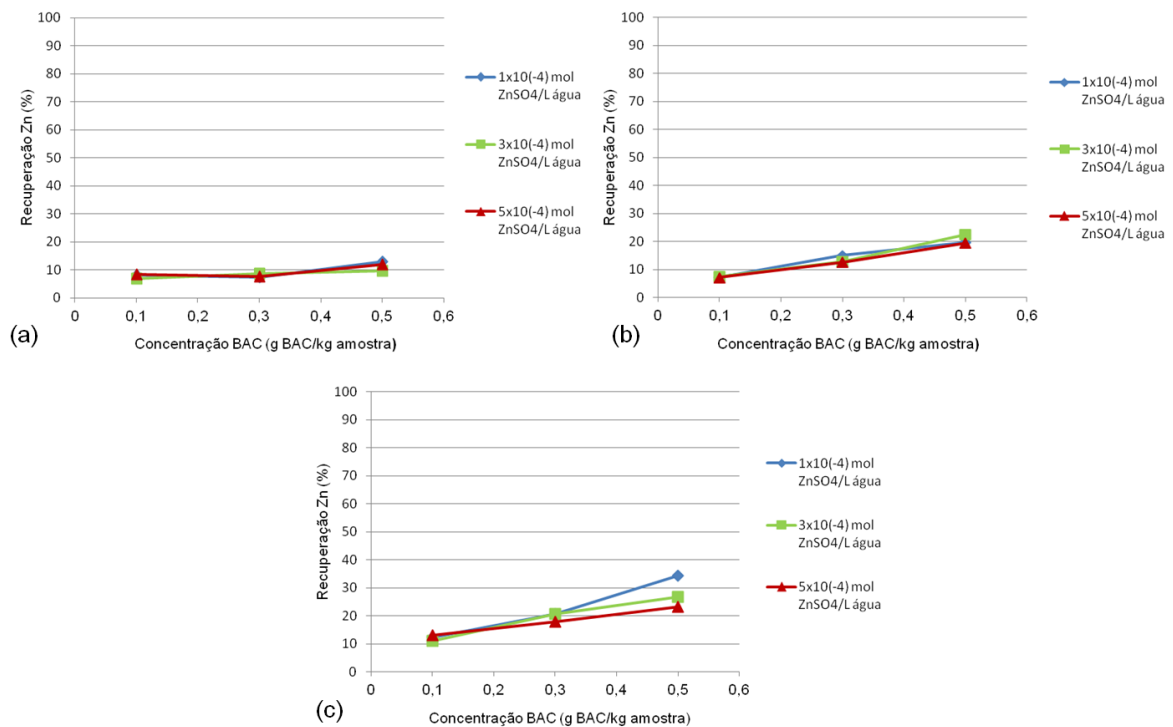


Figura 24. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função das concentrações de BAC e de sulfato de zinco para um nível de pH de (a) 7, (b) 8 e (c) 9.

No caso do arsênio (Figura 25), os valores de recuperação oscilam entre 3% e 17%, coincidindo os valores mais elevados com o pH 9 e a máxima concentração de coletor BAC, ou com a combinação do nível de pH mínimo e a mínima concentração de BAC para  $5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnSO}_4/\text{L}$  água. Porém, enquanto a pH 9, a recuperação aumenta com a quantidade de coletor adicionada, a pH 7, esta reduz-se com o incremento no BAC. O nível de pH 8 mostra um comportamento semelhante ao registado para o pH 9 quando a concentração de sulfato de zinco é mínima ou intermédia (cresce com a concentração de BAC), sendo que, quando a adição de sulfato de zinco é máxima, os valores de recuperação são parecidos com os obtidos a pH 7.

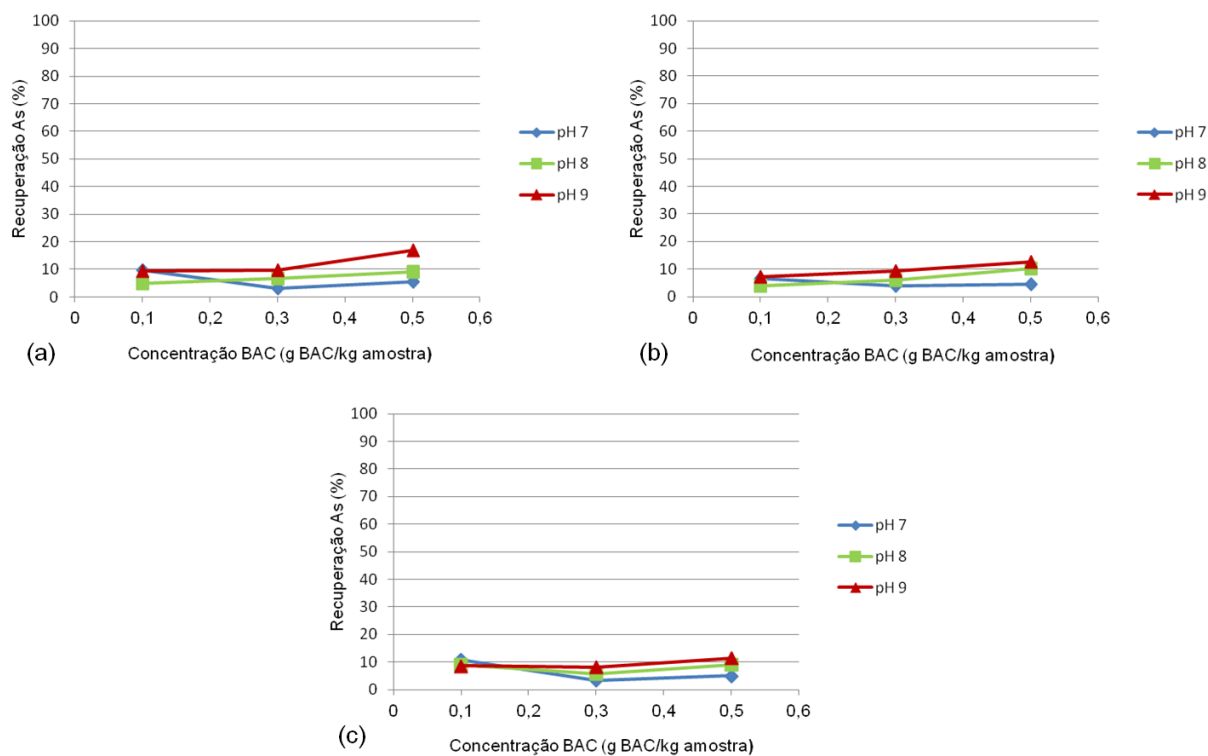


Figura 25. Recuperação de arsênio nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água, (b)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L água e (c)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

Em termos de teor em cobre, existem poucas diferenças entre os resultados obtidos com as distintas combinações, tal como se pode ver na Figura 26, oscilando este teor entre 1,5% e 4%. Os valores mais elevados correspondem ao nível de pH mínimo combinado com a mínima concentração de coletor, enquanto os menores coincidem com a máxima concentração de BAC e pH 9.

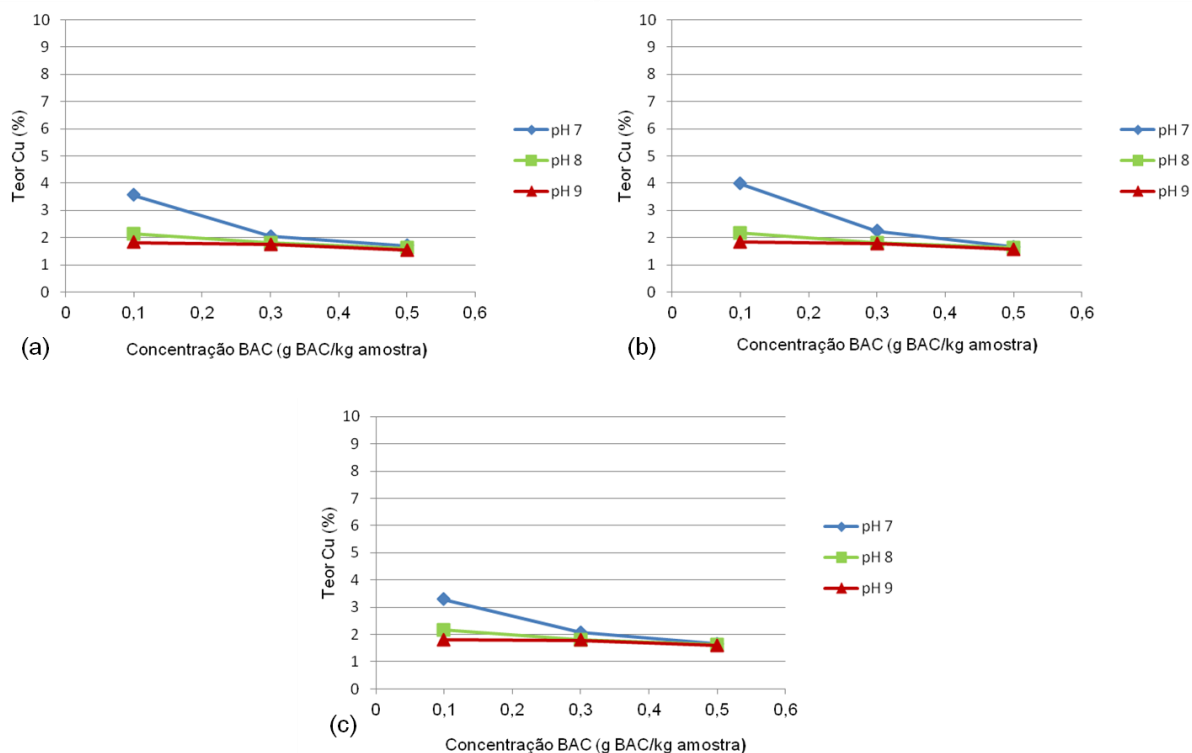


Figura 26. Teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água, (b)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L água e (c)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

Na Figura 27, são apresentados os valores de teor em zinco para um nível de pH constante, que variam entre 0,9% e 3,4%, superando, portanto, nalguns casos o teor de 2,5% deste elemento na alimentação. Nos gráficos mostrados pode ver-se que este teor aumenta com a concentração de coletor BAC e que tem um comportamento semelhante segundo a concentração de sulfato de zinco para os níveis de pH 7 e 9, com a única diferença de que os valores atingidos com a mínima concentração de BAC são superiores para o pH 9. Porém, para o pH 8, pode observar-se uma redução de 2% do teor com a máxima concentração de sulfato de zinco e o mínimo BAC face às concentrações de depressor mínima e intermédia.

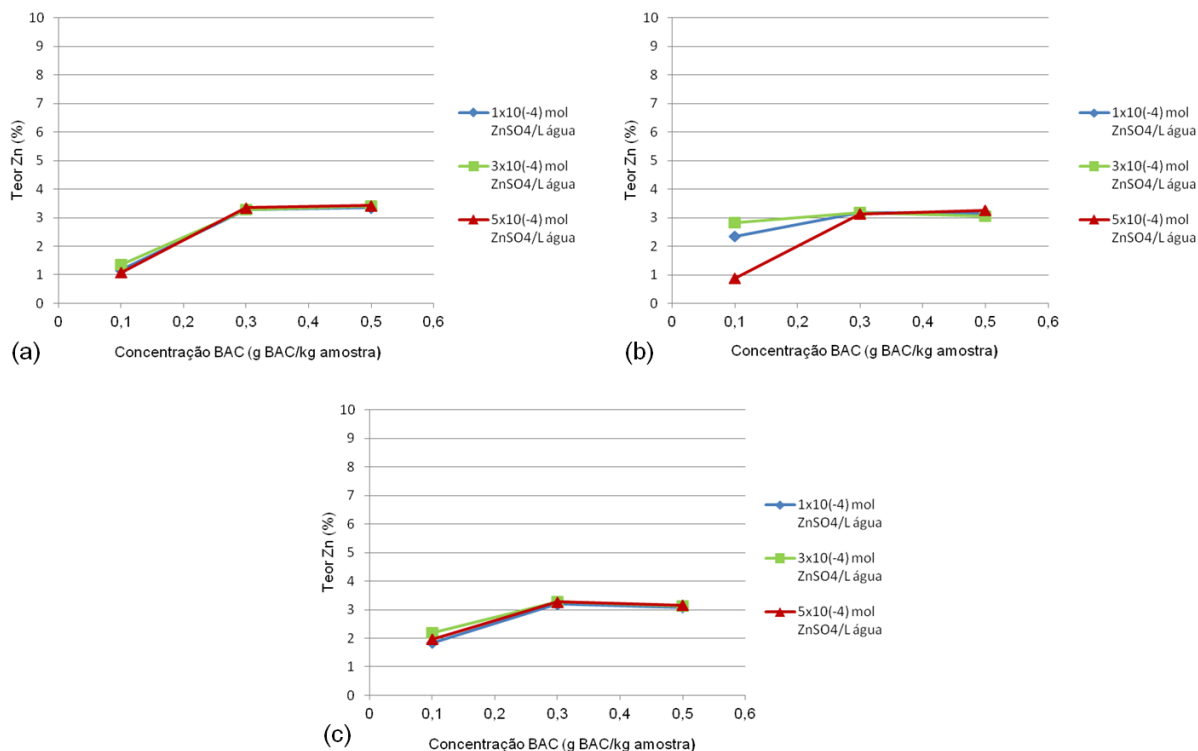


Figura 27. Teor em zinco nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função das concentrações de BAC e de sulfato de zinco para um nível de pH de (a) 7, (b) 8 e (c) 9.

No que diz respeito ao teor em arsénio (Figura 28), este oscila entre 16,6% e 27,5%, num intervalo de valores muito diferente do do cobre e do zinco, que supera, na maior parte dos ensaios, o teor deste elemento na alimentação (22,6%). Um teor em arsénio tão elevado faz sentido uma vez que não foi adicionado nos ensaios realizados nenhum reagente que deprimisse a arsenopirite.

Os valores obtidos para o arsénio são semelhantes para todas as concentrações de sulfato de zinco quando os testes foram realizados a pH 9, enquanto a pH 7 e pH 8, o teor é maior para 0,1 g BAC/kg amostra, diminuindo com o aumento na concentração de sulfato de zinco, mas mantendo-se praticamente constante e igual ao obtido a pH 9 para a concentração de BAC intermédia e máxima.

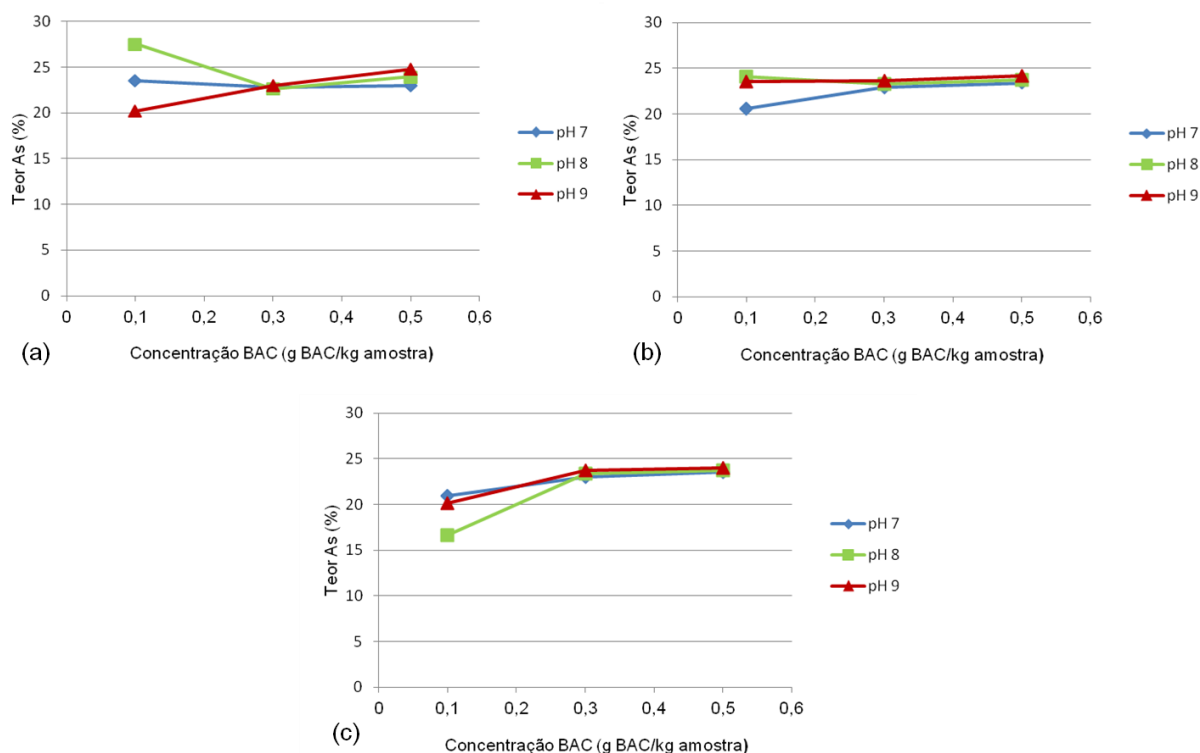


Figura 28. Teor em arsênio nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água, (b)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L água e (c)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

A matriz de coeficientes de Pearson, apresentada na Tabela 15 e calculada com o software *Andad* do IST, confirma as correlações observadas entre as variáveis manipuladas e os resultados obtidos. Assim, verifica-se que um aumento na concentração de coletor BAC faz com que o teor e a recuperação de cobre diminuam, enquanto as do zinco e arsênio aumentam. Por sua vez, um nível de pH mais elevado provoca a redução do teor em cobre e o aumento da recuperação de zinco e arsênio. No que diz respeito à manipulação do sulfato de zinco, uma maior quantidade deste composto gera uma pequena diminuição da recuperação de zinco e do teor em arsênio.

Tabela 15. Coeficientes de correlação de Pearson para os ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

	Variáveis manipuladas			Resultados					
	Coletor BAC	ZnSO <sub>4</sub>	pH	Teor Cu	Recup. Cu	Teor Zn	Recup. Zn	Teor As	Recup. As
Coletor BAC	1,000								
ZnSO <sub>4</sub>	0,000	1,000							
pH	0,000	0,000	1,000						
Teor Cu	-0,609	-0,009	-0,500	1,000					
Recup. Cu	-0,341	0,022	0,036	0,654	1,000				
Teor Zn	0,744	-0,060	0,078	-0,721	-0,787	1,000			
Recup. Zn	0,638	-0,105	0,641	-0,533	0,113	0,392	1,000		
Teor As	0,407	-0,293	0,081	-0,303	-0,395	0,593	0,323	1,000	
Recup. As	0,195	-0,049	0,572	-0,063	0,676	-0,254	0,778	-0,051	1,000

Além disto, é de notar que a correlação positiva mais relevante é a existente entre a recuperação de zinco e a de arsênio (0,778), enquanto a correlação negativa mais elevada (-0,787) é a que tem lugar entre o teor em zinco e a recuperação de cobre. Pode observar-se também que a recuperação de cobre e o teor neste elemento estão positivamente correlacionados (0,654).



Com o intuito de completar o estudo da influência das condições de flutuação nos resultados obtidos e obter um modelo que descrevesse as respostas recuperação de cobre e teor em cobre, foi utilizado o software Design Expert 10.0.3.1<sup>®</sup> da *Stat-Ease Inc.* A escolha destas duas respostas face às restantes deveu-se à sua relevância no contexto do presente trabalho.

Tendo em conta que o estudo dos resultados feito anteriormente indica que as respostas não são lineares, o modelo quadrático foi selecionado como o mais adequado para a realização desta análise. O modelo obtido foi ajustado usando a análise de variância (ANOVA).

*Análise de variância: recuperação de cobre*

O resultado da ANOVA relativa à recuperação de cobre é apresentado na Tabela 16. Nela, incluem-se a soma de quadrados, que pode ser entendida como a quantidade de informação que é atribuída a cada fator, sendo que os valores mais elevados corresponderão aos maiores efeitos; os graus de liberdade associados à soma dos quadrados; a média dos quadrados, que é o quociente entre a soma dos quadrados e os graus de liberdade; F, que se obtém ao dividir a média dos quadrados de cada fator pela média dos quadrados dos erros e cujo valor permite realizar testes de nulidade dos parâmetros; e o valor de probabilidade p, que permite uma avaliação imediata da rejeição ou não da hipótese nula. Esta rejeição terá lugar quando o valor de probabilidade p seja inferior ao nível de significância estabelecido, que neste caso é 0,05.

Tabela 16. ANOVA para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

Fonte	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de quadrados	F	Valor p Prob>F
Modelo	3817,06	13	293,62	36,50	< 0.0001
A - Coletor BAC	46,14	1	46,14	5,73	0,0277
B - pH	198,26	1	198,26	24,64	0,0001
AB	1381,59	1	1381,59	171,72	< 0.0001
AC	133,63	1	133,63	16,61	0,0007
A <sup>2</sup>	91,26	1	91,26	11,34	0,0034
C <sup>2</sup>	68,73	1	68,73	8,54	0,0091
A <sup>2</sup> B	244,71	1	244,71	30,42	< 0.0001
A <sup>2</sup> C	124,55	1	124,55	15,48	0,0010
AB <sup>2</sup>	267,32	1	267,32	33,23	< 0.0001
AC <sup>2</sup>	91,68	1	91,68	11,40	0,0034
A <sup>2</sup> B <sup>2</sup>	194,42	1	194,42	24,16	0,0001
AB <sup>2</sup> C	42,37	1	42,37	5,27	0,0340
A <sup>2</sup> B <sup>2</sup> C	126,82	1	126,82	15,76	0,0009
Residual	144,82	18	8,05	-	-
<i>Lack of fit</i>	131,48	13	10,11	3,79	0,0751
<i>Erro Experimental</i>	13,34	5	2,67	-	-
Total	3961,88	31	-	-	-

A ANOVA mostrada na Tabela 16 é o resultado de um processo de seleção através do que se escolhem só aqueles fatores e as interações entre eles considerados como significativos para o

modelo, integrando-se as restantes variáveis e interações no *lack of fit* dos resíduos. Assim, tendo em conta o valor de probabilidade p, para a resposta recuperação de cobre serão significativas as variáveis A (concentração de coletor BAC), B (pH), A<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> (quadrado da concentração de sulfato de zinco) e as interações AB, AC, A<sup>2</sup>B, A<sup>2</sup>C, AB<sup>2</sup>, AC<sup>2</sup>, A<sup>2</sup>B<sup>2</sup>, AB<sup>2</sup>C e A<sup>2</sup>B<sup>2</sup>C. É de notar que as variáveis não significativas não foram apresentadas por serem muitas e aportarem pouco informação.

O modelo obtido apresenta um valor F de 36,50, o que indica que o modelo é significativo e que apenas há uma probabilidade de 0,01% de que um valor F desta magnitude se deva a ruído. Por outro lado, o *lack of fit*, que testa quão adequada é a descrição da superfície de resposta feita pelo modelo e que se pode calcular só quando são incluídas repetições no plano fatorial, tem um valor F de 3,79, pelo que não é significativo relativamente ao erro experimental.

A equação do modelo em termos de níveis codificados para a resposta recuperação de cobre é a apresentada na equação 9, onde os níveis mais elevados dos fatores foram codificados com +1 e os níveis inferiores como -1. Desta forma, o impacte relativo de cada um dos fatores na recuperação de cobre pode ser identificado comparando os coeficientes.

$$\begin{aligned} \text{Recup. Cu} = & 14,34 + 3,58A + 5,75B + 10,73AB - 5,78AC + 4,74A^2 + 3,04C^2 \\ & - 7,82A^2B + 5,58A^2C - 8,18AB^2 - 4,79AC^2 + 6,97A^2B^2 \\ & + 3,99AB^2C - 6,90A^2B^2C \end{aligned} \quad (9)$$

A equação que modela a recuperação de cobre é uma equação complexa, estando esta resposta condicionada por múltiplas variáveis. Os coeficientes mostram que a recuperação de cobre está principalmente influenciada pela interação do coletor BAC e o pH, seguida pela interação destas variáveis com o sulfato de zinco, sendo que a concentração de coletor BAC por si própria é um fator pouco relevante. Isto indica que o BAC é coletor da calcopirite mas que a sua eficiência depende muito das condições de flutuação.

Para uma melhor compreensão da equação, na Figura 29 são apresentadas as superfícies do modelo para a recuperação de cobre segundo as variáveis concentração de coletor BAC e pH para as três concentrações de sulfato de zinco usadas. Nelas verifica-se que os maiores valores de recuperação de cobre correspondem à combinação de 0,1 g BAC/kg amostra e pH 7 e que o aumento da concentração de BAC mantendo o pH em 7 diminui a recuperação de cobre. Esta recuperação também diminui quando o pH aumenta e a concentração de coletor é 0,1 g BAC/kg amostra. Por sua vez, para valores de concentração de coletor BAC superiores a 0,1 g/kg amostra, a recuperação de cobre aumenta com o valor do pH. Isto tem lugar para todas as concentrações de sulfato de zinco.

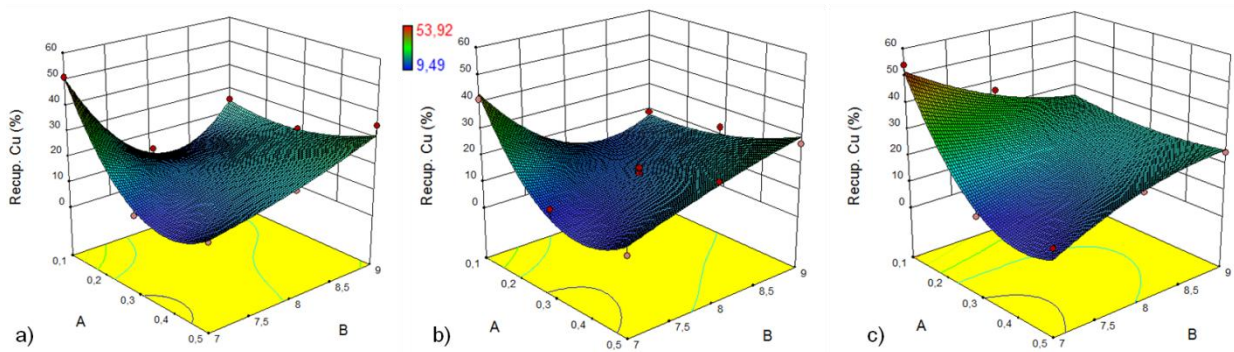


Figura 29. Superfícies do modelo para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira segundo as variáveis concentração de coletor BAC e pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água, (b)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L água e (c)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

Este modelo é válido uma vez que se verifica que os resíduos são independentes e normalmente distribuídos, com média nula e variância constante, o que se pode concluir da observação dos gráficos que mostram a distribuição normal dos resíduos (Figura 30), os resíduos representados em função dos valores estimados (Figura 31) e os resíduos segundo a ordem de experiências (Figura 32).

Design-Expert® Software  
Recup. Cu

Color points by value of  
Recup. Cu:

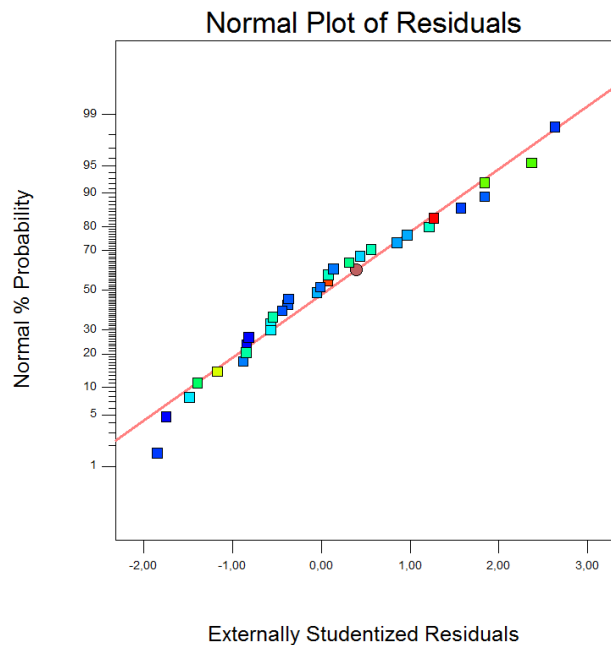


Figura 30. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

Design-Expert® Software  
Recup. Cu

Color points by value of  
Recup. Cu:  
53,92  
9,49

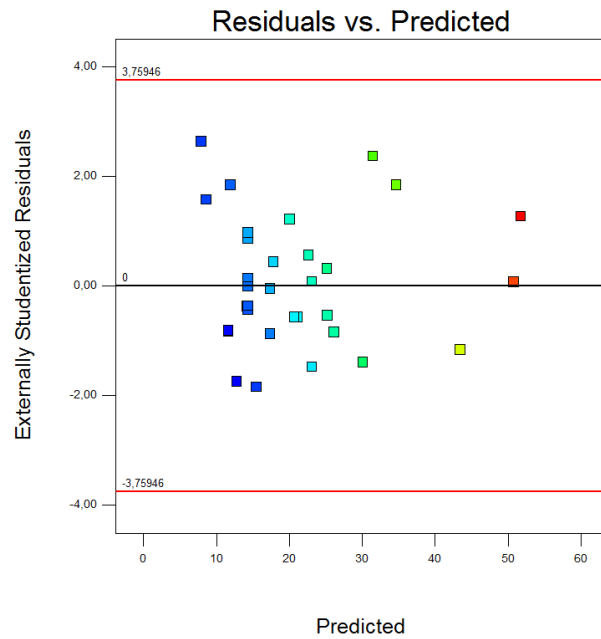


Figura 31. Valores estimados em função dos resíduos para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

Design-Expert® Software  
Recup. Cu

Color points by value of  
Recup. Cu:  
53,92  
9,49

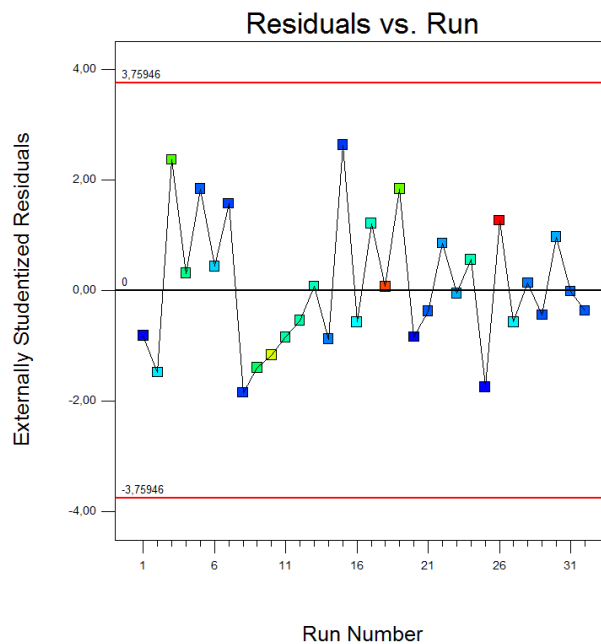


Figura 32. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

#### Análise de variância: teor em cobre

A ANOVA para o teor em cobre que inclui só aqueles fatores e as interações entre eles considerados como significativos para o modelo, é apresentada na Tabela 17 (as variáveis não significativas não foram apresentadas por serem muitas e aportarem pouca informação). Neste caso, tendo em conta o

valor de probabilidade p, serão significativas as variáveis A (concentração de coletor BAC), B (pH), A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>, e as interações AB, A<sup>2</sup>B e AB<sup>2</sup>.

Tabela 17. ANOVA para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira

Fonte	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de quadrados	F	Valor p Prob>F
Modelo	9,66	7	1,38	100,93	< 0.0001
A-Coletor BAC	0,43	1	0,43	31,21	< 0.0001
B - pH	0,18	1	0,18	13,19	0,0013
AB	2,12	1	2,12	154,85	< 0.0001
A <sup>2</sup>	0,18	1	0,18	13,37	0,0012
B <sup>2</sup>	0,34	1	0,34	24,78	< 0.0001
A <sup>2</sup> B	0,36	1	0,36	26,04	< 0.0001
AB <sup>2</sup>	0,31	1	0,31	22,94	< 0.0001
Residual	0,33	24	0,014	-	-
<i>Lack of fit</i>	0,31	19	0,016	4,40	0,0541
<i>Erro Experimental</i>	0,019	5	3,707x10 <sup>-3</sup>	-	-
Total	9,99	31	-	-	-

O modelo obtido apresenta um valor F de 100,93, o que indica que o modelo é significativo e que apenas há uma probabilidade de 0,01% de que um valor F desta magnitude se deva a ruído. No que diz respeito ao *lack of fit*, este tem um valor F de 4,40, pelo que não é significativo relativamente ao erro experimental.

A equação do modelo em termos de níveis codificados para a resposta teor em cobre é a apresentada na equação 10, onde os níveis mais elevados dos fatores foram codificados com +1 e os níveis inferiores como -1. Desta forma, o impacte relativo de cada um dos fatores no teor em cobre pode ser identificado comparando os coeficientes.

$$\begin{aligned} \text{Teor Cu} = & 1,78 - 0,27A - 0,17B + 0,42AB + 0,16A^2 + 0,21B^2 - 0,30A^2B \\ & - 0,28AB^2 \end{aligned} \quad (10)$$

A equação do modelo para a resposta teor em cobre é menos complexa que a obtida para a recuperação de cobre. Os coeficientes mostram que esta resposta está influenciada principalmente pela interação entre o coletor BAC e o pH seguida pela concentração de coletor BAC por si própria.

Na Figura 33, é apresentada a superfície do modelo para o teor em cobre segundo as variáveis concentração de coletor BAC e pH para uma concentração de sulfato de zinco de 3x10<sup>-4</sup> mol/L à água (a superfície do modelo não depende da concentração deste reagente, isto é, é igual para as três concentrações de sulfato de zinco usadas). Nela, verifica-se que os maiores valores de teor em cobre correspondem à combinação de 0,1 g BAC/kg amostra e pH 7 e que, o aumento na concentração de coletor BAC reduz o teor em cobre. Este teor também diminui com valores de pH superiores a 7. Esta

diminuição no valor do teor deve-se a que, para valores de concentração de BAC superiores a 0,1 g/kg amostra e valores de pH superiores a 7, não só se incrementa a recuperação de cobre, mas também a de zinco e a de arsênio, pelo que o teor em cobre reduz-se.

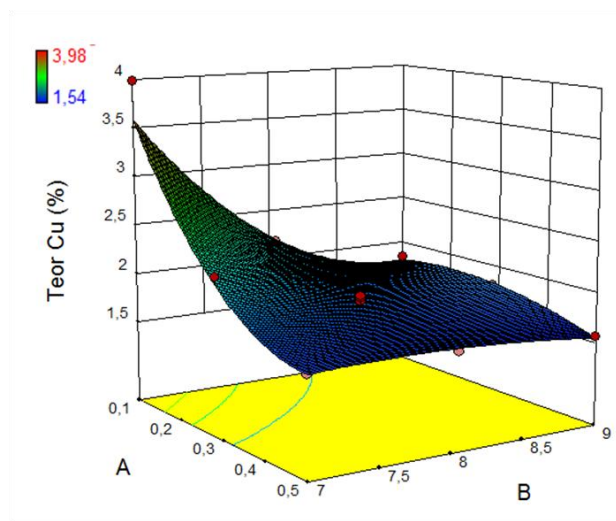


Figura 33. Superfície do modelo para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira segundo as variáveis concentração de coletor BAC e pH para uma concentração de sulfato de zinco de  $3 \times 10^{-4}$  mol/L água.

Considera-se que o modelo é válido ao se verificar que os resíduos são independentes e normalmente distribuídos, com média nula e variância constante, o que se pode concluir da observação dos gráficos da Figura 34, Figura 35 e Figura 36.

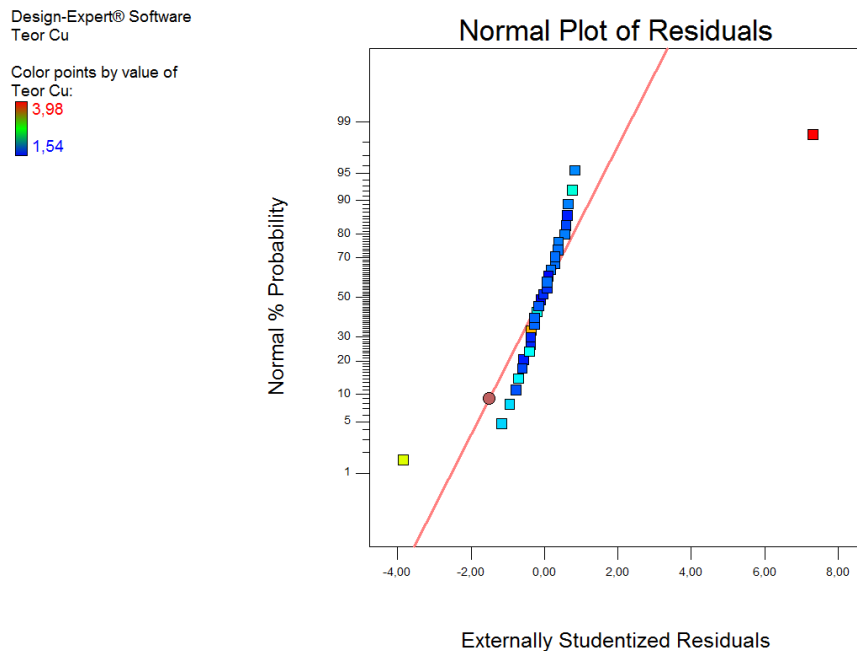


Figura 34. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

Design-Expert® Software  
Teor Cu

Color points by value of  
Teor Cu:  
3,98  
1,54

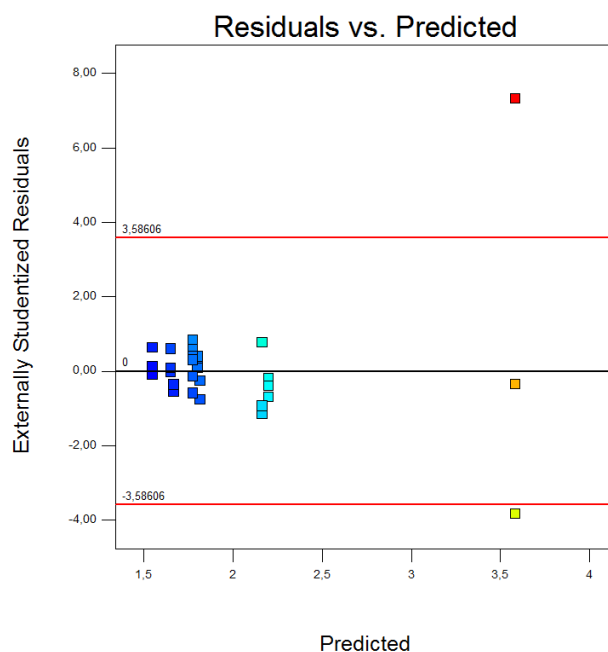


Figura 35. Valores estimados em função dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

Design-Expert® Software  
Teor Cu

Color points by value of  
Teor Cu:  
3,98  
1,54

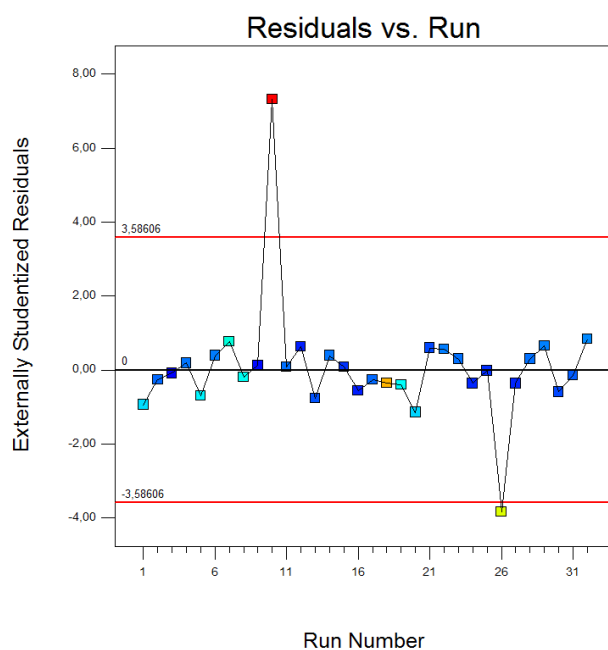


Figura 36. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério da Panasqueira.

### 5.1.2. Ensaios realizados com os reagentes convencionais

O teor e a recuperação de cobre, zinco e arsênio no produto fluído dos três ensaios realizados usando os reagentes atualmente adicionados na lavaria da mina da Panasqueira, são apresentados

na Tabela 18. Nela, pode observar-se que o teor em cobre supera apenas ligeiramente a percentagem deste elemento na alimentação (0,7%), sendo o teor em zinco e arsénio no produto fluado superior ao do cobre em todos os casos e igual ao teor nestes elementos na alimentação (2,5% de Zn e 22,6% de As). Estes valores de teor foram determinados através de uma análise por fluorescência de raios X dos produtos de cada ensaio, levada a cabo pela EPDM – Empresa de Perfuração e Desenvolvimento Mineiro, S.A.

Tabela 18. Teor e recuperação de cobre, zinco e arsénio no produto fluado dos ensaios realizados com os reagentes convencionais.

Ensaio	Cobre		Zinco		Arsénio	
	Teor (%)	Recuperação (%)	Teor (%)	Recuperação (%)	Teor (%)	Recuperação (%)
Alimentação	0,72	-	2,52	-	22,57	-
Ensaio 1	1,8	49,78	2,82	39,85	20,49	18,83
Ensaio 2	1,59	47,66	2,74	40,94	21,36	20,38
Ensaio 3	2,03	61,29	2,71	40,71	20,49	20,46
<i>Média</i>	<i>1,81</i>	<i>52,91</i>	<i>2,76</i>	<i>40,50</i>	<i>20,78</i>	<i>19,89</i>
<i>Desvio Padrão</i>	<i>0,18</i>	<i>5,99</i>	<i>0,05</i>	<i>0,47</i>	<i>0,41</i>	<i>0,75</i>

No que diz respeito à recuperação, calculada segundo a equação 8, os valores obtidos para o cobre são superiores aos do zinco e arsénio, ainda que a diferença máxima entre a recuperação do cobre e a do zinco seja só de 20%. Esta proximidade nos resultados (Figura 37) combinada com o facto de o teor em zinco e arsénio se manter igual ao da alimentação, indica que os reagentes adicionados não cumpriram a sua função e, portanto, a separação não foi tão seletiva como era suposto. É de notar também que as condições nas que se realizaram os ensaios não foram as mesmas que as da lavaria da mina da Panasqueira, embora as concentrações dos reagentes utilizadas sejam as da lavaria industrial.

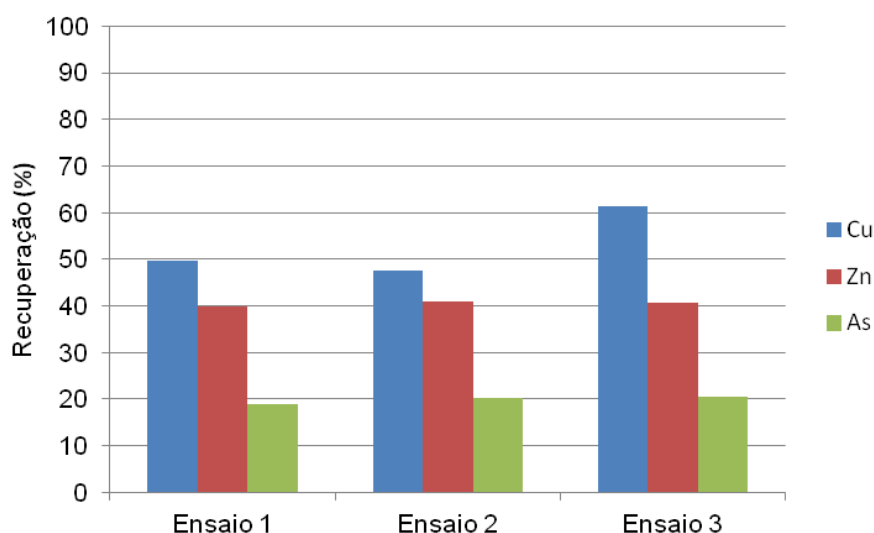


Figura 37. Comparação dos valores de recuperação de cobre, zinco e arsénio para os ensaios realizados com os reagentes convencionais.



Na Figura 38 mostram-se as curvas recuperação/teor em cobre, zinco e arsénio relativas aos ensaios realizados com os reagentes convencionais e aos ensaios 1, 4 e 7 do plano de experiências executado com o coletor BAC. Estes ensaios com o coletor BAC correspondem aos testes nos que a recuperação de cobre foi máxima.

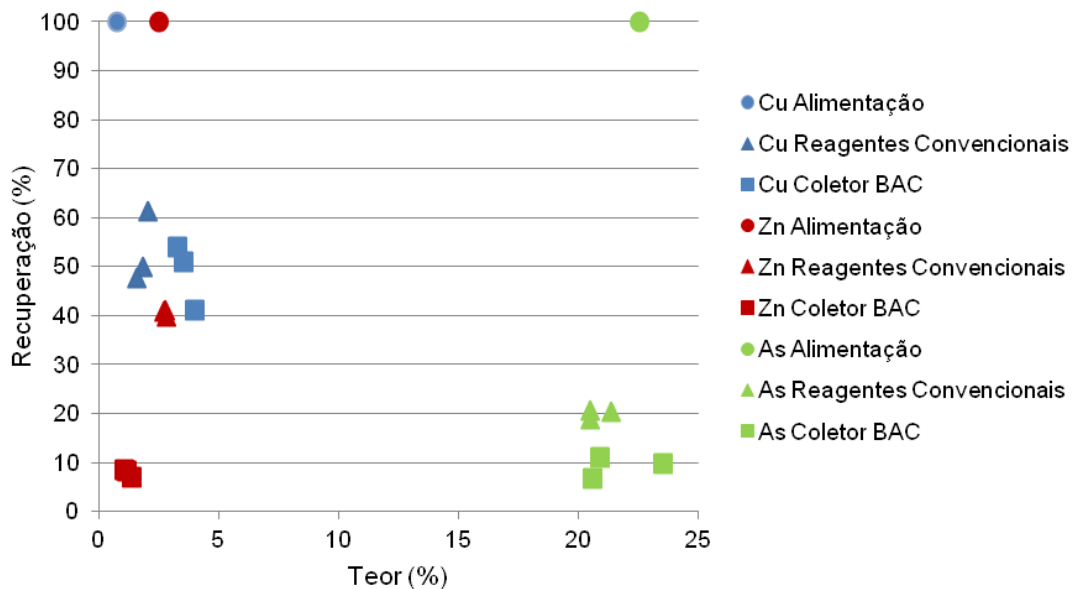


Figura 38. Curvas recuperação/teor em cobre, zinco e arsénio relativas aos ensaios realizados com os reagentes convencionais e os ensaios realizados com o coletor BAC.

Verifica-se que os valores de recuperação de cobre obtidos nos ensaios com os reagentes convencionais são da mesma ordem de grandeza que os proporcionados pelo coletor BAC, enquanto os valores de recuperação de zinco e arsénio superam, de forma notável no caso do zinco, os proporcionados pelo novo coletor. Isto indica que nos ensaios com o coletor BAC estes minerais foram deprimidos de forma mais adequada.

O teor em cobre obtido nos ensaios com o coletor BAC foi maior que o conseguido com os reagentes convencionais, enquanto o teor em zinco nestes ensaios superou o teor dos testes com o coletor BAC, o que é devido ao facto de a recuperação de zinco no produto fluado ser mais elevada nos ensaios com os reagentes convencionais.

## 5.2. Minério da mina de Neves – Corvo

Para o conjunto de ensaios realizado com o minério da mina de Neves - Corvo, o desempenho do coletor BAC na flutuação da calcopirite foi avaliado a partir dos valores de teor e recuperação do cobre (Cu), do zinco (Zn) e do ferro (Fe) no produto fluado. A escolha destas respostas foi motivada pelo facto de o cobre ser o elemento a concentrar, o zinco ser um elemento de especial interesse na separação (na mina de Neves-Corvo aproveita-se o zinco rejeitado na flutuação do cobre quando o seu teor é o suficientemente elevado) e o ferro ser um dos constituintes da pirite, o mineral com maior representação na alimentação (63%).

Devido à existência de mais de um mineral de cobre na amostra utilizada, não se podem correlacionar diretamente a recuperação de cobre com a recuperação de calcopirite. Contudo, ao ser a calcopirite o mineral de cobre predominante, no que diz respeito ao cálculo dos parâmetros cinéticos, considerou-se que o cobre presente no flutuado correspondia à calcopirite. Este raciocínio foi também aplicado ao ferro e à pirite. No caso do zinco, ao ser a esfalerite o único mineral portador deste elemento, a recuperação de zinco pode ser lida diretamente como recuperação de esfalerite.

O teor nestes elementos foi determinado através da análise por fluorescência de raios X dos produtos de cada ensaio, realizada pela EPDM – Empresa de Perfuração e Desenvolvimento Mineiro, S.A.. No que diz respeito à recuperação, esta foi calculada segundo a equação 8 relativa a 7,5 minutos de flutuação.

Os resultados obtidos após o plano de experiências são os mostrados na Tabela 19. Neles verifica-se que, para todos os ensaios, o teor em cobre do produto flutuado supera a percentagem deste elemento presente na alimentação (2,1%), atingindo-se um teor em cobre máximo de 9,9% ao combinar 0,1 g BAC/kg de amostra com um pH de 7 e  $1 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água. No que diz respeito ao teor em zinco, este é inferior ao de cobre embora os valores de teor conseguidos superem ligeiramente a percentagem deste elemento na alimentação (0,6%). Por sua vez, o teor em ferro não chega a atingir o teor da alimentação (36,1%), mas supera de forma notável os valores de teor em cobre e zinco.

Tabela 19. Teor e recuperação de cobre, zinco e ferro no produto flutuado obtidos nos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo

Ensaio	Variáveis manipuladas			Resultados					
	BAC (g/kg amostra)	$ZnSO_4$ ( $\times 10^{-4}$ mol/L água)	pH	Cobre		Zinco		Ferro	
				Teor (%)	Recuperação (%)	Teor (%)	Recuperação (%)	Teor (%)	Recuperação (%)
1	0,1	1	7	7,88	56,28	1,26	19,66	34,62	17,17
2	0,1	1	9	6,73	56,04	1,22	22,57	34,32	19,96
3	0,1	5	7	4,76	46,51	0,95	23,26	34,59	21,67
4	0,1	5	9	6,40	50,44	1,19	20,67	34,09	19,06
5	0,5	1	7	2,58	14,88	0,99	14,45	34,12	12,59
6	0,5	1	9	2,56	20,23	1,23	21,67	32,93	18,44
7	0,5	5	7	2,61	22,12	1,08	21,53	33,70	19,29
8	0,5	5	9	2,45	13,92	1,12	14,98	33,09	12,72
9	0,1	1	7	6,95	42,29	1,05	15,09	34,36	13,53
10	0,1	1	7	9,91	47,31	1,22	12,87	34,78	11,32

Em termos de recuperação de cobre, a percentagem máxima conseguida foi de 56,3% para 0,1 g BAC/kg amostra,  $1 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água e pH 7, sendo que, o valor mínimo (13,9%) corresponde à combinação de todos os fatores no nível mais elevado (0,5 g BAC/kg amostra, pH 9 e  $5 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água). No caso do zinco, a recuperação média é de 18,7%, enquanto para o ferro, o valor médio é de 16,6%. Pode observar-se também que nalguns dos ensaios as recuperações dos três elementos são praticamente iguais.

### 5.2.1. Análise cinética

A recolha do produto flutuado nos ensaios do plano de experiências nos minutos 0,5, 1,5, 3,5 e 7,5 de flutuação, proporcionou quatro valores experimentais de recuperação para a calcopirite, a esfalerite e a pirite, que permitiram realizar uma análise cinética do processo de flutuação. Na Figura 39 são representadas as curvas da função de recuperação da calcopirite, da esfalerite e da pirite, ajustadas a partir dos valores experimentais, para um ensaio realizado com a mínima concentração de coletor (ensaio 1) e outro levado a cabo com a máxima concentração de BAC (ensaio 5), ambos com pH 7 e  $1 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água. Os parâmetros da equação cinética de primeira ordem ajustada (equação 2) para todos os ensaios são apresentados na Tabela 20 e as restantes curvas obtidas para cada um dos ensaios mostram-se no anexo III.

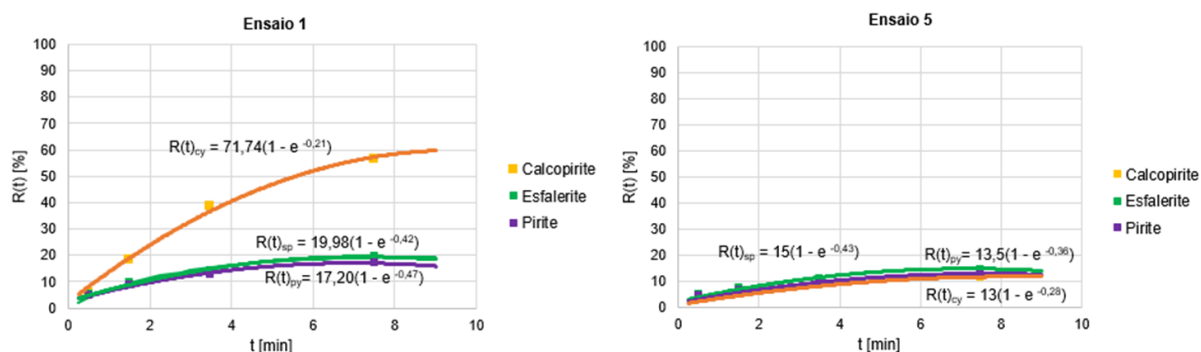


Figura 39. Curvas da função de recuperação da calcopirite, a esfalerite e a pirite para os ensaios 1 e 5.

Tabela 20. Parâmetros cinéticos obtidos nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo.

Ensaio	BAC (g/kg amostra)	ZnSO <sub>4</sub> ( $\times 10^{-4}$ mol/L água)	pH	R <sub>lim</sub> Calcopirite (%)	k Calcopirite (min <sup>-1</sup> )	R <sub>lim</sub> Esfalerite (%)	k Esfalerite (min <sup>-1</sup> )	R <sub>lim</sub> Pirite (%)	k Pirite (min <sup>-1</sup> )
1	0,1	1	7	71,74	0,21	19,98	0,42	17,20	0,47
2	0,1	1	9	80,27	0,16	25,50	0,28	23,50	0,25
3	0,1	5	7	93,21	0,09	25,95	0,28	24,21	0,28
4	0,1	5	9	57,50	0,28	23,00	0,39	21,50	0,40
5	0,5	1	7	13,00	0,28	15,00	0,43	13,50	0,36
6	0,5	1	9	22,00	0,38	23,00	0,38	20,00	0,45
7	0,5	5	7	25,00	0,35	23,00	0,40	22,00	0,36
8	0,5	5	9	15,30	0,45	17,00	0,35	14,50	0,35
9	0,1	1	7	100,00	0,07	21,00	0,18	19,00	0,18
10	0,1	1	7	76,41	0,13	16,30	0,23	15,00	0,21

Pode observar-se uma clara diferença entre os parâmetros cinéticos dos ensaios realizados com a mínima concentração de coletor BAC e os que usaram a máxima concentração deste reagente. No primeiro caso, ainda que os valores da constante cinética  $k$  para a calcopirite sejam inferiores aos da esfalerite e aos da pirite, o que implica que a calcopirite flutua mais lentamente que os demais minerais, as percentagens de recuperação limite para a calcopirite superam substancialmente as dos restantes minerais. Isto faz com que as curvas resultantes mostrem uma evolução do processo de flutuação diferente para a calcopirite quando comparada com o resto de minerais, tal como se pode ver na Figura 39 para o ensaio 1, o que indica que o processo de flutuação é seletivo para a calcopirite.

Por sua vez, adicionando a máxima concentração de coletor BAC, os valores de recuperação limite da calcopirite, da esfalerite e da pirite são praticamente iguais o que, combinado com o facto de que as constantes cinéticas também o sejam, leva a que a calcopirite apresente um modelo cinético muito semelhante ao da esfalerite e ao da pirite (Figura 39, ensaio 5) o que faz com que não haja seletividade para a calcopirite no processo de flutuação. Esta tendência verifica-se para o resto de ensaios, tal como se pode ver no anexo III.

### 5.2.2. Influência das condições de flutuação na recuperação e teor em Cu, Zn e Fe

Uma vez avaliada a seletividade para a calcopirite da separação através da análise cinética, os valores de teor e recuperação de cobre, zinco e ferro foram analisados para determinar a influência das condições de flutuação sobre os resultados obtidos. Numa primeira abordagem, foram construídos gráficos que relacionam as respostas obtidas com a concentração de BAC e o pH, mantendo-se constante a concentração de sulfato de zinco. Na Figura 40, é apresentado o primeiro deles, correspondente à recuperação de cobre. Assim, pode verificar-se a existência de uma diferença de aproximadamente 30% entre os valores de recuperação de cobre proporcionados pela mínima concentração de BAC, responsável por uma recuperação média de 49,8%, e os conseguidos para a máxima concentração do coletor de nanocelulose, de recuperação média 17,8%. Da mesma forma, para uma concentração de sulfato de zinco de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água, os valores de recuperação mais elevados correspondem ao pH 9, o que se mantém para  $5 \times 10^{-4}$  mol ZnSO<sub>4</sub>/L água e 0,1 g BAC/kg amostra, mas quando nestas condições a concentração de coletor aumenta, a recuperação de cobre é maior para o pH 7.

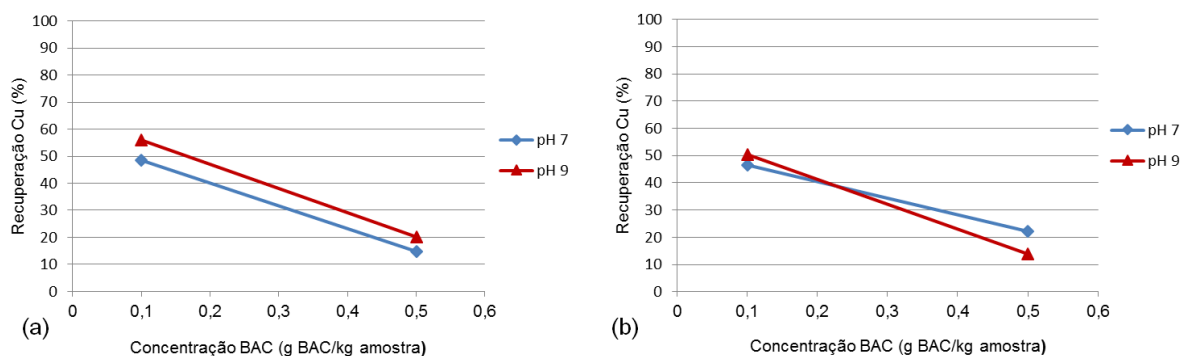


Figura 40. Recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água e (b)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

No que diz respeito à recuperação de zinco e ferro, o seu comportamento em função da concentração de BAC e do pH é muito semelhante (Figura 41 e Figura 42), sendo que, em ambos os casos, para uma concentração de sulfato de zinco mínima, a recuperação máxima é atingida a pH 9 (20%), não variando o resultado obtido com o aumento da concentração de BAC. Da mesma forma, quando a concentração de sulfato de zinco é máxima, o valor mais elevado de recuperação corresponde ao pH

7 (20%) e não varia com a concentração de coletor, enquanto a pH 9, pode apreciar-se uma ligeira diminuição da recuperação ao adicionar 0,5 g BAC/kg amostra.

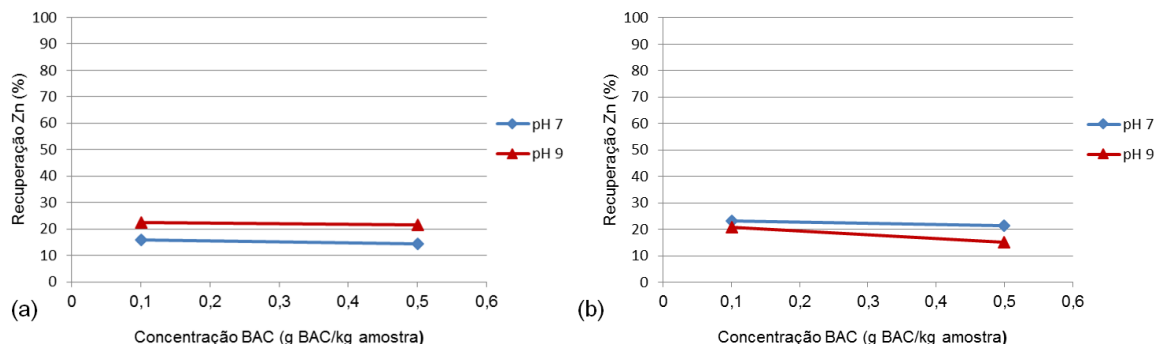


Figura 41. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água e (b)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

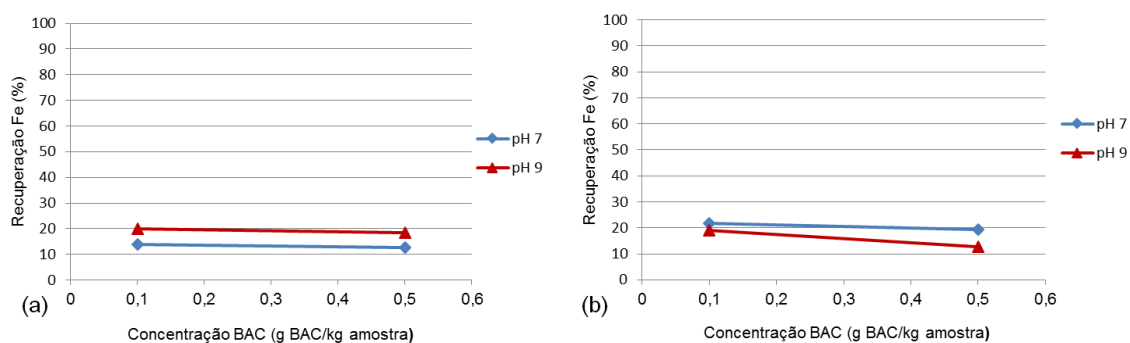


Figura 42. Recuperação de ferro nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água e (b)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

Com o intuito de avaliar o efeito do sulfato de zinco como depressor do zinco, a recuperação de zinco foi representada em função das concentrações de BAC e de sulfato de zinco para um nível de pH constante (Figura 43), verificando-se que o aumento na concentração de sulfato de zinco por si só não diminui a recuperação de zinco, senão que esta depende também do nível de pH e da concentração de BAC, conseguindo-se os mesmos valores de recuperação quando combinados o pH 7 e a mínima concentração de sulfato de zinco que quando mantido o pH em 9 e adicionada a máxima quantidade de sulfato de zinco e de coletor BAC.

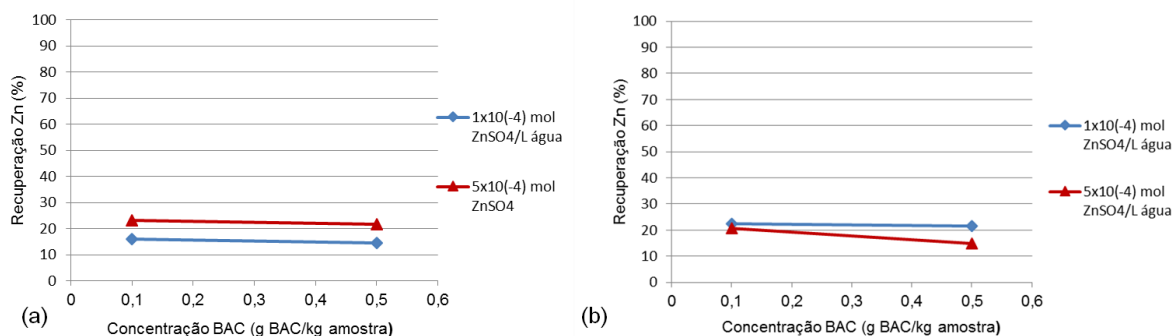


Figura 43. Recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função das concentrações de BAC e de sulfato de zinco para um nível de pH de (a) 7, (b) 8 e (c) 9.

Na Figura 44, são apresentados os gráficos correspondentes ao teor em cobre. Neles pode observar-se que o aumento da concentração de coletor BAC provoca uma diminuição nos valores de teor para todas as concentrações de sulfato de zinco e todos os níveis de pH, devido à substancial redução da recuperação de cobre e à manutenção da recuperação de zinco e ferro nessas condições. O teor em cobre obtido com a mínima concentração de BAC é máximo quando esta é combinada com o pH 7 e a mínima concentração de sulfato de zinco. É de notar também, que quando a concentração de sulfato de zinco aumenta, os valores de teor para pH 7 e 0,1 g BAC/kg amostra reduzem-se cerca de 3%, mantendo-se constantes para pH 9.

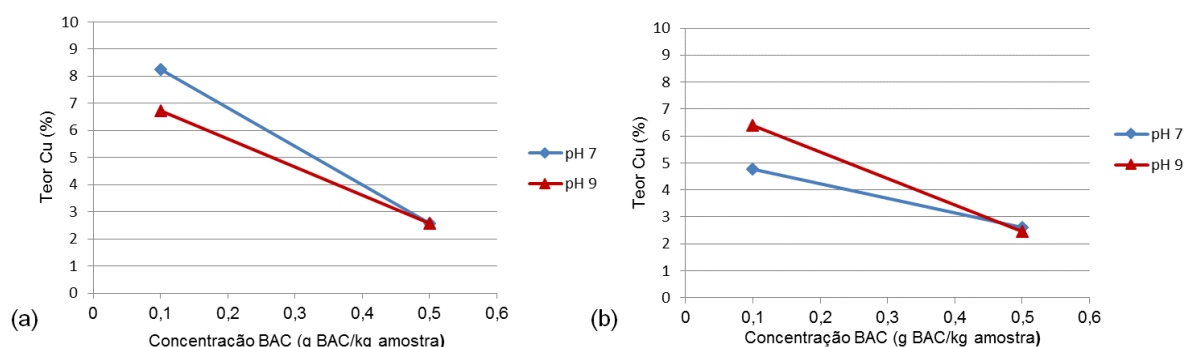


Figura 44. Teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a) 1x10<sup>-4</sup> mol/L água e (b) 5x10<sup>-4</sup> mol/L água.

Por sua vez, o teor em zinco (Figura 45)) mantém-se praticamente constante em todos os ensaios, enquanto o teor em ferro (Figura 46) diminui com o aumento da concentração de BAC e do pH.

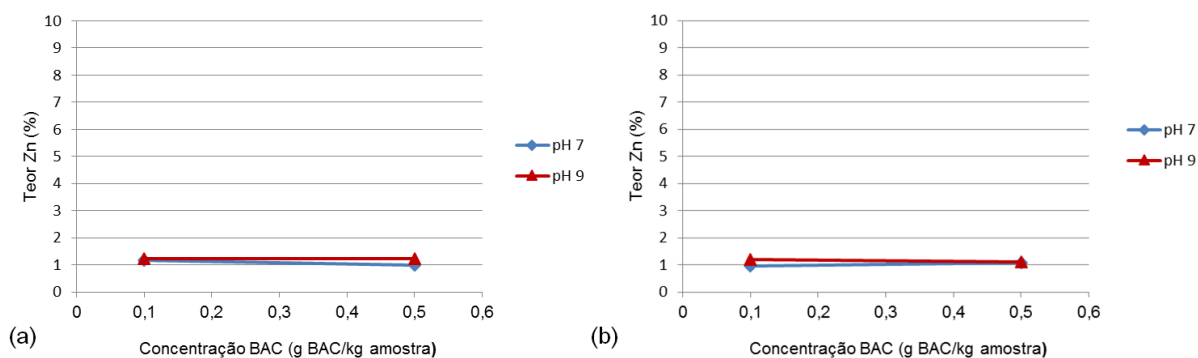


Figura 45. Teor em zinco nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água e (b)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

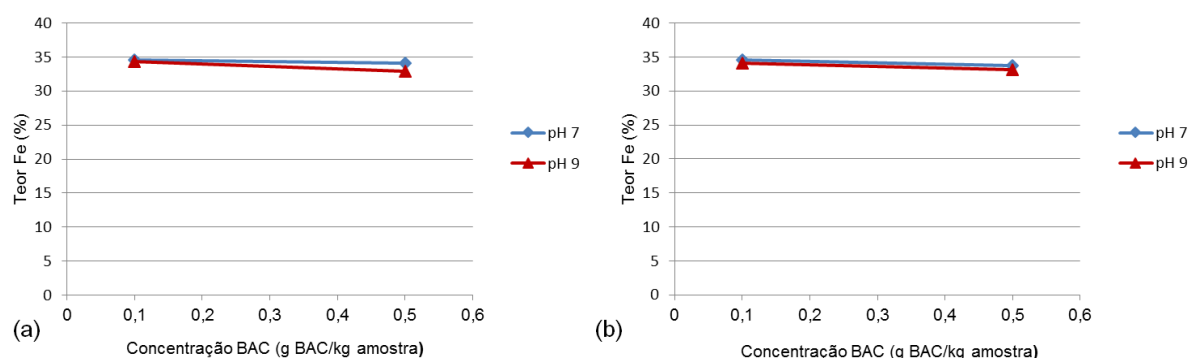


Figura 46. Teor em ferro nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo em função da concentração de BAC e do pH para uma concentração de sulfato de zinco de (a)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L água e (b)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água.

A matriz de coeficientes de Pearson, apresentada na Tabela 21 e calculada com o software *Andad* do IST, confirma as correlações observadas entre as variáveis manipuladas e os resultados obtidos. Assim, verifica-se uma forte correlação negativa entre o coletor BAC e o teor e a recuperação de cobre, o que faz com que um incremento na quantidade de coletor a adicionar na célula de flutuação gere uma diminuição nos valores destas duas respostas. Este aumento do BAC gera também menores percentagens de teor e recuperação de zinco e de ferro. Para os fatores sulfato de zinco e pH não se observam correlações relevantes.

Tabela 21. Coeficientes de correlação de Pearson para os ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo.

	Variáveis manipuladas			Resultados					
	Coletor BAC	ZnSO <sub>4</sub>	pH	Teor Cu	Recup. Cu	Teor Zn	Recup. Zn	Teor Fe	Recup. Fe
Coletor BAC	1,000								
ZnSO <sub>4</sub>	0,167	1,000							
pH	0,167	0,167	1,000						
Teor Cu	-0,879	-0,395	-0,241	1,000					
Recup. Cu	-0,961	-0,188	-0,092	0,856	1,000				
Teor Zn	-0,205	-0,362	0,464	0,448	0,367	1,000			
Recup. Zn	-0,114	0,317	0,287	-0,200	0,283	0,084	1,000		
Teor Fe	-0,814	-0,261	-0,614	0,788	0,769	-0,081	-0,102	1,000	
Recup. Fe	-0,190	0,375	0,226	-0,152	0,338	0,009	0,990	-0,014	1,000

Por outro lado, é de notar a existência de correlações positivas consideráveis entre o teor e a recuperação de cobre (0,856), o teor em Fe e a recuperação de cobre (0,769), e a recuperação de zinco e a de ferro (0,990).

Com o intuito de completar o estudo da influência das condições de flutuação nos resultados obtidos e obter um modelo que descrevesse as respostas recuperação de cobre e teor em cobre, foi utilizado o software Design Expert 10.0.3.1<sup>®</sup> da *Stat-Ease Inc.* A escolha destas duas respostas face às restantes deveu-se à sua relevância no contexto do presente trabalho.

Contudo, a diferença do conjunto de ensaios realizado com o minério da mina da Panasqueira, o modelo selecionado para a realização desta análise foi o linear, ao ser o mais adequado para a explicação dos resultados obtidos. O modelo foi ajustado usando a análise de variância (ANOVA).

#### *Análise de variância: recuperação de cobre*

O resultado da ANOVA para a recuperação de cobre é apresentado na Tabela 22. Nela, incluem-se os valores da soma de quadrados, dos graus de liberdade, de F e da probabilidade p para todos os fatores e interações, sejam ou não, significativos. Considera-se que uma variável é significativa quando  $p < 0,05$ .

Tabela 22. ANOVA para a recuperação de cobre incluindo todos os fatores e interações (ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo).

Fonte	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de quadrados	F	Valor p Prob>F
Modelo	2563,76	7	366,25	7,29	0,1259
A - Coletor BAC	2321,12	1	2321,12	46,21	<u>0,0210</u>
B - pH	9,84	1	9,84	0,20	0,7014
C - ZnSO <sub>4</sub>	6,28	1	6,28	0,13	0,7574
AB	27,47	1	27,47	0,55	0,5366
AC	10,20	1	10,20	0,20	0,6965
BC	39,56	1	39,56	0,79	0,4684
ABC	13,82	1	13,82	0,28	0,6523
Erro Experimental	100,46	2	50,23	-	-
Total	2664,22	9	-	-	-

Na Tabela 23 mostra-se a ANOVA após a seleção das variáveis significativas e a integração das restantes no *lack of fit* dos resíduos. Assim, tendo em conta o valor de probabilidade p, para a resposta recuperação de cobre a única variável significativa será a concentração de coletor BAC (A).



Tabela 23. ANOVA para a recuperação de cobre dos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo

Fonte	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de quadrados	F	Valor p Prob>F
Modelo	2461,31	1	2461,31	97,04	< 0.0001
A - Coletor BAC	2461,31	1	2461,31	97,04	< 0.0001
Residual	202,91	8	25,36	-	-
<i>Lack of fit</i>	102,45	6	17,07	0,34	0,8713
<i>Erro Experimental</i>	100,46	2	50,23	-	-
Total	2664,22	9	-	-	-

O modelo obtido apresenta um valor F de 97,04, o que indica que o modelo é significativo e que apenas há uma probabilidade de 0,01% de que um valor F desta magnitude se deva a ruído. No que diz respeito ao *lack of fit*, este tem um valor F de 0,34, pelo que não é significativo relativamente ao erro experimental.

A equação do modelo em termos de níveis codificados para a resposta recuperação de cobre é a apresentada na equação 11, onde os níveis mais elevados dos fatores foram codificados com +1 e os níveis inferiores como -1. Desta forma, o impacte relativo de cada um dos fatores na recuperação de cobre pode ser identificado comparando os coeficientes.

$$\text{Recup. Cu} = 33,80 - 16,01A \quad (11)$$

A equação do modelo para a resposta recuperação de cobre é a equação de uma reta, que depende unicamente da concentração de coletor BAC, o que indica que este reagente é coletor de cobre. Estas duas variáveis são inversamente proporcionais, pelo que o aumento na concentração de coletor BAC provoca uma menor recuperação de cobre, diminuindo, em consequência, a seletividade da separação para este elemento.

Este modelo é válido uma vez que se verifica que os resíduos são independentes e normalmente distribuídos, com média nula e variância constante, o que se pode concluir da observação dos gráficos que mostram a distribuição normal dos resíduos (Figura 47), os resíduos representados em função dos valores estimados (Figura 48) e os resíduos segundo a ordem de experiências (Figura 49).

Design-Expert® Software  
Recup. Cu

Color points by value of  
Recup. Cu:  
56,28  
13,92

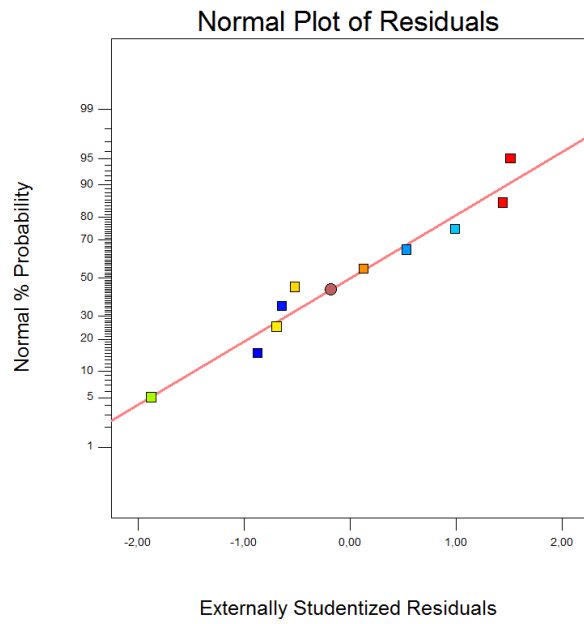


Figura 47. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para a recuperação de cobre nos realizados ensaios com o minério de Neves-Corvo.

Design-Expert® Software  
Recup. Cu

Color points by value of  
Recup. Cu:  
56,28  
13,92

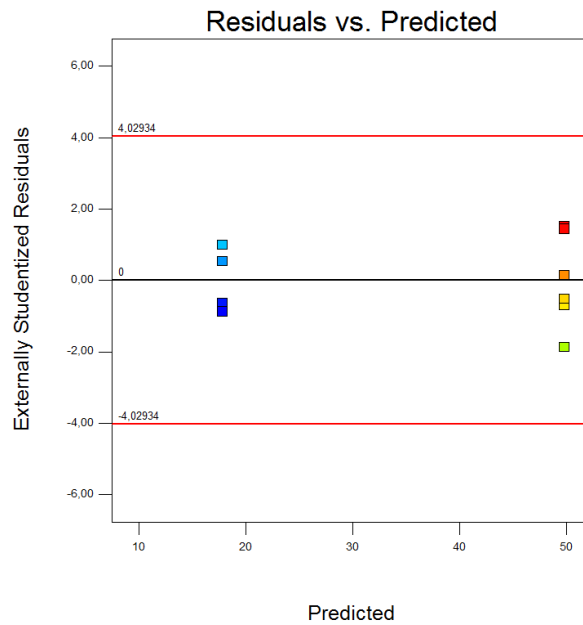


Figura 48. Valores estimados em função dos resíduos para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo.

Design-Expert® Software  
Recup. Cu

Color points by value of  
Recup. Cu:  
56,28  
13,92

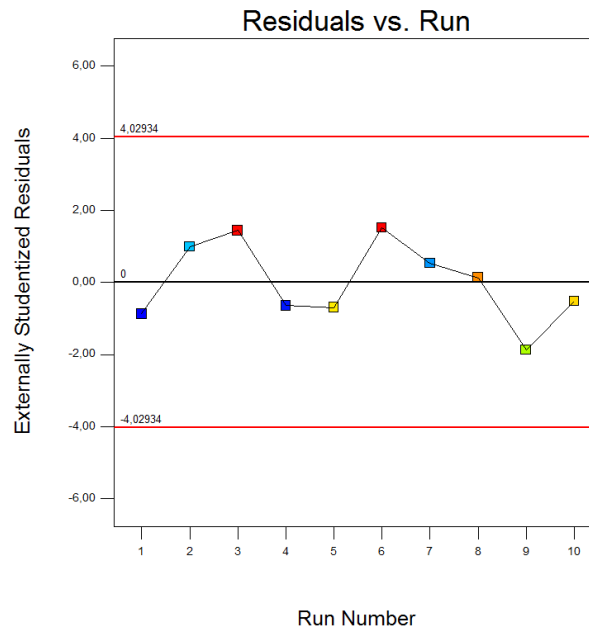


Figura 49. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para a recuperação de cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo.

*Análise de variância: teor em cobre*

Na Tabela 24 é apresentada a ANOVA completa correspondente à resposta teor em cobre, que inclui tanto as variáveis significativas como as não significativas. Uma variável é significativa só quando  $p < 0,05$ , pelo que, segundo este critério, não haveria nenhuma variável desse tipo para a resposta teor em cobre. Porém, o software utilizado só considera uma variável como não significativa quando  $p > 0,1$ , o que faz com que o coletor BAC não possa ser definido como significativo nem como não significativo nesta primeira análise. A inclusão das variáveis não significativas no *lack of fit* dos resíduos, permitiu melhorar o modelo, tal como se pode ver na Tabela 25, que mostra como para a resposta teor em cobre a concentração de coletor BAC (A) resultou ser a única variável significativa.

Tabela 24. ANOVA para o teor em cobre incluindo todos os fatores e interações (ensaios com o minério de Neves-Corvo).

Fonte	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de quadrados	F	Valor p Prob>F
Modelo	59,86	7	8,55	3,73	0,2276
A - Coletor BAC	34,63	1	34,63	15,12	<u>0,0602</u>
B - pH	$4,379 \times 10^{-4}$	1	$4,379 \times 10^{-4}$	$1,911 \times 10^{-4}$	0,9902
C - ZnSO <sub>4</sub>	2,07	1	2,07	0,90	0,4421
AB	0,013	1	0,013	$5,476 \times 10^{-3}$	0,9477
AC	1,90	1	1,90	0,83	0,4582
BC	1,24	1	1,24	0,54	0,5384
ABC	1,48	1	1,48	0,65	0,5057
Erro Experimental	4,58	2	2,29	-	-
Total	64,44	9	-	-	-

Tabela 25. ANOVA para o teor em cobre dos ensaios com o minério de Neves-Corvo.

Fonte	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de quadrados	F	Valor p Prob>F
Modelo	49,80	1	49,80	27,20	0,0008
A - Coletor BAC	49,80	1	49,80	27,20	0,0008
Residual	14,64	8	1,83	-	-
<i>Lack of fit</i>	10,06	6	1,68	0,73	0,6757
<i>Erro Experimental</i>	4,58	2	2,29	-	-
Total	64,44	9	-	-	-

O modelo obtido é significativo uma vez que o valor F é 27,20, o que indica que apenas há uma probabilidade de 0,08% de que um valor F desta magnitude se deva a ruído. Da mesma forma, o *lack of fit* não é significativo com respeito ao erro experimental ao apresentar um valor F de 0,73.

A equação do modelo em termos de níveis codificados para a resposta teor em cobre é a apresentada na equação 12, onde os níveis mais elevados dos fatores foram codificados com +1 e os níveis inferiores como -1. Desta forma, o impacte relativo de cada um dos fatores no teor em cobre pode ser identificado comparando os coeficientes.

$$\text{Teor Cu} = 4,83 - 2,28A \quad (12)$$

A equação do modelo para a resposta teor em cobre é a equação de uma reta, que depende unicamente da concentração de coletor BAC. Estas duas variáveis são inversamente proporcionais, pelo que o aumento na concentração de coletor BAC provoca um menor teor em cobre, o que está ligado à substancial diminuição da recuperação de cobre gerada pelo aumento na concentração de coletor BAC e à manutenção da recuperação de zinco e ferro nessas condições.

Por último, considera-se que o modelo é válido ao se verificar que os resíduos são independentes e normalmente distribuídos, com média nula e variância constante, o que se pode concluir da observação dos gráficos da Figura 50, Figura 51 e Figura 52.

Design-Expert® Software  
Teor Cu

Color points by value of  
Teor Cu:  
9,91  
2,45

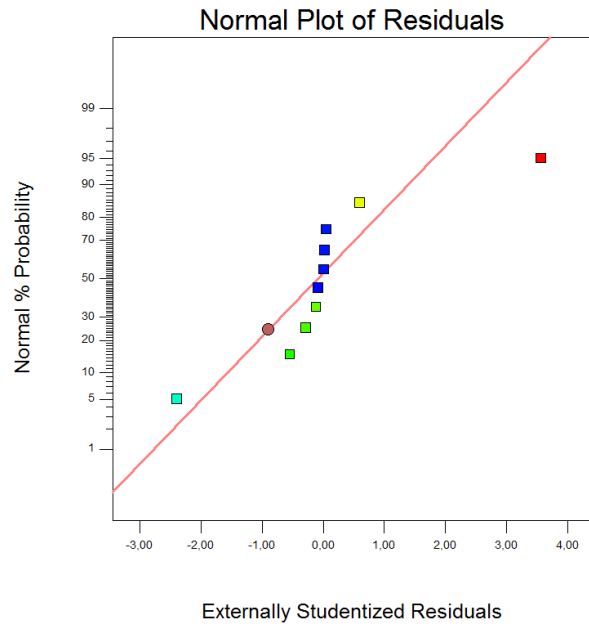


Figura 50. Probabilidades da distribuição normal dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo.

Design-Expert® Software  
Teor Cu

Color points by value of  
Teor Cu:  
9,91  
2,45

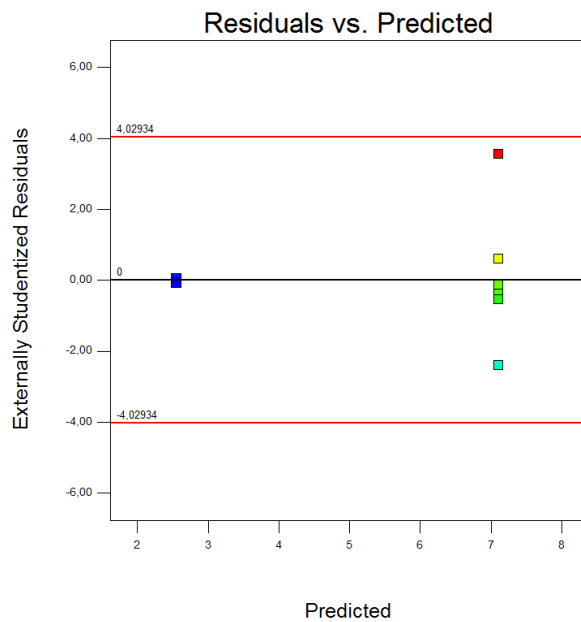


Figura 51. Valores estimados em função dos resíduos para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo.

Design-Expert® Software  
Teor Cu

Color points by value of  
Teor Cu:  
9,91  
2,45

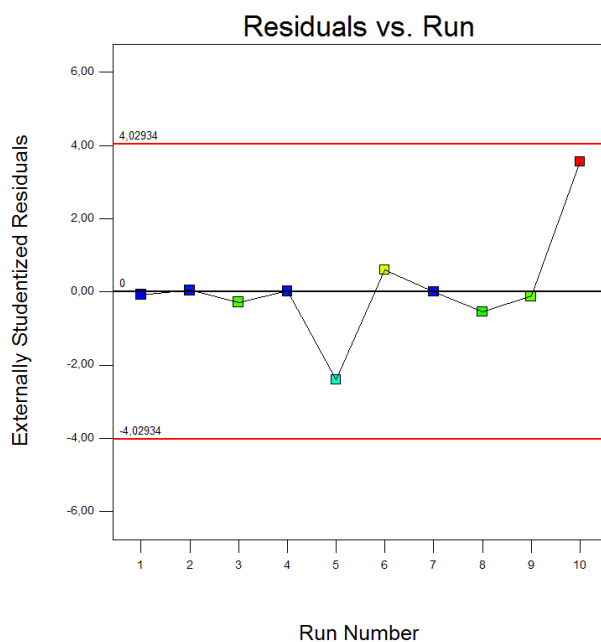


Figura 52. Gráfico dos resíduos segundo a ordem dos ensaios para o teor em cobre nos ensaios realizados com o minério de Neves-Corvo.

### 5.3. Conclusões sobre o desempenho do coletor BAC

Os resultados dos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira e com o minério da mina de Neves-Corvo demonstraram que o coletor BAC é um coletor da calcopirite. O desempenho deste coletor variou com o minério utilizado e com as condições de flutuação (concentração de BAC, pH e concentração de sulfato de zinco).

No caso do minério da mina da Panasqueira, o efeito do coletor sobre a calcopirite dependeu muito da interação entre o coletor BAC e o nível de pH, assim como, da interação entre estas variáveis e o sulfato de zinco. O coletor mostrou seletividade para a calcopirite, isto é, atuou sobre ela e não sobre os restantes minerais, nos ensaios realizados com 0,1 g BAC/kg amostra e pH 7 (para todas as concentrações de sulfato de zinco) e no teste correspondente à combinação de 0,1 g BAC/kg amostra, pH 8 e  $5 \times 10^{-4}$  mol  $ZnSO_4/L$  água. Nos restantes ensaios, executados em condições diferentes, o coletor não atuou de forma eficaz sobre a calcopirite, flutuando esta em proporções semelhantes às da esfalerite e da arsenopirite (minerais penalizantes do concentrado de cobre, cuja flutuação devia ser deprimida).

No que diz respeito ao minério da mina de Neves-Corvo, a eficiência do coletor BAC só dependeu de forma significativa da concentração deste reagente. O processo de flutuação foi seletivo para a calcopirite quando usados 0,1 g BAC/kg amostra, deixando a separação de ser seletiva com o aumento na quantidade de coletor BAC adicionada.

Pode afirmar-se, portanto, que o coletor BAC é seletivo para a calcopirite só quando usada uma concentração de 0,1 g BAC/kg amostra, independentemente do tipo de minério utilizado. Porém, esta seletividade pode ser afetada pelo pH da polpa e a concentração de sulfato de zinco, como acontece nos ensaios com o minério da Panasqueira.

O desempenho do coletor BAC poderia ter sido melhor se a depressão dos minerais penalizantes do concentrado de cobre tivesse sido efetiva. A falta de um reagente que deprimisse a arsenopirite e a pirite (os minerais mais abundantes nas amostras utilizadas) fez com que estes minerais flutuassem de forma natural em todos os ensaios. Da mesma forma, ainda que foi utilizado sulfato de zinco com o intuito de deprimir a esfalerite, este reagente só reduziu 10% a recuperação de zinco nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira quando adicionado numa concentração de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água. Por sua vez, o efeito do sulfato de zinco no que diz respeito à depressão da esfalerite nos ensaios executados com o minério da mina de Neves-Corvo foi nulo. É de notar que a flutuação dos minerais penalizantes do concentrado de cobre dependeu principalmente do pH da polpa, aumentando ao se incrementar o valor do pH.

A flutuação destes minerais manifestou-se também nos valores do teor em cobre do produto flutuado, que apenas superaram o teor em cobre da alimentação, o que fez com que o produto obtido fosse de pouca qualidade de um ponto de vista metalúrgico. Nos ensaios de maior sucesso em termos de recuperação de cobre, as taxas de enriquecimento foram semelhantes para os dois tipos de minério (5,7 para o minério da mina da Panasqueira e 4,7 para o minério da mina de Neves-Corvo).





## 6. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

### 6.1. Conclusões

A preocupação da União Europeia pelo impacto da indústria mineira sobre as fontes de água, combinada com a existência de fortes incentivos económicos, ecológicos e sociais para o desenvolvimento de reagentes “verdes” a partir de fontes renováveis, deu lugar ao projeto CELMIN, cujo propósito é a criação de reagentes ecológicos efetivos através da modificação química da celulose nanofibrilar (NFC), de forma que esta seja funcional nas aplicações mineiras responsáveis pelo tratamento dos sólidos dissolvidos e suspensos.

Uma dessas aplicações mineiras é a flutuação por espumas, um dos métodos de separação de minérios mais utilizados, que é especialmente útil na concentração da calcopirite, o principal mineral de cobre. Como os coletores usados para melhorar a seletividade deste processo supõem um risco tanto para o ambiente como para a saúde humana, decidiu-se explorar a sua substituição por coletores sintetizados a partir de celulose, a fonte de polímeros naturais mais abundante, nomeadamente, as nanopartículas de celulose.

Assim, a presente dissertação foi desenvolvida como parte do projeto CELMIN, sendo o objetivo principal da mesma, testar a eficiência na flutuação da calcopirite de um coletor sintetizado a partir de celulose nanofibrilar (NFC). Este coletor foi criado por um grupo de investigação da Universidade de Oulu (Finlândia) com base numa amostra do minério da mina da Panasqueira, pertencente à empresa *Beralt Tin and Wolfram (Portugal) S.A.*, um dos parceiros portugueses do projeto.

Para estudar o desempenho do novo coletor na flutuação de calcopirite foram usadas duas amostras minerais, uma delas, proveniente da mina da Panasqueira e, a outra, da mina de Neves-Corvo. Para a amostra da Panasqueira foi desenvolvido um plano de ensaios com o objetivo de estudar a seletividade do coletor para a calcopirite usando o minério para o que este reagente foi desenvolvido. Este conjunto de testes foi realizado no *GeoLab* do Instituto Superior Técnico (IST), também parceiro no projeto CELMIN através do Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA).

A amostra da mina da Panasqueira utilizada continha, entre outros minerais, 2,1% de calcopirite, 3,9% de esfalerite e 49,1% de arsenopirite. Após a sua moagem no laboratório, tinha um módulo de calibre a 80% de cerca de 75  $\mu\text{m}$ .

O plano fatorial de experiências desenhado incluiu três fatores, a concentração de coletor BAC, o pH e a concentração de sulfato de zinco (depressor da esfalerite), que foram variados em três níveis ( $3^3$ ). Uma vez executado o plano de ensaios, as respostas analisadas foram o teor e a recuperação de cobre, zinco e arsénio. Estes valores de recuperação podem ser lidos como recuperação de calcopirite, esfalerite e arsenopirite.

Os resultados obtidos demonstraram que o coletor BAC é um coletor da calcopirite. O BAC mostrou seletividade para a calcopirite, isto é, atuou sobre ela e não sobre os restantes minerais, nos ensaios

realizados com 0,1 g BAC/kg amostra e pH 7 (para todas as concentrações de sulfato de zinco) e no teste correspondente à combinação de 0,1 g BAC/kg amostra, pH 8 e  $5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnSO}_4/\text{L}$  água.

O máximo teor em cobre obtido neste conjunto de ensaios foi de 4%, superior ao teor da alimentação (0,7%), enquanto o valor de recuperação de cobre máximo atingido foi de 53,9%, correspondente à adição de 0,1 g BAC/kg amostra, pH 7 e  $5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnSO}_4/\text{L}$  água. As variáveis com maior influência sobre a resposta recuperação de cobre foram a interação entre a concentração de BAC e o pH, e a interação entre estas variáveis e o sulfato de zinco. A resposta teor em cobre esteve influenciada principalmente pela interação entre o coletor BAC e o pH seguida pela concentração de coletor BAC por si própria.

Os valores de recuperação de cobre obtidos nos ensaios realizados com o coletor BAC foram da mesma ordem de grandeza que os proporcionados nessas condições laboratoriais pelos reagentes convencionais usados na lavaria do cobre da mina da Panasqueira .

Um novo plano fatorial de experiências foi desenhado com o intuito de avaliar a seletividade do coletor BAC para a calcopirite em função das condições de flutuação, usando um minério diferente daquele para o que foi desenvolvido o reagente.

A amostra utilizada neste conjunto de ensaios foi recolhida diretamente da lavaria do cobre da mina de Neves-Corvo antes de ser introduzida na célula de flutuação laboratorial e continha, entre outros minerais, calcopirite (5,1%), esfalerite (1,1%) e pirite (63,6%), apresentando um módulo de calibre a 80% de 50  $\mu\text{m}$ . O plano fatorial desenhado incluiu três fatores (concentração de coletor BAC, pH e concentração de sulfato de zinco) que foram variados em dois níveis ( $2^3$ ). Uma vez executado o plano de ensaios, as respostas analisadas foram o teor e a recuperação de cobre, zinco e ferro.

Devido à existência de mais de um mineral de cobre na amostra utilizada (calcopirite, enargite, tetraedrite, tenantite e estanita), não se pode identificar diretamente a recuperação de cobre com a recuperação de calcopirite. Contudo, ao ser a calcopirite o mineral de cobre predominante, no que diz respeito ao cálculo dos parâmetros cinéticos, considerou-se que o cobre presente no flutuado correspondia à calcopirite. Este raciocínio foi também aplicado ao ferro e à pirite. No caso do zinco, ao ser a esfalerite o único mineral portador deste elemento, a recuperação de zinco pode ser lida diretamente como recuperação de esfalerite.

Os resultados obtidos confirmaram que o coletor BAC é um coletor da calcopirite. A realização de uma análise cinética mostrou que o processo de flutuação foi seletivo para a calcopirite quando usados 0,1 g BAC/kg amostra, deixando a separação de ser seletiva com o aumento na quantidade de coletor BAC adicionada.

O teor em cobre máximo atingido foi de 9,9%, superando-se assim o teor da alimentação (2,1%), enquanto a recuperação de cobre máxima foi de 56,3%, obtida com a combinação de 0,1 g BAC/kg amostra, pH 7 e  $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnSO}_4/\text{L}$  água. O fator com maior influência sobre as respostas

recuperação e teor em cobre foi a concentração de coletor BAC, cujo aumento provocou a diminuição da recuperação e do teor em cobre.

No que diz respeito aos minerais penalizantes do concentrado de cobre, isto é, a esfalerite e a arsenopirite no caso do minério da mina da Panasqueira e, a esfalerite e a pirite no minério de Neves-Corvo, estes não foram deprimidos de forma adequada na maior parte dos ensaios. A adição de sulfato de zinco, depressor da esfalerite, unicamente gerou uma redução de 30% a 20% na recuperação de zinco no primeiro conjunto de ensaios, enquanto nos testes com o minério de Neves-Corvo, o aumento da concentração de depressor por si só não diminuiu a recuperação de zinco.

Pode concluir-se portanto, que o BAC é um coletor da calcopirite cujo desempenho varia com o minério utilizado e com as condições de flutuação (concentração de BAC, pH e concentração de sulfato de zinco). Os resultados mostraram que o coletor BAC é seletivo para a calcopirite numa concentração de 0,1 g BAC/kg amostra, embora esta seletividade possa estar condicionada pelo pH e o  $ZnSO_4$ . Nos ensaios realizados com este reagente conseguiu-se enriquecer em calcopirite o produto flutuado, com valores de recuperação razoáveis. Porém, a qualidade do produto concentrado foi afetada pela flutuação de minerais penalizantes do concentrado de cobre.

## 6.2. Trabalho futuro

O estudo realizado mostra que o coletor BAC, sintetizado a partir de celulose, tem potencial como coletor da calcopirite no processo de flutuação. Por tratar-se de um reagente novo, a informação proporcionada por este trabalho permitirá aos investigadores que desenvolveram a molécula, modificá-la e continuar os estudos com o intuito de otimizar o desempenho do coletor.

Um dos aspetos que deve ser melhorado em estudos futuros é a depressão dos minerais penalizantes do concentrado de cobre. O sulfato de zinco, depressor da esfalerite, conseguiu reduzir 10% a recuperação de zinco no produto flutuado quando adicionado numa concentração de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L água nos ensaios realizados com o minério da mina da Panasqueira, embora não conseguisse deprimir este elemento nos ensaios com o minério da mina de Neves-Corvo. Tomando este dado como referência poderia analisar-se a depressão da esfalerite para uma concentração de sulfato de zinco superior ou procurar outro depressor deste mineral que seja compatível com o coletor BAC. No que diz respeito aos outros minerais penalizantes do concentrado de cobre (pirite e arsenopirite), deveria arranjar-se também um reagente que os deprima mas que seja compatível com o coletor BAC, uma vez que este reagente trabalha num intervalo de pH de 7 a 9, o que faz com que os reagentes utilizados habitualmente com este fim, como é o caso da cal, não possam ser utilizados.

Por sua vez, novos ensaios poderiam ser feitos utilizando uma amostra não condicionada e “fresca” do minério da mina da Panasqueira com o intuito de determinar se o desempenho do coletor BAC esteve influenciado pelo estágio de moagem laboratorial. Da mesma forma, poderia ser interessante completar este estudo com a análise da flutuação de minerais como a pirite, que representa 30% da amostra utilizada e que não foi tida em conta neste trabalho.

O estudo da eficiência do coletor BAC poderia ser também completado para o minério da mina de Neves-Corvo através da realização de um plano de experiências mais complexo que inclui-se mais níveis de concentração de coletor e de pH, o que permitiria definir com mais exatidão o intervalo de valores para o que o coletor BAC é seletivo.

## Referências bibliográficas

- A/S, C. (24 de Agosto de 2016). *Cheminova Danafloat*. Obtido de Cheminova A/S: [http://www.danafloat.com/uk/mineral\\_collectors/262T](http://www.danafloat.com/uk/mineral_collectors/262T)
- Alkemin, S. d. (2003). *Hoja de Seguridad de Materiales del Xantato Amílico de Potasio*.
- Anderson, M., & Whitcomb, P. (2007). *DOE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation*. Productivity Press .
- Azizi, A., Hassanzadeh, A., & Fadaei, B. (2015). Investigating the first-order flotation kinetics models for Sarcheshmeh copper sulfide ore. *International Journal of Mining Science and Technology*, 25, 849-854.
- Cao, M., & Qi, L. (2006). Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in differential sulfide flotation - The role of coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 523-531.
- CELMIN. (2014). CELMIN project proposal. Utilisation of green chemicals in non-energy extractive industries: preparation of modified nanofibrillar celluloses (NFC) for flotation, flocculation and dewatering, and water purification in mining industry.
- Chandra, A., & Gerson, A. (2009). A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 97-110.
- CHEMINOVA. (2011). Ficha Técnica del Colector de minerales Danafloat™ 527E .
- Chen, X., Seaman, D., Peng, Y., & Bradshaw, D. (2014). Importance of oxidation during regrinding of rougher flotation concentrates with a high content of sulfides. *Minerals Engineering*, 66-68, 165-172.
- Company, G. (2007). *Material Safety Data Sheet EPTAM 20-G*.
- CYTEC. (2002). *Mining Chemicals Handbook*. Cytec Industries Inc.
- CYTEC. (2014). *Ficha de dados de segurança AEROFLOAT 208 Promoter*.
- Dana, & Hurlbult. (1969). *Manual de Mineralogía. Segunda edición*. Barcelona: Reverté S.A.
- Dávila-Pulido, G., Uribe-Salas, A., & Espinosa-Gómez, R. (2011). Comparison of the depressant action of sulfite and metabisulfite for Cu-activated sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 101, 71-74.
- Durão, F., Cortez, L., & Carvalho, M. (2002). *Flutuação por espumas*. Lisboa: CVRM-Centro de Geosistemas.
- EPDM. (2016). *Relatório de ensaio*.
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1996). Solution properties of thionocarbamate collectors. *International Journal of Mineral Processing*, 46, 137-153.
- Ferreira, J. (2015). *Estudo de um circuito de moagem: linha#1 da lavaria de cobre*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Flottec. (2015). *Material Safety Data Sheet Flottec 1144 Collector*.

- Fuerstenau, M., Jameson, G., & Yoon, R. (2007). *Froth flotation. A century of innovation*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Guang-yi, L., Hong, Z., & Tai-Gen, D. (2006). The separation of Cu/Fe sulfide minerals at slightly alkaline conditions by using ethoxycarbonyl thionocarbamates as collectors: Theory and practice. *Minerals Engineering*, 19, 1380-1384.
- Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökagaç, G., & Ekmeçi, Z. (2006). Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphinate on chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 19, 62-71.
- Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökagaç, G., & Ekmeçi, Z. (2005). Electrochemical behaviour of chalcopyrite in the absence and presence of dithiophosphate. *International Journal of Mineral Processing*, 75, 217-228.
- Inc., F. (2015). *Ficha de dados de segurança do coletor Flomin C3430*.
- Laitinen, O., Kempainen, K., Ämmälä, A., Sirviö, J., Liimatainen, H., & Niinimäki, J. (2014). Use of chemically modified nanocelluloses in flotation of hematite and quartz. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 20092-20098.
- Laitinen, O., Hartmann, R., Sirviö, J., Liimatainen, H., Rudolph, M., Ämmälä, A., & Illikainen, M. (2016). Alkyl aminated nanocelluloses in selective flotation of aluminium oxide and quartz. *Chemical Engineering Science*, 144, 260-266.
- Lda., Q. P. (2015). *Ficha de segurança do amil xantato potásico*.
- López Valdivieso, A., Sánchez López, A., Ojeda Escamilla, C., & Fuerstenau, M. (2006). Flotation and depression control of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as the collector. *International Journal of Mineral Processing*, 81, 27-34.
- Munteanu, R., & Moraru, R. (2014). Mining Revival - a chance for recovering from crisis. *International Conference on Applied Sciences (ICAS)*. Hunedoara, Romania.
- Owen, M., & Meyer, L. (2013). *NI 43-101 Technical Report for Neves - Corvo Mine and Semblana Deposit, Portugal*. Wardell Armstrong International.
- SAS, S. (2010). *Ficha de dados de segurança do Flomin C3535 Collector*.
- Shen, W., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1998). Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite. *Minerals Engineering*, 11, 145-158.
- Shen, Y., Nagaraj, D., Farinato, R., & Somasundaran, P. (2016). Study of xanthate decomposition in aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 93, 10-15.
- Somasundaran, P. (1987). *Reagents in mineral technology*. CRC Press.
- Wagner, H., Tiess, G., Nielsen, K., Solar, S., Hamor, T., Ike, P., . . . Bauer, V. (2004). *Minerals Planning Policies and Supply Practices in Europe*.
- Wheeler, A. (2015). *Report NI 43-101. Technical report on the mineral resources and reserves of the Panasqueira mine, Portugal*.
- Wills, B., & Finch, J. (2016). *Will's Mineral Processing Technology. Eighth Edition*. Elsevier Science & Technology Book.

Zhong, H., Huang, Z., Zhao, G., Wang, S., Wang, S., Liu, G., & Cao, Z. (2015). The collecting performance and interaction mechanism of sodium diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation. *Journal of Materials Research and Technology*, 4, 151-161.





## **Anexos**

**Anexo I: Análises mineralógicas**

**Anexo II: Ordem de execução dos ensaios com coletor BAC**

**Anexo III: Curvas cinéticas dos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo**

## Anexo I: Análises mineralógicas

### a) Minério da mina da Panasqueira

<b>Mineral</b>	<b>% em peso</b>	<b>% em área</b>
Pirite	31,03	31,93
Pirrotite	2,58	2,88
Calcopirite	2,09	2,56
Arsenopirite	49,06	41,67
Arsenopirite (com Ni)	0,02	0,01
Lollingite	2,87	2,00
Esfalerite	3,93	5,06
Galena	0,01	0,01
Estanite	0,06	0,07
Matildite	<0,01	<0,01
Bismutinite	<0,01	<0,01
Bismuto	0,01	0,01
Ferberite	<0,01	<0,01
Cassiterite	<0,01	<0,01
Titanite	-	-
Quartzo	2,88	5,66
Topaz	0,83	1,21
Goethite	0,15	0,20
Apatite	0,11	0,17
Siderite	2,49	3,25
Dolomite	0,19	0,34
Calcite	<0,01	<0,01
Escorlite	0,20	0,34
Muscovite	1,01	1,85
Chamosite	0,47	0,76
Ferrosilite	0,01	0,01
Plagioclase	<0,01	<0,01
Ferro	<0,01	<0,01
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>99,99</b>

b) Minério da mina de Neves-Corvo



RELATÓRIO DE ENSAIO

Relatório N.º 014/16  
Data: 11-07-2016

REPRODUÇÃO PROIBIDA - IMPL.1

Laboratório Mineralógico

EPDM – Empresa de Perfuração e Desenvolvimento Mineiro, S.A.

Algarés, Apartado 23, 7600-013 Aljustrel, Portugal

Tel. +351 284 249 400 Fax +351 284 249 492 E-mail [pedro.nunosilves@epdm.pt](mailto:pedro.nunosilves@epdm.pt)

Relatório N.º: 015/16 Data de emissão: 20-07-2016

Ciente:	IST
Morada do cliente:	CERENA – Centro de Recursos Naturais e Ambiente Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa

1. Identificação da(s) amostra(s)

Código da amostra	Data de receção	Data de preparação	Data de ensaio
AL	08-07-2016	08-07-2016	19-07-2016

2. Método(s)

Método de preparação da(s) amostra(s): A amostra já estava preparada

Método de Ensaio: Mineralogia automática por MLA.

3. Condições de análise

Parâmetros do SEM	Amostra				
	AL				
Modo de leitura	GUMAP				
Ampliação	800x				
Briho	95,70				
Contraste	20,20				
Padrão calibração (BSE)	Ouro (251)				

Parâmetros do MLA	Amostra				
	AL				
Velocidade de scan	16				
Resolução (sq pixéis)	1000				
Tamanho do pixel ( $\mu\text{m}/\text{px}$ )	0,373				
Tempo de aquisição (mms)	7				
Malha (px)	4				
'Trigger' do GXMAP (BSE)	62				
Nº mínimo de partículas	25000				

#### 4. Resultados dos ensaios

##### Análise modal

Tabela 1 – Análise modal das amostras ensaiadas (% em peso).

Mineral/grupo	Amostra				
	AL				
Pirite	63,60				
Calcopirite	5,10				
Enargite	0,36				
Tetraedrite	0,12				
Tennantite	0,12				
Estanite	0,12				
Arsenopirite	1,32				
Esfalerite	1,05				
Galena	0,08				
Pirrotite	0,76				
Quartzo	10,68				
Clorites	6,00				
Siderite	1,75				
Anquerite	0,28				
Dolomite	1,02				
Calcite	0,20				
Escorlite	0,57				
Moscovite	4,45				
Plagioclase	0,27				
Hematite	1,71				
Goethite	0,01				
Rutilo	0,02				
Gesso	0,39				
Wollastonite	0,02				
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>				

Tabela 2 - Análise modal das amostras ensaiadas (% em área).

Mineral/grupo	Amostra				
	AL				
Pirite	52,90				
Calcopirite	5,06				
Enargite	0,34				
Tetraedrite	0,11				
Tennantite	0,11				
Estanite	0,11				
Arsenopirite	0,91				
Esfalerite	1,10				
Galena	0,05				
Pirrotite	0,69				
Quartzo	16,96				
Clorites	7,81				
Siderite	1,84				
Anquerite	0,38				
Dolomite	1,49				
Calcite	0,30				
Escorlite	0,76				
Moscovite	6,57				
Plagioclase	0,43				
Hematite	1,34				
Goethite	0,01				
Rutilo	0,02				
Gesso	0,71				
Wollastonite	0,03				
TOTAL	100,00				

Tabela 3 – Análise química calculada para as amostras ensaiadas.

Elemento	Amostra				
	AL				
Al	1,51				
As	0,70				
B	0,02				
C	0,37				
Ca	0,45				
Cu	2,09				
F	0,04				
Fe	36,14				
H	0,09				
K	0,44				
Mg	0,47				
Mn	0,01				
Na	0,03				
O	13,03				
Pb	0,07				
S	37,01				
Sb	0,04				
Si	6,88				
Sn	0,03				
Ti	0,01				
Zn	0,58				
TOTAL	100,00				

Tabela 4 – Distribuição dos elementos na amostra 'AL'.

Mineral	Elemento															
	Al	As	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	O	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
Pirite					81,91						91,86					
Calcopirite				86,16	4,30						4,82					
Enargite		9,85		7,86							0,32					
Tetraedrite				2,15	0,01						0,08	100,00				
Tennantite		3,44		2,30	0,01						0,09					
Estanite				1,53	0,04						0,09			100,00		
Arsenopirite		86,71			1,25						0,70					
Esfalerite					0,26						1,03					100,00
Galena										100,00	0,03					
Pirrotite					1,31						0,77					
Quartzo									43,67				72,61			
Clorites	32,31				4,89		69,57		19,97				11,07			
Siderite					2,33				5,55							
Anquerite			11,95		0,13		2,09		1,00							
Dolomite			48,70				28,35		4,06							
Calcite			17,29						0,72							
Escorlite	5,83				0,25		35,70		2,07				1,33			
Moscovite	59,93					100,00			16,19				13,68			
Plagioclase	1,93		0,45				64,30		1,01				1,24			
Hematite					3,30				3,94							
Goethite					0,01				0,01							
Rutilo									0,07						100,00	
Gesso			20,22						1,69		0,20					
Wollastonite			1,39						0,06				0,06			

Tabela 5 – Análise modal da amostra 'AL'.

Mineral	% peso	% área
Pirite	63,60	52,90
Calcopirite	5,10	5,06
Enargite	0,36	0,34
Tetraedrite	0,12	0,11
Tennantite	0,12	0,11
Estanite	0,12	0,11
Arsenopirite	1,32	0,91
Esfalerite	1,05	1,10
Galena	0,08	0,05
Pirrotite	0,76	0,69
Quartzo	10,68	16,96
Clorites	6,00	7,81
Siderite	1,75	1,84
Anquerite	0,28	0,38
Dolomite	1,02	1,49
Calcite	0,20	0,30
Escorlite	0,57	0,76
Moscovite	4,45	6,57
Plagióclase	0,27	0,43
Hematite	1,71	1,34
Goethite	0,01	0,01
Rutilo	0,02	0,02
Gesso	0,39	0,71
Wollastonite	0,02	0,03
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>



Tabela 6 – Distribuição do Cu por mineral na amostra 'AL'.

Mineral	% peso
Calcopirite	86,16
Enargite	7,86
Tetraedrite	2,15
Tennantite	2,30
Estanite	1,53
TOTAL	100,00

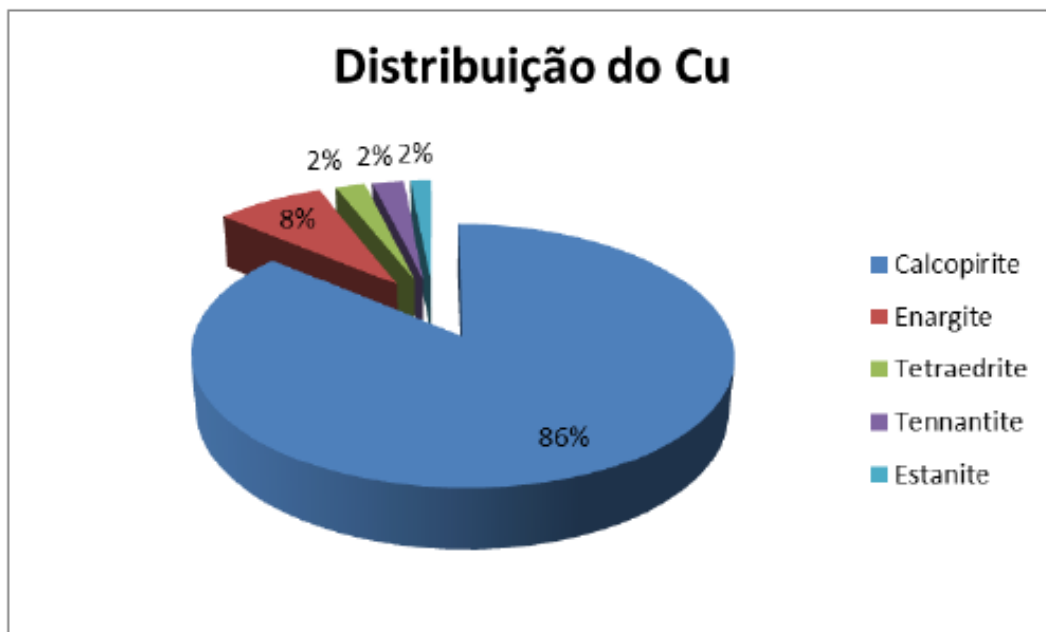


Figura 1 - Distribuição do Cu por mineral na amostra 'AL'.

## Distribuição do Cu por mineral e por frações granulométricas

Tal como se pode observar na tabela 7, a calcopirite é o principal mineral de Cu. A sua distribuição é, mais ou menos, homogénea nos diferentes intervalos granulométricos definidos. Observa-se apenas um ligeira tendência para se encontrar num intervalo entre 20 e 40 $\mu$ m. Intervalo no qual se distribui a maior parte do metal (28,25%), dos quais 23,31% pertencem à calcopirite.

A enargite é a segunda maior fonte de cobre. Soma 7,86% do metal na amostra 'AL', dos quais 3,41% se encontram em partículas com dimensões entre 20 e 40 $\mu$ m.

Tabela 7 – Distribuição do Cu por mineral e por fração granulométrica na amostra 'AL'.

Mineral	<10 $\mu$ m	10-20 $\mu$ m	20-40 $\mu$ m	40-60 $\mu$ m	>60 $\mu$ m	TOTAL
Calcopirite	20,80	17,40	23,31	13,72	10,93	86,16
Enargite	1,69	1,98	3,41	0,78	-	7,86
Tetraedrite	0,74	0,66	0,75	-	-	2,15
Tennantite	0,81	0,94	0,55	-	-	2,30
Estanite	0,50	0,47	0,23	0,33	-	1,53
TOTAL	24,53	21,45	28,25	14,83	10,93	100,00

*Fim do relatório*

*Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados obtidos referem-se exclusivamente à(s) amostra(s) ensaiada(s). A amostragem é da responsabilidade do cliente.*



Pedro Nuno Alves

(Responsável pelo Laboratório)

## Anexo II: Ordem de execução dos ensaios com coletor BAC

### a) Minério da mina da Panasqueira

Ensaio	BAC (g/kg amostra)	ZnSO <sub>4</sub> (x10 <sup>-4</sup> mol/L água)	pH
26	0,5	1	9
6	0,1	3	9
14	0,3	3	8
11	0,3	1	8
1	0,1	1	7
5	0,1	3	8
3	0,1	1	9
15	0,3	3	9
10	0,3	1	7
29	0,5	3	9
30	0,5	5	7
12	0,3	1	9
19	0,3	3	8
17	0,3	5	8
27	0,5	3	7
31	0,5	5	8
2	0,1	1	8
16	0,3	5	7
20	0,3	3	8
24	0,5	1	7
9	0,1	5	9
28	0,5	3	8
22	0,3	3	8
18	0,3	5	9
13	0,3	3	7
25	0,5	1	8
21	0,3	3	8
8	0,1	5	8
4	0,1	3	7
7	0,1	5	7
32	0,5	5	9
23	0,3	3	8

b) Minério da mina de Neves-Corvo

Ensaio	BAC (g/kg amostra)	ZnSO <sub>4</sub> (x10 <sup>-4</sup> mol/L água)	pH
5	0,5	1	7
1	0,1	1	7
6	0,5	1	9
3	0,1	5	7
2	0,1	1	9
7	0,5	5	7
4	0,1	5	9
8	0,5	5	9
9	0,1	1	7
10	0,1	1	7

## Anexo III: Curvas cinéticas dos ensaios realizados com o minério da mina de Neves-Corvo

