

Valorização de rejeitados de flutuação por espumas

Flutuação de Zinco – Mina da Panasqueira

Pedro Moniz Carreira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Geológica e de Minas

Orientador: Professora Doutora Maria Teresa da Cruz Carvalho

Júri

Presidente: Professora Doutora Maria Matilde Mourão de Oliveira Carvalho Horta
Costa e Silva

Orientador: Professora Doutora Maria Teresa da Cruz Carvalho

Vogal: Professora Doutora Maria João Correia Colunas Pereira

Outubro 2020

Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

Ao Instituto Superior Técnico e à Professora Teresa Carvalho pelo apoio prestado, pela disponibilidade e paciência demonstrada ao longo deste percurso.

A toda a BERALT Tin and Wolfram (Portugal) S.A., especialmente ao Eng. Corrêa de Sá pela oportunidade de completar o meu percurso académico desta forma, Ao Eng. Emil Corfu e Eng. Manuel Pacheco pela ajuda e orientação, à D. Fátima e toda a equipa do laboratório e da lavaria pela ajuda, colaboração e ensinamentos.

À Eng. Helga Jordão pela disponibilidade demonstrada, pela indispensável ajuda e esclarecimentos dados.

À minha família, especialmente aos meus pais, por nunca me ter faltado nada, e ao meu irmão, por ser um modelo a seguir.

Aos meus amigos e colegas de curso, que me ajudaram directa e indirectamente ao longo desta caminhada: Beatriz, Francisca, Catarina, Bernardo, Vasco, Francisco, Diogo, Pedro, e outros, demasiados para mencionar. E à Débora, pela sua inesgotável paciência e compreensão.

Resumo

O conceito de economia circular pode ser aplicado à exploração mineira nomeadamente na aposta na produção ou melhor aproveitamento de produtos minerais secundários, criando cadeias de valor mais completas, otimizando do uso dos recursos disponíveis e a produção de uma menor quantidade de resíduos.

Este trabalho incidiu sobre a recuperação de zinco de um rejeitado com elevado teor em arsénio, recorrendo à técnica de flutuação por espumas. Amostra utilizada possuía 5,58% Zn, 18,74% As e 0,20% Cu. Para delinear o plano de ensaios laboratoriais recorreu-se a um *design* factorial utilizando uma matriz ortogonal de Taguchi L8(2⁷), manipulando quatro factores a dois níveis, com uma replicação do plano e quatro ensaios no ponto central, totalizando o número de vinte ensaios. As variáveis manipuladas foram o pH, arejamento, dosagem de colectador e dosagem de activador.

Pela realização dos ensaios foi possível aumentar o teor em Zn e de Cu, reduzindo o teor em As, o que resultou em recuperações médias de 61,42% Zn, 25,52% As e 84,46% Cu. Apesar do objectivo da realização dos ensaios ser a flutuação do zinco, a recuperação de cobre foi superior, no entanto o seu teor permaneceu relativamente baixo, não ultrapassando 0,80%. Foi também calculado o índice de selectividade entre o Zn e As. Este índice constitui uma medida da separação de dois elementos na flutuação por espumas.

O *design* factorial com matrizes ortogonais de Taguchi permitiu identificar os factores significativos que influenciaram as quatro respostas analisadas (recuperação de Zn, recuperação de As, recuperação de Cu, e índice de selectividade entre Zn e As). Constatou-se que o pH e o arejamento da polpa foram factores significativos que influenciaram três das respostas analisadas (recuperação de Zn, recuperação de Cu e índice de selectividade), evidenciando uma possível correlação na flutuação de Zn e Cu, e que o pH e o colectador foram os factores significativos no caso da recuperação de As.

Através de regressão linear foi possível obter um modelo da recuperação de As e de Cu, não tendo sido possível para as outras respostas devido à existência de curvatura. A existência de curvatura implica que para ser estimado o modelo, mais ensaios devem ser realizados, de modo a possibilitar a estimação dos termos de ordem superior.

Os resultados mostram que a metodologia aplicada foi eficaz na identificação dos factores mais relevantes para recuperação de cada metal. Para além da expansão do plano factorial, outros trabalhos futuros são sugeridos, como o teste de reagentes alternativos e a realização de ensaios de flutuação inversa.

Palavras-chave: Zinco, arsénio, flutuação, recuperação, selectividade, Taguchi

Abstract

The concept of circular economy can be applied to mineral exploitation in ways such as the increasing of production of secondary mineral by-products, which creates more complete value chains and optimizes the use of the available resources, while generating less waste.

This work focused on zinc recovery from tailings with high arsenic content, using the froth flotation method for the separation of minerals. The studied sample contained 5.58% Zn, 18.74% As, and 0.20% Cu. In order to design the laboratory experimental plan, a factorial design using a Taguchi orthogonal array L8(2⁷) was chosen, where four two-level factors were tested, with one replication of the design and four tests at the centre point, totalling at 20 tests. The controlled factors were pH, pulp aeration, dosage of collector, and dosage of activator.

The tests allowed for the increase in Zn and Cu grades across all trials, while reducing As grade, resulting in the average recoveries of 61.42% Zn, 25.52% As and 84.46% Cu. Even though the objective in conducting the trials was the flotation of zinc, the recovery of copper was superior, however its grade remained comparatively low, not surpassing 0.80%. The selectivity index between Zn and As was calculated, that measures the separation between two elements in froth flotation.

The factorial design using Taguchi's orthogonal arrays allowed to identify the statistically significant factors that influence the four chosen response values (Zn, As, and Cu recoveries, and the selectivity index between Zn and As). It was discovered pH and pulp aeration were the significant factors that influenced three of the analysed response factors (Zn recovery, Cu recovery and the selectivity index), showing a possible correlation between Zn and Cu, and that pH and the collector dosage were the significant factors regarding the recovery of As.

Using linear regression, a model explaining As and Cu recovery in the design space was achieved. The other responses were unable to be modelled due to curvature. The existence of curvature requires the expansion of the experimental plan, i.e. conducting more trials, in order to estimate the higher order terms.

The results show that the applied methodology was effective in identifying the significant factors that influence each metal's recovery. Besides the expansion of the experimental plan, other future works are suggested, such as testing other sets of reagents and the conducting of reverse flotation trials.

Keywords: Zinc, arsenic, flotation, recovery, selectivity, Taguchi

Índice

| | |
|---|------|
| Declaração | i |
| Agradecimentos | iii |
| Resumo | v |
| Abstract | vii |
| Índice de Figuras | xi |
| Índice de Tabelas | xiii |
| Abreviaturas | xv |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Enquadramento do tema | 1 |
| 1.2. Objectivos | 3 |
| 1.3. Estrutura | 3 |
| 2. Estado da arte | 5 |
| 2.1. Flutuação por espumas | 5 |
| 2.1.1. Reagentes da flutuação | 6 |
| 2.2. Flutuação de zinco | 8 |
| 2.3. Depressão de arsénio | 10 |
| 2.6. <i>Design</i> de experiências | 12 |
| 2.6.1. Matrizes ortogonais de Taguchi | 13 |
| 3. Caso de estudo | 17 |
| 3.1. Enquadramento geológico | 17 |
| 3.2. Processamento de minério | 19 |
| 4. Trabalho experimental | 23 |
| 4.1. Amostragem | 23 |
| 4.2. Material e equipamento | 23 |
| 4.3. Identificação de Factores | 26 |
| 4.4. Plano factorial | 28 |
| 4.5. Procedimento laboratorial | 30 |
| 5. Resultados | 33 |

| | |
|---|----|
| 5.1. Análise do teor..... | 33 |
| 5.2. Análise da recuperação..... | 39 |
| 5.4. Índice de selectividade | 42 |
| 5.5. Análise da variância (ANOVA) | 44 |
| 5.6. Discussão de resultados | 51 |
| 6. Conclusões e trabalhos futuros | 55 |
| 6.1 Conclusões..... | 55 |
| 6.2. Trabalhos futuros..... | 56 |
| Referências | 58 |
| Anexos | 64 |
| Anexo I: Diagrama Lavaria da Mina da Panasqueira (1) | 65 |
| Anexo II: Diagrama Lavaria da Mina da Panasqueira (2) | 66 |
| Anexo III: Resultados ensaios de flutuação (Zn %) | 67 |
| Anexo IV: Resultados ensaios de flutuação (As %) | 68 |
| Anexo V: Resultados ensaios de flutuação (Cu %) | 69 |
| Anexo VI: Resultados ensaios de flutuação (teor global) | 70 |
| Anexo VII: Massas dos produtos recolhidos | 71 |
| Anexo VIII: Recuperações cumulativas de Zn nos produtos | 72 |
| Anexo IX: Recuperações cumulativas de As nos produtos | 73 |
| Anexo X: Recuperações cumulativas de Cu nos produtos | 74 |
| Anexo XI: Curvas de recuperação Zn | 75 |
| Anexo XII: Curvas de recuperação As | 77 |
| Anexo XIII: Curvas de recuperação Cu..... | 79 |
| Anexo XIV: Índice de Selectividade | 81 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação do ângulo de contacto. (Tanaka, Lee, & Scheller, 2014)..... | 5 |
| Figura 2. Representação de funcionamento de uma célula de flutuação (Kramer et al., 2012) | 6 |
| Figura 3. Acção e estrutura de molécula de um colector (Wills & Napier-Munn, 2006)..... | 7 |
| Figura 4. Classificação de vários tipos de colectores: aniónicos e catiónicos (Wills & Finch, 2016) | 8 |
| Figura 5. Recuperação de cobre, chumbo e zinco em função do pH (Adaptado de Michaud, 2015) | 10 |
| Figura 6. Influência do pH na recuperação de arsenopirite (Vreugde, 1982)..... | 11 |
| Figura 7. Localização da área de concessão da Mina da Panasqueira na Península Ibérica, e em relação ao concelho da Covilhã (Franco et al. 2014) | 17 |
| Figura 8. Mapa geológico simplificado da Zona de Concessão da Mina da Panasqueira (Franco et al. 2014) | 18 |
| Figura 9. Exemplo de Filão típico da mina da Panasqueira (Pacheco, 2017)..... | 18 |
| Figura 10. Diagrama simplificado do circuito de processamento da calcopirite da Mina da Panasqueira (adaptado de Blanco, 2016)..... | 21 |
| Figura 11. Célula de flutuação Denver - Imagem de catálogo (fonte: https://www.911metallurgist.com/equipment/denver-d12-laboratory-flotation-machine/). | 24 |
| Figura 12. Nível recomendado da polpa para ensaios laboratoriais de flutuação (adaptado de Euros Mineral Consultants, 2012) | 25 |
| Figura 13. Teores em Zn obtidos em cada ensaio, na alimentação reconstituída, flutuado e afundado..... | 37 |
| Figura 14. Representação gráfica dos teores em As obtidos em cada ensaio, comparativamente ao teor em As na alimentação reconstituída | 38 |
| Figura 15. Representação gráfica dos teores em Cu obtidos em cada ensaio, comparativamente ao teor em Cu na alimentação reconstituída..... | 38 |
| Figura 16. Curvas de recuperação relativas ao Zn..... | 40 |
| Figura 17. Curvas de recuperação relativas ao As..... | 41 |
| Figura 18. Curvas de recuperação relativas ao Cu | 41 |
| Figura 19. Distribuição normal dos residuais – R As..... | 46 |
| Figura 20. Residuais vs. valores previstos – R As | 46 |
| Figura 21. Residuals vs. Run – R As | 47 |
| Figura 22. Distribuição normal dos residuais – R Cu | 49 |
| Figura 23. Residuais vs. valores previstos – R Cu | 49 |
| Figura 24. Residuals vs. Run – R Cu..... | 50 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Matriz ortogonal L8(2 ⁷) | 14 |
| Tabela 2. Aliasing de interacções para cada coluna | 15 |
| Tabela 3. Análise química da amostra..... | 23 |
| Tabela 4. Factores escolhidos para análise e respectivos níveis..... | 27 |
| Tabela 5. Colunas do plano factorial | 28 |
| Tabela 6. Matriz Ortogonal do plano dos ensaios | 29 |
| Tabela 7. Resultados obtidos nos ensaios realizados..... | 34 |
| Tabela 8. Teores de alimentação obtidos a partir dos produtos da flutuação..... | 35 |
| Tabela 9. Taxas de enriquecimento médias | 36 |
| Tabela 10. Recuperação no flutuado global média de cada elemento | 39 |
| Tabela 11. Índice de Selectividade | 43 |
| Tabela 12. ANOVA para a recuperação de Zn | 44 |
| Tabela 13. ANOVA para a recuperação de As | 45 |
| Tabela 14. ANOVA para a recuperação de Cu..... | 48 |
| Tabela 15. ANOVA para o índice de selectividade..... | 51 |
| Tabela 16. Resultados de Teor, Recuperação e SI máximo e mínimos por ensaio | 52 |
| Tabela 17. Valores dos factores para cada ensaio | 52 |
| Tabela 18. Resumo dos factores significativos para cada resposta..... | 54 |

Abreviaturas

ANOVA: Análise de variância

DOE: *Design of Experiments*

Lim: Limite

R: Recuperação

Recon.: Reconstituído

SG: densidade relativa

SI: Índice de selectividade

UE: União Europeia

1. Introdução

1.1. Enquadramento do tema

A indústria extractiva desde sempre fornece a matéria prima necessária aos processos de manufactura cujos produtos beneficiam a sociedade, e permitem os avanços tecnológicos que ao longo do tempo tendem a melhorar a qualidade de vida das populações. Para além disso, a indústria traz benefícios ao nível do crescimento económico, como a criação de postos de trabalho, a dinamização e criação de riqueza nas zonas perto dos locais ricos em recursos geológicos, e a nível nacional, com a contribuição de impostos associados à actividade.

De modo a manter a competitividade económica e avançar em direcção à auto-suficiência de recursos minerais na Europa, e contribuir para a mitigação de danos desnecessários ao meio ambiente, surge o conceito de economia circular, onde a maximização do uso eficiente dos recursos disponíveis algo prioritário. A eficiência do uso de recursos fomenta o equilíbrio entre diferentes objectivos ambientais definidos ao nível da União Europeia (UE) enquanto promove o desenvolvimento sustentável (European Association of Mining Industries, 2013).

O conceito de economia circular deve ser aplicado à exploração mineira de diversas formas, nomeadamente na aposta na produção ou melhor aproveitamento de produtos minerais secundários, criando cadeias de valor completas, onde cada componente contribui de acordo com os benefícios que tem a possibilidade de gerar. Os resultados seriam uma optimização do uso dos recursos disponíveis e a produção de uma menor quantidade de resíduos.

O tema abordado nesta dissertação vai ao encontro desta problemática, debruçando-se sobre uma proposta feita pela Beralt Tin and Wofram (Portugal) S.A., empresa que explora as minas da Panasqueira, onde foram realizados ensaios laboratoriais de flutuação com o produto rejeitado do circuito de processamento do cobre (Cu), de modo a analisar a hipótese da possível produção de um concentrado de Zinco (Zn) tendo em conta as dificuldades geradas pelo elevado teor em Arsénio (As) no rejeitado do circuito de processamento de cobre.

A esfalerite, ou sulfureto de zinco é a fonte da vasta maioria do zinco metálico, que constitui o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre, e o seu aproveitamento satisfaz múltiplas necessidades da actividade humana, tendo como principais usos a galvanização de outros metais, prevenindo a sua oxidação, e a sua utilização como uma liga metálica no fabrico de componentes electrónicos, peças de automóveis, etc.. Para além disso, este elemento é também importante na área da saúde, sendo um elemento naturalmente presente no corpo humano e necessário para o seu normal funcionamento (Kropschot & Doebrich, 2011).

Em Portugal, a extracção de minérios de zinco (Zn) gerou cerca de 127 milhões de euros em 2017 (Direção Geral de Energia e Geologia, 2018), e de acordo com dados da World Mining Data, no mesmo ano o país foi o terceiro maior produtor de zinco na União Europeia (UE),

precedido da Irlanda e da Suécia. No total, a UE produziu 5,2% do Zn a nível mundial, no ano de 2014 (Harder, 2018).

Relativamente ao arsénio, classificado como um semimetal, ocorre na natureza na sua forma metálica em baixas concentrações na maioria dos solos, e em concentrações mais elevadas associado a alguns minérios de cobre, chumbo e zinco, sendo a arsenopirite (FeAsS) o mineral mais comum que contém este elemento, com teor em arsénio de 46,01% (Minerals Education Coalition, 2020) (Webmineral, 2020).

Nos concentrados produzidos a partir de minérios de sulfuretos, o arsénio é um elemento indesejado, pois penaliza o valor dos concentrados e reduz a sua vendabilidade. Esta penalização provém do facto do processamento metalúrgico de concentrados com arsénio exigir elevados custos para o controlo dos rejeitados, que têm o potencial de causar elevados níveis de poluição ambiental, devido às descargas de material, emissões de gases e ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Valdivieso et al. 2006).

A maior ameaça do arsénio à saúde pública vem de águas subterrâneas contaminadas, sendo que a utilização destas águas para rega e preparação de alimentos constitui uma fonte de exposição. O arsénio inorgânico é um agente carcinogénico e é o contaminante químico mais significativo nas águas de consumo a nível mundial (World Health Organization, 2018). A contaminação por este elemento pode ser de origens naturais, como em alguns países da América e Ásia, sendo acelerada pela exploração mineira (Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2015).

Para melhorar o desempenho ambiental da indústria em relação à poluição de arsénio, é necessário que este problema seja tido em conta desde o início de um projecto mineiro e em todas as suas fases (exploração, desenvolvimento, operação, e fecho da mina), tendo em consideração as implicações ambientais do processo e incorporando os custos de controlo de arsénio no modelo económico (Wang & Ferron, 2011).

A produção de concentrados por flutuação por espumas nas centrais de processamento de minério pode ser capaz de responder a essa necessidade dupla de flutuar elementos subaproveitados, e remover os elementos indesejados dos fluxos de material. Neste caso de estudo, a alta concentração de arsénio e a especificidade do minério da operação mineira tornam a implementação de uma instalação de flutuação de zinco um desafio complexo que requer a realização de testes laboratoriais para que se possa compreender como os componentes do minério em estudo se comportam no processo de flutuação. Deste modo será possível analisar as variáveis envolvidas (pH, tipos e dosagens de reagentes, tempo de flutuação, etc.) e o próprio desempenho da flutuação, com o objectivo de determinar as condições operacionais que melhor contribuam para a flutuação de zinco e depressão de arsénio neste minério.

1.2. Objectivos

O presente trabalho tem como objectivo a valorização de rejeitados do circuito do cobre da Mina da Panasqueira. Actualmente, o rejeitado da concentração de cobre é depositado na bacia de rejeitados da mina, mas este material possui uma quantidade considerável de zinco (aproximadamente 6%), cujo aproveitamento se tem revelado desafiante devido ao elevado teor em arsénio do material. O presente documento consiste na elaboração de um estudo preliminar que visa possibilidade da produção de um concentrado de zinco a partir do material referido.

O facto do material em análise possuir um teor elevado de arsénio na sua composição levanta problemas relacionados com sua presença enquanto elemento penalizante à vendabilidade do concentrado, portanto, a sua presença deve ser reduzida.

Com este objectivo em vista, foram realizados ensaios laboratoriais de flutuação, usando material proveniente do rejeitado do circuito de processamento de cobre da Mina da Panasqueira, com o intuito de obter dados para análise da influência de algumas variáveis no processo de flutuação por espumas relativamente a este caso de estudo, especificamente com o objectivo de flutuar os minerais de zinco e afundar os minerais portadores de arsénio, que são a componente principal desse material.

A metodologia adoptada na realização desta dissertação seguiu as seguintes etapas:

- 1) Pesquisa sobre metodologias de realização de ensaios de flutuação, flutuação de minérios de zinco, depressão de arsénio e análise estatística (optimização).
- 2) Delineação do planeamento de ensaios fazendo uso de matrizes ortogonais seguindo o método de Taguchi, e realização dos ensaios em laboratório.
- 3) Análise dos resultados obtidos com recurso a métodos estatísticos (ANOVA).

1.3. Estrutura

Esta dissertação está dividida em seis capítulos: Introdução; Estado da arte; Caso de estudo; Trabalho experimental; Resultados; Conclusões.

1. Introdução

Aborda a o enquadramento do tema e os objectivos dos trabalhos realizados.

2. Estado da arte

Apresenta informação sobre o método de flutuação por espumas, no geral, e em relação aos elementos relevantes para os trabalhos laboratoriais.

3. Caso de estudo

Breve descrição do enquadramento geológico e da instalação de processamento de minério (lavaria) da Mina da Panasqueira.

4. Trabalho experimental

Descreve a metodologia usada nos trabalhos de laboratório realizados.

5. Resultados

Onde se apresentam os resultados obtidos dos ensaios, e se procede à respectiva análise.

6. Conclusões

Expõe as conclusões da dissertação e sugere trabalhos futuros.

2. Estado da arte

2.1. Flutuação por espumas

A flutuação por espumas (ou simplesmente flutuação) é um método de separação de minérios que surgiu no início do século XX. Este método permitiu a extração de minérios complexos de baixo teor, cuja exploração não seria possível utilizando os métodos de processamento da época (Milliken, 1962).

Este método de separação tem por base a exploração da diferença de hidrofobicidade dos materiais a separar. Para que as partículas que constituem o minério flutuem, elas têm necessariamente de ser hidrofóbicas. O grau de hidrofobicidade de um material pode ser indicado pelo ângulo de contacto entre a superfície do material e uma gota de água exposta ao ar (Rao & Leja, 2004), como indicado esquematicamente na Figura 1.

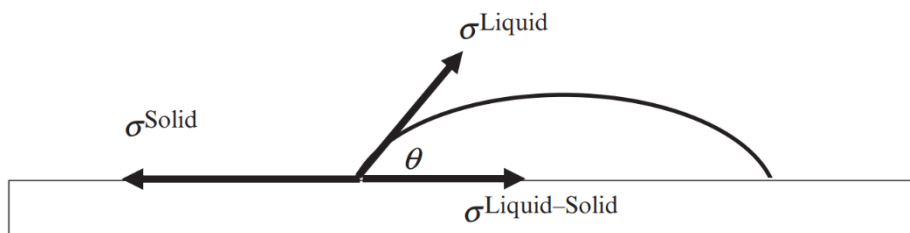


Figura 1. Representação do ângulo de contacto. (Tanaka, Lee, & Scheller, 2014)

Se o ângulo de contacto for superior a 90°, o material é hidrofóbico. Caso contrário o material é considerado hidrofílico.

No processo de flutuação por espumas todas estas fases (sólida, líquida e gasosa) estão presentes, respectivamente, no minério, água, e ar, que juntamente com os reagentes adicionados, constituem aquilo a que se designa de polpa. A polpa é introduzida em células de flutuação (Figura 2), onde se introduz ar, provocando a formação de bolhas. As partículas de minério hidrofóbicas aderem às bolhas de ar quando colidem, que sobem à superfície da célula formando espuma, enquanto que as partículas hidrofílicas afundam na célula. A colisão bolha-partícula é influenciada pelos seus tamanhos relativos. As bolhas devem ter um diâmetro comparável ao das partículas para melhorar a probabilidade de contacto. Algumas partículas hidrofóbicas de minério finas que não consigam aderir a bolhas de ar podem ser levadas para a espuma por arrastamento pelo movimento da água, de forma não selectiva (Kawatra, 2011).

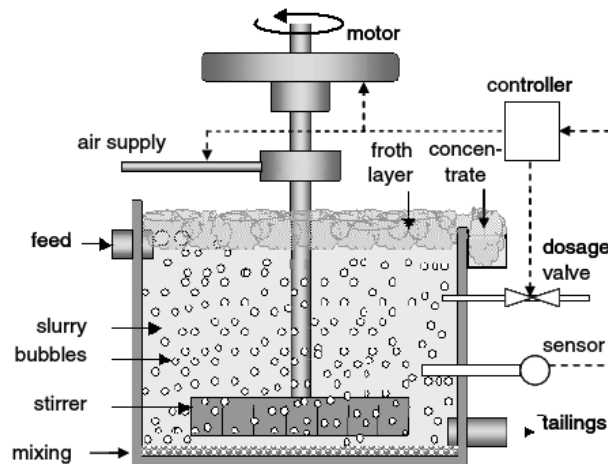


Figura 2. Representação de funcionamento de uma célula de flutuação (Kramer et al., 2012)

Uma das várias vantagens da flutuação é a possibilidade de adicionar reagentes químicos à polpa que selectivamente alterem a superfície dos minerais para que apresentem as propriedades necessárias para ocorrer a separação (Kawatra, 2011).

2.1.1. Reagentes da flutuação

Para auxiliar a separação de minerais, são adicionados reagentes à polpa. Existem vários reagentes, cada um com a sua função, mas os mais importantes são os espumantes, colectores e modificadores (Wills & Finch, 2016).

Os Espumantes possuem três funções principais: Auxiliar a formação e preservação de bolhas pequenas; redução da velocidade de ascensão das bolhas; contribuir para a formação de espuma (Klimper, 1991). Para além destas três funções, os espumantes também contribuem para uma boa dispersão das bolhas na polpa (Kawatra, 2011).

Quanto menor for o diâmetro médio das bolhas, maior será a sua área específica, e maior será a quantidade de bolhas presentes na célula de flutuação. Estes efeitos contribuem para o aumento da taxa de colisão bolha-partícula (Wills & Finch, 2016).

A redução da velocidade de ascensão das bolhas significa um aumento do tempo de residência das bolhas na célula, aumentando a probabilidade de ocorrerem colisões.

A mais fácil formação de espuma significa que as bolhas mantêm a sua integridade estrutural quando chegam ao topo da polpa, permitindo que ocorra transbordo do produto flutuado.

Os espumantes mais usados hoje em dia são alcoóis e poliglicóis (Klimper, 1991). Dos alcoóis, o MIBC (metil-isobutil-carbinol) é dos mais comuns, e os poliglicóis são especialmente versáteis pois podem ser escolhidos consoante propriedades específicas da espuma que sejam desejadas (Kawatra, 2011).

Os colectores são compostos orgânicos capazes de conferir propriedades hidrofóbicas à superfície dos minerais.

Podem ser não-iónicos, geralmente usados com materiais naturalmente hidrofóbicos para aumentar a sua flutuabilidade e, ao serem adsorvidos, aumentam a tendência das substâncias hidrofóbicas repelirem água e se juntarem umas às outras.

Os colectores iónicos são solúveis em água (ao contrário dos não-iónicos) e são heteropolares, significando que as suas moléculas possuem um grupo apolar e um grupo polar (como exemplificado na Figura 3), que pode ser de vários tipos. A parte apolar é repelente à água, enquanto que o grupo polar forma ligações à superfície do mineral e confere ao reagente a sua solubilidade. Na Figura 4 é apresentada uma classificação dos tipos de colectores existentes, com uma indicação sobre a sua aplicabilidade em minerais sulfuretos.

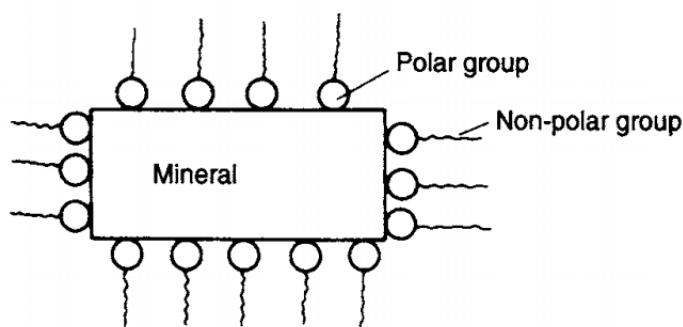


Figura 3. Acção e estrutura de molécula de um colector (Wills & Napier-Munn, 2006)

Os modificadores são usados para alterar a acção do colector. Podem ser usados para auxiliar o efeito dos colectores em minerais específicos, e são de vários tipos: activadores; depressores; dispersantes; reguladores de pH; etc.

Os activadores são reagentes que actuam na superfície dos minerais de modo a que estes reajam com os colectores e se tornem hidrofóbicos. No contexto de flutuação por espumas, isto designa-se por activação dos minerais. Estes reagentes são normalmente sais inorgânicos solúveis, que formam iões reactivos com a superfície do mineral (Wills & Finch, 2016).

Ao contrário da activação, a depressão é usada para aumentar a selectividade da flutuação ao aumentar a hidrofobicidade. Pode ocorrer de várias formas, como adsorção de espécies hidrofílicas, remoção de activadores, e remoção de sais hidrofóbicos (Wills & Finch, 2016).

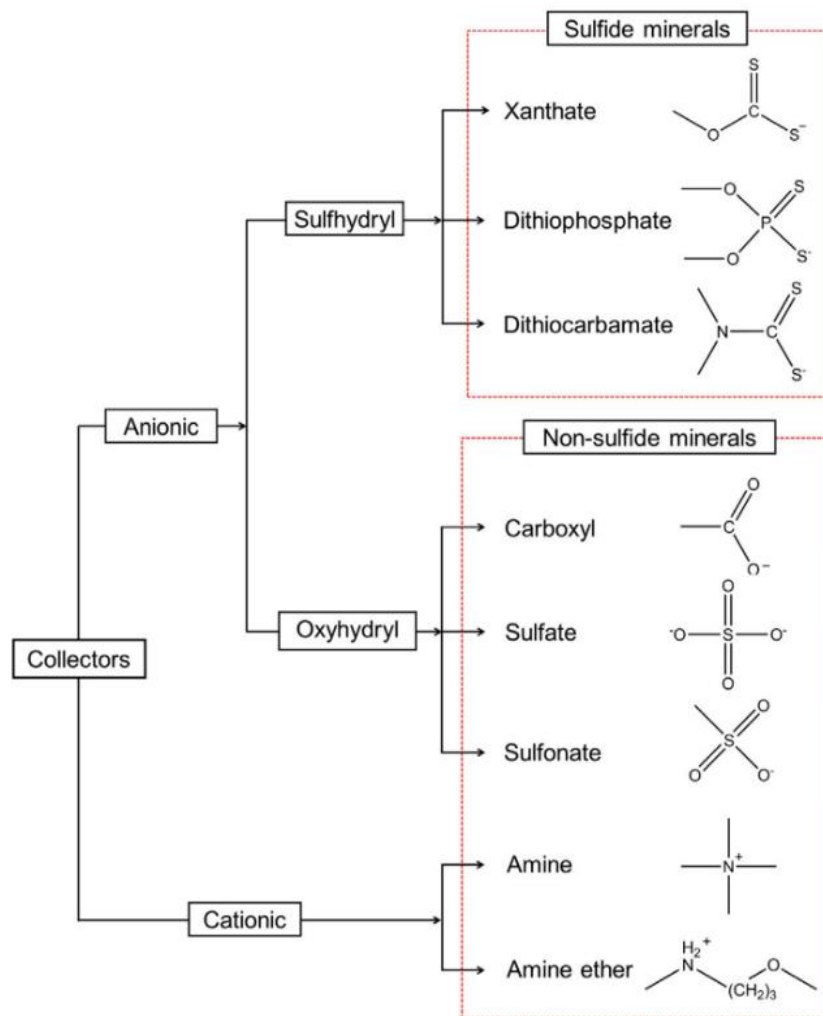


Figura 4. Classificação de vários tipos de colectores: aniónicos e catiónicos (Wills & Finch, 2016)

A regulação de pH tem um papel importante na flutuação. O pH controla a carga da superfície mineral (potencial zeta), que por sua vez influencia as reacções que esta pode ter com os colectores e os agentes reguladores. Na flutuação de sulfuretos, a depressão ou activação dos minerais de sulfuretos ocorre em valores diferentes de pH para cada mineral específico (Wills & Finch, 2016).

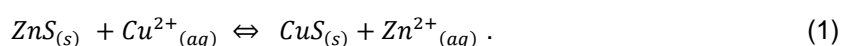
2.2. Flutuação de zinco

Sendo a flutuação por espumas um método provado de separação de minérios sulfuretos, é lógico aplicar-se este processo aos minerais de zinco, como a esfalerite (ZnS), também designada por blenda, que possui na sua composição até 64% de zinco (Webmineral, 2020). A

composição química da esfalerite depende da sua origem e localização, e a esfalerite pura existe apenas raramente na natureza, pois este mineral contém frequentemente impurezas, das quais o ferro constitui o mais frequente. Quando o conteúdo de ferro é superior a 10%, o mineral é designado por marmatite ((Zn, Fe) S), e devido a isso, o seu teor em zinco é inferior (Jeong & Kim, 2018).

Para ocorrer flutuação, por norma é necessária a activação da esfalerite, normalmente adicionando reagentes que tornam a superfície das suas partículas mais propensas à adsorção de colectores. Neste caso, isso é normalmente conseguido com recurso à adição de sulfato de cobre (CuSO₄), mas podem ser usados outros reagentes (Michaud, 2015).

Após a adição de sulfato de cobre, os iões de cobre substituem os átomos de zinco na superfície da esfalerite e criam uma cobertura superficial de sulfato cúprico que reage de forma mais favorável à acção de colectores direccionados aos sulfuretos. A reacção que acontece na activação com sulfato de cobre causa a substituição do Zn²⁺ pelo Cu²⁺ da estrutura da esfalerite (Fuerstenau & Somasundaran, 2003), descrita pela equação química (1)



Os iões de cobre que contribuem para a activação da esfalerite também podem ser provenientes da precipitação de sais de outros minerais presentes na polpa, como na calcopirite, no caso dos sulfuretos complexos (Wang, et al., 1989) . O tempo necessário para a activação eficaz da esfalerite pelo CuSO₄ é apenas cerca de um minuto, no entanto é recomendado que o tempo de activação seja próximo dos cinco minutos de forma a garantir uma boa mistura dos reagentes na polpa (Michaud, 2015).

A flutuação de esfalerite pode ser feita sequencialmente, após a flutuação de outros sulfuretos presentes. Dependendo dos metais existentes, podem ser usadas várias técnicas para obtenção do mineral desejado, que normalmente envolvem a manipulação dos parâmetros de flutuação para cada fase da sequência. O pH que se usa para maximizar a recuperação dos minerais de Zn é geralmente um valor na ordem dos 10 a 12 (ilustrado na Figura 5, em conjunto com dados acerca da recuperação de cobre e chumbo) que também contribui para a rejeição de outros minerais que possam estar presentes no minério, nomeadamente de pirite e arsenopirite.

Os colectores utilizados na flutuação de minério de Zn tendem a ser menos potentes, porque nas etapas onde é usado, a esfalerite já flutua com certa facilidade. Se forem usados colectores mais potentes, o seu uso pode suscitar minerais menos interessantes a subir para o concentrado, para isso pode ser usado um colector à base de xantato (Danafloat, s.d.). É comum o uso de espumantes alcoólicos, para maximizar a selectividade da flutuação.

A flutuação de esfalerite melhora quando o potencial da polpa é elevado (ou seja, quando o resultado total das reacções de oxidação/redução do sistema tendem para a oxidação). Então a recuperação de zinco aumenta quando a polpa é arejada, sendo o efeito mais pronunciado quando se adiciona cal na polpa de flutuação (Asian et al., 2003). O arejamento melhora o efeito activador do CuSO_4 , se este for adicionado à polpa depois de arejada (Houot & Duhamet, 1990).

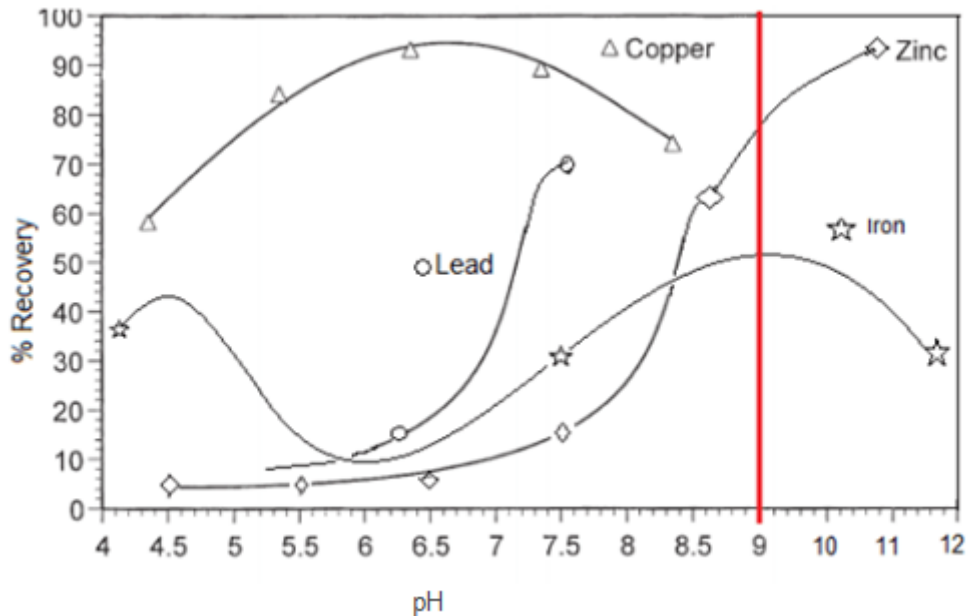


Figura 5. Recuperação de cobre, chumbo e zinco em função do pH (Adaptado de Michaud, 2015)

2.3. Depressão de arsénio

Calibrando os parâmetros nos estágios de flutuação, é possível tentar minimizar a presença de arsénio no concentrado. Em 1982 Vreugde mostrou que, a recuperação de arsenopirite é maior até pH de 7,5, valor a partir do qual a recuperação diminui de forma gradual até se atingir pH 10,5. Acima disso, a recuperação continua a diminuir a uma taxa menor quando comparada com valores de pH abaixo de 10,5. Os resultados de ensaios laboratoriais realizados por Vreugde também indicam que a diminuição da recuperação não é afectada apenas pelo pH, mas que a oxidação provocada pelo arejamento da polpa durante o condicionamento antes do início da flutuação é necessária para causar a depressão da arsenopirite (Vreugde, 1982). A variação da recuperação de arsenopirite em função do pH é ilustrada na Figura 6.

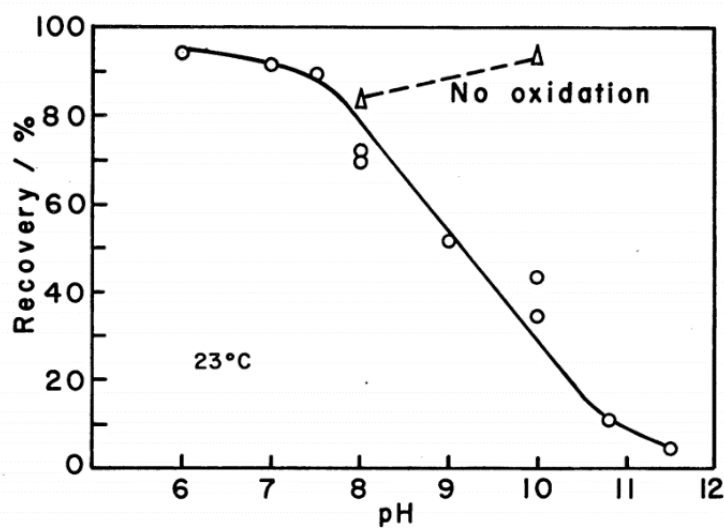


Figura 6. Influência do pH na recuperação de arsenopirite (Vreugde, 1982)

Ainda segundo Vreugde (1982), para a recuperação de arsenopirite ser máxima, deve ser utilizado um valor de pH menor que 7, enquanto que para maximizar a depressão, um pH próximo de 12 é apropriado, considerando sempre os requisitos de pH para a flutuabilidade dos outros minerais presentes, de modo a que haja um equilíbrio que não comprometa a flutuação dos minerais de maior valor económico.

A oxidação dos minerais desempenha um papel que pode afectar a qualidade da sua flutuação. O arejamento da polpa, ou seja, a injeção de ar nas células durante determinado tempo durante o condicionamento, antes da adição de outros reagentes pode contribuir para a oxidação superficial das partículas antes do início da flutuação (Asian, 2003).

A remoção de minerais de arsénio com auxílio de reagentes é uma possibilidade. Foi demonstrado por Lin et al. (2018) que, em ensaios de flutuação de cobre realizados combinando hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) e humato de sódio (SH) como depressores, os resultados mostram que a flutuação de arsenopirite foi inibida, com efeito desprezável na calcopirite. Nestes testes, o teor em arsénio dos concentrados de cobre baixou de 63% para 11% com uso dos depressores, sugerindo-se a sua possível aplicação industrial.

Adicionando peróxido de hidrogénio (H_2O_2) é possível numa diminuição da flutuabilidade da arsenopirite, como demonstrado por Vreugde (1982), com uma maior diminuição com o aumento do tempo de condicionamento para 15 minutos. Foi conseguida uma diminuição significativa da flutuabilidade com a adição de hipoclorito de sódio (NaClO), para além disso, este reagente requer menor quantidade para provocar depressão da arsenopirite do que o necessário no caso do peróxido de hidrogénio (Vreugde, 1982).

2.6. *Design* de experiências

O planeamento de experiências laboratoriais é crucial para garantir que os resultados obtidos sejam objectivos e rigorosos. Com esse intuito foram desenvolvidos métodos de desenho de experiências que permitem uma análise efectiva e coerente dos dados. O design de experiências (DOE – do inglês *Design of Experiments*), também designado por *design* factorial, é uma abordagem usada na definição e investigação das possíveis condições de uma experiência (definida como um conjunto de ensaios) que envolva diferentes factores (Roy, 2010).

O DOE é o método mais eficiente para as experiências que envolvam o estudo dos efeitos de dois ou mais factores, cobrindo todas as combinações possíveis dos níveis dos factores em cada replicação (Montgomery, 2013). Isto é uma vantagem comparativamente a outros métodos como o OFAT (one factor at a time) pois reduz o número de ensaios a realizar, minimizando o gasto de recursos como tempo e materiais. Outra vantagem é a possibilidade da análise do efeito de interações entre factores, que quando ocorrem, torna este método necessário para evitar conclusões incorrectas (Montgomery, 2013). O facto de existirem diversas ferramentas de software que facilitam a análise estatística do DOE também constitui uma vantagem da aplicação deste método.

Relativamente ao número de ensaios, o *design* factorial completo consiste na realização de n^f ensaios, sendo n o número de níveis em consideração e f o número de factores (Davies & John, 2018). É possível constatar que à medida que o número de factores aumenta, o número de ensaios a realizar aumenta exponencialmente, o que pode representar um problema de um ponto de vista de investimento de tempo e recursos. Nesse caso pode recorrer-se ao *design* factorial fraccional, uma variante do design factorial onde apenas se faz uso de um grupo reduzido de ensaios do *design* factorial completo (Montgomery, 2013). Os *design* factorial fraccionais foram introduzidos por Yates (1937), onde o número de ensaios passa a $n^{(f-q)}$, onde q é um número inteiro (1, 2, 3, ...) e representa a fracção do *design* factorial (metade, um quarto, um oitavo, etc) (citado em Wills & Finch, 2016).

As vantagens do DOE aplicam-se à flutuação por espumas na medida em que os sistemas de flutuação são por norma sistemas complexos, onde um número elevado de factores (tanto controláveis quanto não controláveis) tem influência sobre os resultados. Tendo em conta a complexidade do sistema, é natural que interações entre factores possam ter efeitos significativos na resposta (Blanco, 2016) (Salerno et al., 2018). Devido a estes factos, o DOE mostra-se como uma hipótese indicada para o planeamento de experiências que envolvam flutuação por espumas.

Os efeitos são definidos como a alteração do valor das respostas causada por uma modificação do nível de um determinado factor. Podem ser referidos como *Main Effect*, ou efeitos principais, quando relativos aos factores do estudo (Montgomery, 2013). Podem ser descritos pela equação (2)

$$Main\ Effect = \frac{\sum y_+}{n_+} - \frac{\sum y_-}{n_-} \quad (2)$$

onde y_+ e y_- correspondem às respostas nos níveis superior e inferior, respectivamente, e n_+ e n_- correspondem respectivamente ao número de observações nos níveis superior e inferior.

O modelo de previsão é obtido através de regressão linear. A regressão linear é um tipo de análise onde se tenta modelar a relação entre os factores e as respostas de um sistema, ajustando uma equação linear aos dados observados (Stock & Watson, 2003).

2.6.1. Matrizes ortogonais de Taguchi

As matrizes ortogonais (OA – do inglês *orthogonal array*) de Taguchi são um tipo de design factorial fraccional a dois níveis, três níveis ou misto desenvolvidas por Taguchi (1897) (NIST/SEMATECH, 2020).

A escolha da matriz ortogonal que mais se adequa à experiência depende do número de factores do sistema em estudo e do número de níveis que se pretende ter em conta. A própria nomenclatura das matrizes reflecte esse facto, sendo a sua designação a forma $L_a(b^c)$, onde a designa o número de ensaios a realizar, b o número de níveis e c o número de factores (NCSS, 2020).

Alguns exemplos de matrizes ortogonais:

- L4(2³): Até 3 factores a 2 níveis;
- L8(2⁷): Até 7 factores a 2 níveis;
- L9(3⁴): Até 4 factores a 3 níveis;
- L12(2¹¹): Até 11 factores a 2 níveis;
- L16(2¹⁵): Até 15 factores a 2 níveis;
- L16b(4⁵): Até 5 factores a 4 níveis;
- L18(1¹ 3⁷): 1 factor a 1 nível e 7 factores a 3 níveis;
- L25(5⁶): 6 factores a 5 níveis.

Se, por exemplo, se pretender estudar os efeitos de quatro factores, usando nas experiências um valor máximo e um valor mínimo (ou seja, totalizando dois níveis), deve escolher-se a matriz L8(2⁷) para a delineação do plano de ensaios, pois ela é indicada para

experiências onde sejam considerados até 7 factores, e a matriz $L4(2^3)$ indicada apenas até 3 factores, não seria suficiente. Na Tabela 1 apresenta-se a matriz $L8(2^7)$, onde os símbolos “+” e “-” correspondem aos níveis inferior e superior a adoptar para cada factor (de A a G, nas colunas) para cada ensaio.

A selecção dos factores depende do processo em estudo, podendo ser, por exemplo, configurações do equipamento, dosagens de reagentes, escolha de matéria-prima, etc.

Por vezes, há factores incontroláveis, sendo factores externos, que podem exercer alguma influência no processo, como por exemplo a temperatura ou o ruído do ambiente, podendo ser do interesse do investigador registar os seus valores.

Tabela 1. Matriz ortogonal $L8(2^7)$

| Ensaio | A | B | C | D | E | F | G |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | - | - | - | + | + | + | + |
| 3 | - | + | + | - | - | + | + |
| 4 | - | + | + | + | + | - | - |
| 5 | + | - | + | - | + | - | + |
| 6 | + | - | + | + | - | + | - |
| 7 | + | + | - | - | + | + | - |
| 8 | + | + | - | + | - | - | + |

É possível utilizar as OA para analisar os efeitos de interacções de factores, no entanto a interacções têm de ser atribuídas a colunas específicas da matriz, apresentadas na Tabela 2. Como pode ser observado nessa tabela, várias interacções podem ser atribuídas a cada coluna, o que causa confundimento dos termos de interacção. Por exemplo, se se quisesse estudar o efeito da interacção entre os factores A e B, a interacção AB iria ocupar a terceira coluna da matriz ortogonal, ficando confundida com as interacções EF e DG, caso estes factores façam parte do plano factorial.

Após serem atribuídos os factores às respectivas colunas, deve-se aleatorizar a ordem da realização dos ensaios, isto é feito para minimizar o efeito de factores de ruído, que por norma não são controláveis, e podem constituir fontes de erro (Antony, 2014). Factores de ruído comuns incluem picos de energia eléctrica, erros de operador, alterações na temperatura ambiente, diferenças na matéria prima, etc (Antony, 2014). A aleatorização da ordem dos ensaios pode

então contribuir para que as respostas sejam afectas pelos factores de ruído da mesma forma entre os ensaios (Antony, 2014).

Tabela 2. Aliasing de interacções para cada coluna

| | |
|---|-------------|
| A | BC; DE; FG; |
| B | AC; DF; FG; |
| C | AB; EF; DG; |
| D | AE; BF; CG; |
| E | AD; BG; CF; |
| F | AG; BD; CE; |
| G | AF; BE; CD; |

Podem ser feitas replicações do plano factorial, com os objectivos de obter resultados mais precisos e de fornecer uma estimativa do erro (Davies & John, 2018). A diferença dos valores da resposta nos pontos replicados é definida como o Erro Puro (Stat-Ease Inc., 2005). Este tipo de erro pode acontecer devido a erros de operador no procedimento experimental, diferenças a nível da morfologia de partículas, e variações nos factores não controláveis, etc.

O teste *lack of fit* compara o erro residual (diferença entre os valores reais e os valores previstos) com o erro puro a partir dos pontos replicados. Um valor de *lack of fit* significativamente maior que o erro puro indica falta de ajuste do modelo (Stat-Ease Inc., 2005).

A realização de ensaios onde os factores estão parametrizados para valores centrais (contrariamente aos níveis superior e inferior), pode fornecer informação sobre a existência de curvatura. A curvatura ocorre quando a média das respostas do *design* factorial é diferente da média das respostas nos pontos centrais (Stat-Ease Inc., 2005). Se for verificado que a curvatura é significativa, então a parte central do modelo não será capaz de fornecer previsões correctamente, devendo-se aumentar o *design* para estimar os termos de maior ordem (ex.: quadrática) (Stat-Ease Inc., 2005), através da realização de mais ensaios.

A significância estatística destes termos está dependente da definição de um nível de significância α . Um valor razoável para α é 0,05 (Dorazio, 2017). Este valor é comparado com o valor-p e caso este seja inferior ao nível de significância estatística, podemos assumir que o termo é significativo. O método de selecção de factores e interacções a incluir nos modelos de regressão múltipla foram o método *Forward* e *Backward* com o Critério de Informação de Akaike

Os coeficientes de determinação, R^2 ajustado e R^2 previsto, podem ainda contribuir para avaliação do modelo com maior eficácia. O R^2 representa a proporção da variância num factor dependente que pode ser explicada a partir dos factores independentes, fornecendo uma medida de quão bem os resultados observados são replicados pelo modelo (Stat-Ease Inc., 2005). O R^2 ajustado tem em conta o número de parâmetros presentes no modelo, sendo mais baixo com o aumento do número de termos do modelo, e mais elevado se os termos adicionais não acrescentam valor ao modelo (Stat-Ease Inc., 2005). O R^2 previsto indica quão bem o modelo de regressão prevê as respostas para novas observações, e ter uma diferença entre si e o R^2 ajustado de 0.2 (Stat-Ease Inc., 2005).

Para o modelo de regressão linear ser válido, os seguintes pressupostos têm de ser respeitados (Zach, 2020):

1. Linearidade

Deve haver uma relação linear entre os factores e as respostas. Este pressuposto pode ser verificado pela análise dos pontos num gráfico de dispersão.

2. Independência

Os residuais devem ser independentes e não apresentar correlação entre eles. Este pressuposto é verificado pela análise de um gráfico que compare os residuais com a sequência de ensaios realizados.

3. Homoscedasticidade

Neste pressuposto assume-se que os residuais têm variância constante para cada resposta. Isto pode ser verificado pela análise de um gráfico que compare o residual com os valores previstos.

4. Normalidade

Este pressuposto assume a distribuição normal dos residuais. Pode ser verificado pela análise pela análise de um *Q-Q plot* ou *normal probability plot of residuals*.

Verificando estes pressupostos, pode-se assumir a validade do modelo de regressão linear.

3. Caso de estudo

3.1. Enquadramento geológico

A área de concessão da mina localiza-se na Região do Centro de Portugal Continental, na convergência dos distritos de Castelo Branco e de Coimbra, abrangendo as freguesias de Aldeia de S. Francisco de Assis, São Jorge da Beira e Unhais-o-Velho (Pacheco, 2017). A localização da área de concessão da mina encontra-se representada na Figura 7.

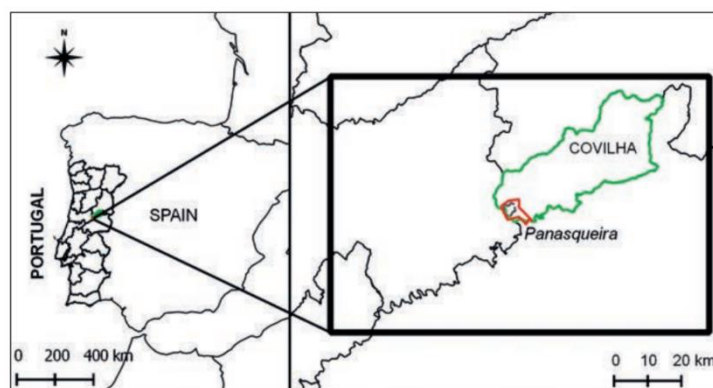


Figura 7. Localização da área de concessão da Mina da Panasqueira na Península Ibérica, e em relação ao concelho da Covilhã (Franco et al. 2014)

A mina situa-se na Zona Centro-Ibérica do Maciço Paleozóico Ibérico (Portugal), que é considerada uma das províncias metalogenéticas mais importantes da Europa, junto ao limite sul do Complexo Granítico Hercínico do maciço da Serra da Estrela. As litologias dominantes na zona da concessão mineira são xistos verdes pré-Ordovício e grauvaques (Franco et al. 2014). A Figura 8 apresenta um mapa geológico simplificado da área.

O jazigo explorado é um corpo mineralizado do tipo filão (apresentado na Figura 9), com orientação sub-horizontal, inserido numa rocha encaixante xistosa. Os filões mineralizados sub-horizontais são de uma matriz de quartzo, que contém minerais de interesse económico, como a volframite, estando também presentes na matriz quartzítica uma grande variedade de espécies minerais consideradas raras (Pacheco, 2017). Os filões apresentam uma inclinação de 8° - 10° SW, com espessura média de 0,3 m e variação entre 0,1 e 1,0 m, com 2 500 m de comprimento, 2 200 m de largura e 500 m de profundidade. No entanto, os limites do corpo mineral ainda não estão devidamente delineados, existindo a possibilidade da descoberta de uma quantidade adicional de recursos (Franco et al. 2014).

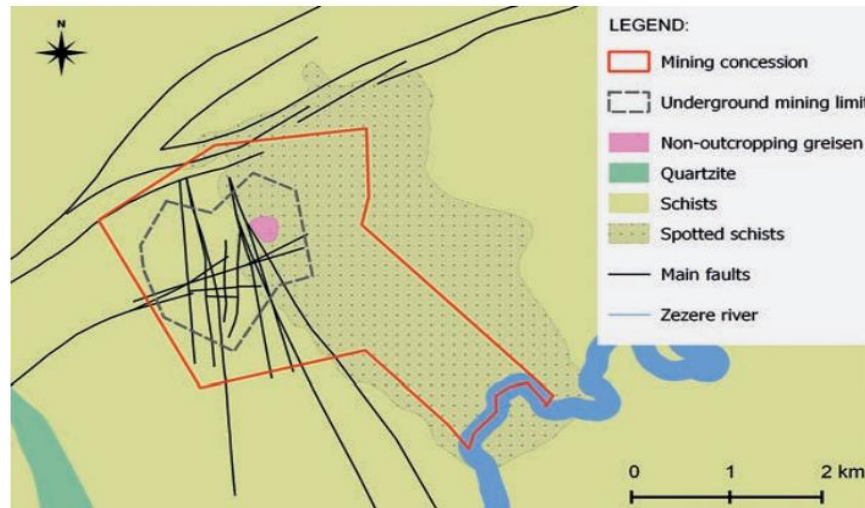


Figura 8. Mapa geológico simplificado da Zona de Concessão da Mina da Panasqueira (Franco et al. 2014)



Figura 9. Exemplo de Filão típico da mina da Panasqueira (Pacheco, 2017)

O principal elemento extraído na Mina da Panasqueira é o tungsténio (W), também designado por volfrâmio, que ocorre nesta região associado ao mineral volframite ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$), cujas mineralizações surgem na forma de cristais semelhantes a pepitas de grande dimensão ou agregados cristalinos, normalmente concentrados perto das margens dos filões de quartzo e ocasionalmente também nas partes centrais dos filões, podendo haver halos de alteração à sua volta. O facto da volframite existir na forma de cristais relativamente grosseiros nos filões e ser

de uma natureza relativamente quebradiça torna a sua libertação¹ um processo mais fácil quando comparada com minerais menos quebradiços (Wheeler, 2016).

Para além dos concentrados de tungsténio, também se produz estanho (Sn), cobre (Cu) e prata (Ag), sendo os primeiros associados aos minerais cassiterite (SnO₂) e calcopirite (CuFeS₂) respectivamente (Franco et al., 2014).

3.2 Processamento de minério

Após a extracção, o tal-qual é moído por uma britadeira de maxilas na câmara de quebragem, no interior mina, e o material agora com calibre + 0 - 100 mm é transportado ao longo de tela transportadora subterrânea até à estação de cominuição, lavagem e classificação. Depois de crivado, o material de calibre + 0.8 - 25 mm constitui a alimentação da separação por meio denso, que faz uso de um hidrociclone onde o meio é mantido com densidade relativa (SG) de 2.7 usando ferrossilício (FeSi). O rejeitado desta etapa possui 10% do WO₃ da alimentação. Sendo constituído principalmente por quartzo e xisto, este material é útil para o sector da construção civil, então uma porção é vendida a empresas ou doada a entidades da autarquia local (Wheeler, 2016) (Pacheco, 2017).

Dos produtos que resultam da separação pelo hidrociclone, a fracção + 3 - 5 mm é moída e recirculada no hidrociclone, enquanto a fracção + 0 - 3 mm alimenta um classificador hidráulico (classificador de rapetas) antes de seguir para mesas de flutuação fílmica, onde os minerais que não apresentam interesse económico (ganga), como quartzo e os silicatos, são removidos, sendo separados dos minerais densos que constituem um pré-concentrado que contém volframite, sulfuretos, cassiterite e siderite (Wheeler, 2016).

O pré-concentrado é condicionado com ácido sulfúrico e fuel-oil, e segue para mesas de flutuação fílmica (mesas oscilantes). Aí, o afundado, que corresponde ao material sem sulfuretos, é seco e classificado em três fracções granulométricas, que serão passadas individualmente em separadores magnéticos, produzindo concentrados de volframite, cassiterite (que alimenta o circuito do estanho) e siderite, com uma pequena presença de ferrossilício (Wheeler, 2016). O teor em WO₃ conseguido nesta fase é na ordem dos 75% (Wheeler, 2016).

O flutuado resultante das mesas de flutuação fílmica é armazenado numa torva que alimenta um moinho de bolas em circuito fechado com um hidrociclone. Aí junta-se outro fluxo de material proveniente do tratamento de lamas resultantes da estação de cominuição, lavagem e classificação (Blanco, 2016).

¹ O grau de libertação de um mineral refere-se à percentagem de partículas abaixo de um calibre a partir do qual as partículas de uma espécie existem livres de outras espécies minerais

O minério é então moído até 60% do material ter calibre inferior a 75 µm (Wheeler, 2016), que corresponde aproximadamente ao calibre de libertação da calcopirite (Blanco, 2016).

Com o objectivo de melhorar a eficiência da flutuação, no circuito de moagem o material é condicionado com os seguintes reagentes (Blanco, 2016):

- Cal (CaO) tem a função de aumentar o pH da polpa para 11,5 – 12;
- Metabissulfito de sódio e AERO 7261A, são usados para deprimir a esfalerite e pirite, e esfalerite e arsenopirite, respectivamente;
- Ditiófosfato AEROFLOAT 208, usado como colectador para a calcopirite;
- AEROFROTH 65, espumante.

Os reagentes são também utilizados no circuito secundário de flutuação da calcopirite, para além da sua adição no afundado do hidrociclone (que volta a passar no moinho) no circuito primário, com excepção do espumante, que é adicionado no transbordo que constitui a alimentação das células de flutuação (Blanco, 2016).

No circuito de estanho, a siderite é removida enquanto que a cassiterite é tratada nas mesas para eliminar as partículas de ganga mais finas, e flutuada para eliminar as partículas restantes de sulfuretos. São produzidas 70 t de concentrado por ano, com teor em Sn de 74% (Wheeler, 2016).

O circuito de cobre, cujo diagrama é apresentado na Figura 10, trata cerca 5 000 t por ano, incorpora um moinho de bolas e sete células de flutuação. No ano de 2016 foram produzidas 380 t de concentrado de cobre, com teor em Cu aproximado de 27% e recuperação 77% e o teor médio de As nos rejeitados de 20%, embora este valor possa chegar a 30% (Wheeler, 2016).

Deste rejeitado do circuito de cobre foi recolhida uma amostra que corresponde ao material com o qual se realizaram os ensaios laboratoriais de flutuação de Zn, cujos resultados são expostos e analisados no presente documento. Devido ao elevado teor em arsénio, é possível concluir que a arsenopirite (teor As de 46%) é o mineral mais abundante no rejeitado no fim desta etapa, o que irá tornar a sua separação dos outros minerais o desafio de maior relevo no trabalho abordado neste caso de estudo.

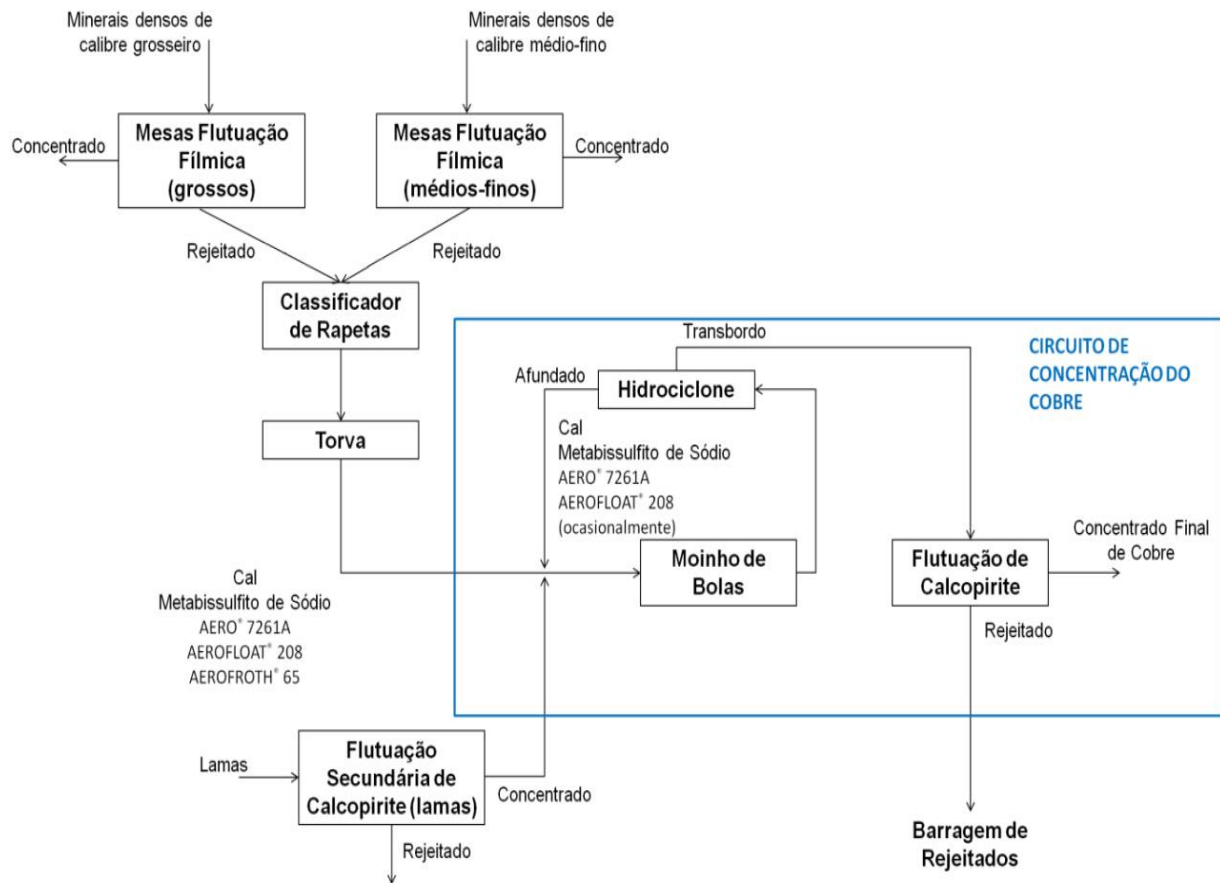


Figura 10. Diagrama simplificado do circuito de processamento da calcopirite da Mina da Panasqueira (adaptado de Blanco, 2016)

4. Trabalho experimental

4.1. Amostragem

A componente laboratorial do trabalho foi realizada no laboratório da Mina da Panasqueira, entre Junho e Agosto de 2019, e consistiu na realização de ensaios de flutuação com o produto rejeitado da flutuação do circuito de processamento de cobre. Após a recolha do material, este foi seco, homogeneizado, enquartado (para redução do tamanho da amostra) e uma fracção armazenada em recipiente acondicionado para o efeito. Granulometricamente, amostra possui calibre 80% < 75 µm.

A análise química da amostra foi realizada com recurso a espectroscopia de Raios X, uma técnica não destrutiva que permite a identificação dos elementos presentes numa amostra, bem como o teor em cada elemento. Os elementos alvo da análise à amostra foram o Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Arsénio (As), que serão também os elementos em análise após a realização dos ensaios. A composição da amostra relativamente a estes elementos é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Análise química da amostra

| Elemento | Teor |
|----------|--------|
| Zn | 5,59% |
| As | 18,74% |
| Cu | 0,20% |

Desta amostra foram então recolhidas subamostras de cerca de 500g com as quais foram realizados os ensaios.

4.2. Material e equipamento

Para a execução dos ensaios laboratoriais descritos no presente capítulo foram utilizados os materiais e equipamentos seguidamente descritos:

Equipamento

- Célula de flutuação laboratorial Denver auto-aspirante com agitação mecânica, capacidade até 3L (Figura 11);

- Medidor de pH e temperatura;
- Estufa.



Figura 11. Célula de flutuação Denver - Imagem de catálogo (fonte: <https://www.911metallurgist.com/equipment/denver-d12-laboratory-flotation-machine/>).

Antes de se proceder com os ensaios, foi feita a calibração da célula de flutuação de acordo com as orientações do documento *Laboratory Float Procedure Update 4 January 2012* disponibilizado pela Euros Consultants.

A calibração da célula envolveu a quantificação do volume água a adicionar ao fazer a polpa, considerando o volume que a polpa ocuparia na célula, a massa e volume das subamostras, e a percentagem de sólidos em peso resultante. Com agitação e circulação de ar, o nível da polpa deve ficar entre 10 e 15 mm abaixo do lábio da célula, como indicado na Figura 12, e a célula deve ser marcada nesse nível. Com a adição de espumante, a coluna de espumas deve ficar ao nível do transbordo (Euros Mineral Consultants, 2012).

A velocidade de rotação das pás que conferem agitação mecânica à célula, é normalmente escolhida com base na análise visual de modo a provocar agitação e suspensão de sólidos adequada, mas não tanta que ocorra derrame da polpa pela parte superior da célula.

Como referido, a célula de flutuação utilizada nos ensaios foi do tipo auto-aspirante, significando que a alimentação de ar é feita pela criação de uma depressão através da rotação do mecanismo de agitação mecânica, com uma válvula do tipo on/off para a entrada de ar. Este tipo de células não requer nenhum sistema adicional de alimentação de ar, no entanto elimina a possibilidade da regulação do caudal de ar que alimenta a célula de flutuação.

Os reagentes usados na flutuação foram seleccionados tendo em conta a disponibilidade no laboratório e após recolha de informação, com o objectivo de aferir quais os reagentes que mais se adequariam aos objectivos do presente trabalho

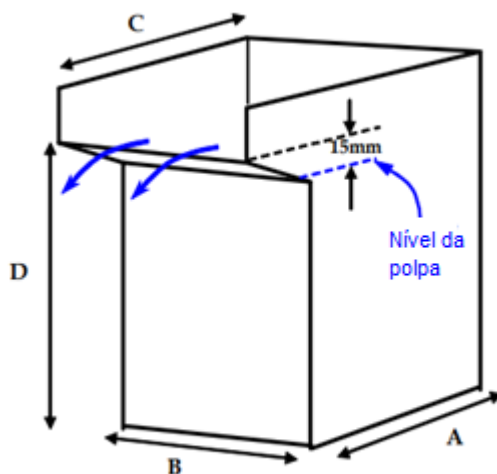


Figura 12. Nível recomendado da polpa para ensaios laboratoriais de flutuação (adaptado de Euros Mineral Consultants, 2012)

Reagentes

- Activador de Zn, Sulfato de Cobre (CuSO_4);
- Colector de sulfuretos Aerofloat 211 (ditiofosfato);
- Espumante Aerofroth 65 (polipropilenoglicol);
- Regulador de pH Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2);

Adicionalmente, deve ser referido que a água utilizada nos ensaios foi recolhida da alimentação das células de flutuação da central de processamento, com objectivo de garantir que as condições operacionais dos ensaios são semelhantes às condições da lavaria, nomeadamente em relação ao pH e mineralização da água, que podem afectar os resultados da flutuação.

4.3. Identificação de Factores

Antes da realização dos ensaios definidos no plano factorial, foram feitos ensaios preliminares com o objectivo de:

1. Obter experiência na condução da técnica laboratorial,
2. Identificar os factores a incluir no plano factorial.

Os factores identificados são apresentados abaixo, podendo ser classificados como manipuláveis ou não manipuláveis, sendo eles:

Factores manipuláveis:

- Percentagem de sólidos em peso;
- Dosagem de colector;
- Dosagem de activador;
- Ordem de adição dos reagentes;
- Tempo de condicionamento de cada reagente;
- pH da polpa;
- Velocidade de agitação mecânica da célula;
- Duração do arejamento da polpa

Factores não manipuláveis:

- Grau de oxidação do material;
- Temperatura ambiente;
- Temperatura da polpa;
- Caudal de alimentação de ar da célula;
- Altura da coluna de espumas.

Dos factores identificados foram seleccionados quatro para incluir no plano factorial, sendo elas:

- pH da polpa;

- Arejamento da polpa.
- Dosagem de colectores;
- Dosagem de activador;

Estes factores foram seleccionados com base na experiência obtida da realização dos ensaios preliminares, e da análise de trabalhos anteriores como em Salerno et al. (2018), Figueira (2018), Blanco, (2016), Aksani & Mian (2001), que indicam que sua influência no fenómeno físico-químico da flutuação é elevada. Para além disso, relativamente aos objectivos do trabalho (flutuação de Zn e depressão de As) estes factores são de especial importância, como referido no capítulo 2 deste documento.

Os níveis superior e inferior dos factores dosagem de colectores, dosagem de activador e pH foram decididos com base em valores referidos em *Mining Chemicals Handbook, Revised Edition* (Cytex Industries Inc., 2002), onde as dosagens de colectores e activador em se referem a gramas de reagente por toneladas de alimentação seca. O arejamento da polpa foi definido com base em Aksani & Mian (2001). Os valores referentes aos níveis de cada factor são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Factores escolhidos para análise e respectivos níveis

| Factor | Nível inferior | Nível superior |
|--------------------|----------------|----------------|
| pH | 9 | 12 |
| Arejamento (min) | 0 | 30 |
| Colector (g/t/%Zn) | 1 | 2 |
| Activador (g/t) | 200 | 500 |

Como referido, na flutuação por espumas, os factores envolvidos podem interagir entre eles (Blanco, 2016) (Salerno et al., 2018), sendo que a alteração dos níveis de um pode ter influência nos efeitos causados por outro factor. Para estudar os efeitos resultantes da interacção entre factores, é possível atribuir a determinadas colunas da matriz ortogonal a interacção entre certas variáveis. As interacções em análise foram a interacção pH-arejamento e a interacção pH-colector, e foram seleccionadas com base no pressuposto que o pH pudesse interagir com a oxidação na superfície das partículas provocada pelo arejamento, e também com a correcta adsorção do colector, com objectivo de compreender se as interacções são significativas nas respostas, e de que modo influenciam a flutuação.

Os valores da temperatura da polpa e da percentagem de sólidos em peso foram registados, no entanto, não foram incluídos no plano factorial já que se mantiveram constantes de ensaio para ensaio.

4.4. Plano factorial

A decisão sobre a matriz escolhida e consequentemente, do número de ensaios a realizar, foi determinada pelo tempo disponível para a realização dos ensaios no laboratório da Mina da Panasqueira, tendo também em conta o tempo de resposta relativo às análises químicas necessárias para obter os resultados dos ensaios.

Tendo sido seleccionados para estudo quatro factores e duas interacções, a matriz de Taguchi escolhida foi a matriz $L8(2^7)$, que permite analisar o efeito até sete factores a dois níveis. Para aumentar a robustez dos resultados realizou-se uma repetição da matriz (identificada no plano como $L8^*$), ou seja, foram realizados dezasseis ensaios. A estes ensaios, adicionaram-se quatro ensaios sobre o ponto central para analisar a curvatura e quantificar o erro puro, perfazendo um total de vinte ensaios.

A Tabela 5 apresenta a correspondência entre os factores e a sua representação no plano factorial. As colunas A, B, D, e F foram colunas reservadas aos factores principais e as colunas C e E foram reservadas para o estudo dos efeitos das interacções entre factores. A coluna G não possui nenhum factor atribuído, o que permite aumentar um grau de liberdade na estimação do erro.

Na Tabela 6 é apresentado o plano de ensaios, com os níveis definidos para cada um dos quatro factores. A identificação numérica de cada ensaio é apresentada na coluna designada por *Ensaio*, enquanto a coluna *Run* representa a ordem de execução dos ensaios, escolhida aleatoriamente, com o objectivo de minimizar a influência dos factores de erro.

Tabela 5. Colunas do plano factorial

| | |
|---|----------------------------------|
| A | pH da polpa; |
| B | Arejamento da polpa [min] |
| C | Interacção A-B |
| D | Dosagem de colectador [g/t/%Zn]; |
| E | Interacção A-D |
| F | Dosagem de activador [g/t]; |
| G | Erro |

Tabela 6. Matriz Ortogonal do plano dos ensaios

| | Ensaio | Run | A | B | C | D | E | F | G |
|---------------|--------|-----|------|----|---|-----|---|-----|---|
| L8 | 1 | 19 | 9 | 0 | - | 1 | - | 200 | - |
| | 2 | 10 | 9 | 0 | - | 2 | - | 500 | - |
| | 3 | 18 | 9 | 30 | - | 1 | - | 500 | - |
| | 4 | 13 | 9 | 30 | - | 2 | - | 200 | - |
| | 5 | 5 | 12 | 0 | - | 1 | - | 200 | - |
| | 6 | 11 | 12 | 0 | - | 2 | - | 500 | - |
| | 7 | 8 | 12 | 30 | - | 1 | - | 500 | - |
| | 8 | 15 | 12 | 30 | - | 2 | - | 200 | - |
| L8* | 9 | 2 | 9 | 0 | - | 1 | - | 200 | - |
| | 10 | 14 | 9 | 0 | - | 2 | - | 500 | - |
| | 11 | 20 | 9 | 30 | - | 1 | - | 500 | - |
| | 12 | 3 | 9 | 30 | - | 2 | - | 200 | - |
| | 13 | 6 | 12 | 0 | - | 1 | - | 200 | - |
| | 14 | 12 | 12 | 0 | - | 2 | - | 500 | - |
| | 15 | 9 | 12 | 30 | - | 1 | - | 500 | - |
| | 16 | 1 | 12 | 30 | - | 2 | - | 200 | - |
| Ponto central | 17 | 16 | 10,5 | 15 | - | 1,5 | - | 350 | - |
| | 18 | 7 | 10,5 | 15 | - | 1,5 | - | 350 | - |
| | 19 | 4 | 10,5 | 15 | - | 1,5 | - | 350 | - |
| | 20 | 17 | 10,5 | 15 | - | 1,5 | - | 350 | - |

Seleção de respostas

As respostas seleccionadas para a análise foram a recuperação de Zn, As e Cu, e o índice de selectividade entre o Zn e o As. Foram escolhidas estas respostas porque são valores que indicam o desempenho da flutuação e permitem quantificar a separação dos minerais de modo a compreender se o processo decorreu eficazmente. O objectivo dos ensaios relativamente a estes elementos seria o aumento do teor em Zn e a diminuição do teor em As e de Cu.

A recuperação de um dado elemento é definida pela equação (3)

$$R_{i,f}(\%) = \frac{m_{i,c}}{m_{i,f}} * 100 \quad (3)$$

onde $R_{i,f}$ designa a recuperação no flutuado de um dado elemento i , $m_{i,c}$ a quantidade (massa ou caudal mássico) do elemento i no produto flutuado c , e $m_{i,f}$ a quantidade do elemento i alimentação f .

A recuperação fornece um valor percentual da quantidade do material de interesse que é recuperado pela flutuação. Um valor de recuperação de 100% indica que a totalidade do material flutuou. Este valor pode ser comparado entre os diversos constituintes da alimentação da célula de flutuação para se obter uma indicação sobre a eficiência da flutuação, analisando não só a flutuabilidade dos minerais de interesse económico como a dos minerais a rejeitar.

A selectividade da flutuação pode ser avaliada recorrendo ao índice de selectividade (SI) proposto por Gaudin (1957), definido pela equação (4)

$$SI = \sqrt{\frac{R_{1,c} * R_{2,t}}{(100 - R_{1,c}) * (100 - R_{2,t})}} \quad (4)$$

onde se compara a recuperação de dois minerais não só no flutuado c , como no afundado t , obtendo se então uma avaliação efectiva da sua separação (Rey, 2019) (Nuri et al., 2016).

O cálculo do índice de selectividade (SI) de Gaudin permite avaliar a separação entre dois materiais sujeitos ao processo de flutuação por espumas. Podendo se admitir que quanto maior for o SI, maior é a selectividade da flutuação, ou seja, houve uma separação mais eficaz dos materiais em análise.

Ainda que a análise do processo de flutuação deva ser feita com base em estudo cinético, em particular dos parâmetros do modelo cinético de 1ª ordem, a recuperação é uma variável de percepção imediata que mais facilmente é usada nas instalações industriais. Assim, a variável usada neste trabalho como resposta foi a recuperação dos elementos químicos no flutuado ao fim de 16 minutos de flutuação. Foi ainda usado o índice de selectividade de Gaudin entre os elementos Zn e As (Albjanic et al., 2015).

4.5. Procedimento laboratorial

A realização dos ensaios seguiu um procedimento laboratorial definido com base nos procedimentos habituais dos ensaios de flutuação, de forma a reduzir a variação dos factores

que não são alvo deste estudo, e de minimizar o erro associado à contribuição de factores externos inerentes à realização de ensaios laboratoriais.

O procedimento seguiu as etapas descritas abaixo por ordem cronológica:

1. Deposição do material na célula e registo da sua massa;
2. Adição de água e agitação com espátula, de modo a que as partículas permaneçam em suspensão;
4. Arejamento da polpa (apenas nos ensaios onde este parâmetro é relevante): ligar agitador mecânico da célula de flutuação a 1500 R.P.M., com válvula do ar aberta;
5. Regulação do agitador mecânico até 500 R.P.M., com a válvula de ar fechada;
6. Adição de activador e aguardar tempo de condicionamento de 5 minutos;
7. Adição de colector e aguardar tempo de condicionamento de 3 minutos;
8. Medição de valor de pH da polpa e adição de Ca(OH)_2 gradualmente até se atingir o valor de pH pretendido;
9. Adição de espumante (1 gota);
10. Aumento da velocidade de rotação para 1500 R.P.M;
11. Abertura da válvula de ar, dando início à formação da coluna de espumas;
12. Recolha dos concentrados aos 1, 4 e 16 minutos;
13. Secagem dos produtos (flutuado e afundado) na estufa (tempo mínimo 12h);
14. Determinação da massa dos produtos;
15. Preparação dos produtos para análise química e envio para o laboratório.

A análise química foi realizada no laboratório da Mina da Panasqueira, recorrendo ao método de espectroscopia de Raios X, onde se analisou a presença e o teor em Zn, As e Cu nos três flutuados e no afundado relativos a cada ensaio.

5. Resultados

Os resultados obtidos foram primeiro analisados globalmente em termos dos teores e recuperação obtidos nos produtos da flutuação e posteriormente foi determinado o índice de selectividade. Na segunda parte deste capítulo, avalia-se o efeito das variáveis manipuladas (pH, duração do arejamento e doses de colectador e de activador da esfalerite) na recuperação dos metais no produto flutuado ao fim de 16 minutos de flutuação.

5.1. Análise do teor

Através da análise química foi possível quantificar os teores em zinco, cobre e arsénio dos produtos resultantes dos ensaios de flutuação. Estes resultados são apresentados na Tabela 7, que inclui os teores de Zn, As e Cu, nos flutuados (c_1 , c_2 , c_3) referentes às três recolhas de flutuado que ocorreram ao fim de 1 min, 4 min e 16 min respectivamente, bem como no afundado (t), por cada ensaio (E).

A fim de se conhecer o teor dos elementos no produto flutuado global em cada ensaio, recorreu-se à equação (5), que descreve o cálculo do teor ponderado pela massa de cada flutuado recolhido

$$Teor_i = \frac{m_1 * c_i^1 + m_2 * c_i^2 + m_3 * c_i^3}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (5)$$

onde $Teor_i$ representa o teor do flutuado global em cada elemento i por ensaio, c_i^1 , c_i^2 e c_i^3 representam os teores em cada elemento i nos flutuados 1, 2 e 3, e m_1 , m_2 e m_3 a massa de cada produto.

Tabela 7. Resultados obtidos nos ensaios realizados

| E | c1 (%) | | | c2 (%) | | | c3 (%) | | | t (%) | | |
|----|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|-------|-------|------|
| | Zn | As | Cu | Zn | As | Cu | Zn | As | Cu | Zn | As | Cu |
| 1 | 8,78 | 15,16 | 0,62 | 9,18 | 14,36 | 0,55 | 12,91 | 12,93 | 0,61 | 2,70 | 16,30 | 0,06 |
| 2 | 7,46 | 17,75 | 0,58 | 9,53 | 15,88 | 0,59 | 14,48 | 13,06 | 0,69 | 2,76 | 16,11 | 0,06 |
| 3 | 16,26 | 13,64 | 0,82 | 11,73 | 14,74 | 0,77 | 11,74 | 13,55 | 0,77 | 1,89 | 16,80 | 0,05 |
| 4 | 10,66 | 14,76 | 0,65 | 17,15 | 12,82 | 0,75 | 10,51 | 13,96 | 0,70 | 1,66 | 17,00 | 0,04 |
| 5 | 9,40 | 16,87 | 0,58 | 8,24 | 16,26 | 0,55 | 7,39 | 13,96 | 0,56 | 2,02 | 16,31 | 0,01 |
| 6 | 6,96 | 17,77 | 0,51 | 8,34 | 16,60 | 0,50 | 11,18 | 14,06 | 0,55 | 2,50 | 15,85 | 0,04 |
| 7 | 12,14 | 18,21 | 0,61 | 8,54 | 18,53 | 0,52 | 9,51 | 16,11 | 0,57 | 1,67 | 15,77 | 0,03 |
| 8 | 9,57 | 16,42 | 0,51 | 6,88 | 16,72 | 0,50 | 7,30 | 14,29 | 0,51 | 1,68 | 16,35 | 0,01 |
| 9 | 12,08 | 15,12 | 0,67 | 10,91 | 15,09 | 0,64 | 12,98 | 14,02 | 0,70 | 2,15 | 16,74 | 0,05 |
| 10 | 7,60 | 17,06 | 0,57 | 8,95 | 15,75 | 0,58 | 14,26 | 13,05 | 0,66 | 2,84 | 16,17 | 0,07 |
| 11 | 15,01 | 12,98 | 0,71 | 11,11 | 13,97 | 0,72 | 11,12 | 12,38 | 0,72 | 1,77 | 16,86 | 0,04 |
| 12 | 13,57 | 13,87 | 0,59 | 7,12 | 15,93 | 0,47 | 6,30 | 14,62 | 0,51 | 1,64 | 16,73 | 0,04 |
| 13 | 6,55 | 17,96 | 0,53 | 8,46 | 15,75 | 0,52 | 10,18 | 13,23 | 0,61 | 2,93 | 15,85 | 0,04 |
| 14 | 7,69 | 17,53 | 0,49 | 7,33 | 17,03 | 0,50 | 8,23 | 14,42 | 0,51 | 2,39 | 15,82 | 0,03 |
| 15 | 9,10 | 16,52 | 0,51 | 6,97 | 16,82 | 0,54 | 7,61 | 15,05 | 0,58 | 1,89 | 16,04 | 0,01 |
| 16 | 7,37 | 17,40 | 0,46 | 7,52 | 17,10 | 0,49 | 9,11 | 14,63 | 0,54 | 2,20 | 15,69 | 0,01 |
| 17 | 13,74 | 15,87 | 0,66 | 10,94 | 17,08 | 0,63 | 10,70 | 15,36 | 0,65 | 1,76 | 16,18 | 0,04 |
| 18 | 12,14 | 18,21 | 0,61 | 8,54 | 18,53 | 0,52 | 9,51 | 16,11 | 0,57 | 1,67 | 15,77 | 0,03 |
| 19 | 11,06 | 17,76 | 0,55 | 9,27 | 17,99 | 0,56 | 8,86 | 15,93 | 0,52 | 1,58 | 15,60 | 0,02 |
| 20 | 12,68 | 15,79 | 0,63 | 8,99 | 18,25 | 0,60 | 8,98 | 16,98 | 0,60 | 1,70 | 16,11 | 0,02 |

Reconstituição dos teores da alimentação

Com os teores dos produtos da flutuação é possível obter o teor da alimentação de cada ensaio, apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Teores de alimentação obtidos a partir dos produtos da flutuação

| Ensaio | Zn Recon. % | As Recon. % | Cu Recon. % |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 3,94 | 15,97 | 0,15 |
| 2 | 4,05 | 16,23 | 0,17 |
| 3 | 3,99 | 16,31 | 0,18 |
| 4 | 3,83 | 16,42 | 0,17 |
| 5 | 3,82 | 16,34 | 0,15 |
| 6 | 4,05 | 16,18 | 0,18 |
| 7 | 4,46 | 16,48 | 0,20 |
| 8 | 3,94 | 16,33 | 0,17 |
| 9 | 4,00 | 16,40 | 0,17 |
| 10 | 4,01 | 16,18 | 0,17 |
| 11 | 3,93 | 16,17 | 0,17 |
| 12 | 4,02 | 16,16 | 0,17 |
| 13 | 4,07 | 16,14 | 0,17 |
| 14 | 4,07 | 16,21 | 0,18 |
| 15 | 3,99 | 16,16 | 0,18 |
| 16 | 4,01 | 16,14 | 0,17 |
| 17 | 4,05 | 16,17 | 0,17 |
| 18 | 4,30 | 16,42 | 0,19 |
| 19 | 4,16 | 16,17 | 0,18 |
| 20 | 4,10 | 16,24 | 0,17 |

Constata-se que os teores de alimentação reconstituída são diferentes dos teores resultantes da análise química da amostra (Zn 5,59%, As 18,74%, Cu 0,20%), sendo em todos os ensaios, mais baixos que os teores na amostra. Como se pode verificar no anexo VII, não houve perdas de material significativas e os teores nos elementos da alimentação de cada ensaio são muito próximos com um desvio máximo de 0,34% no teor em Zn . Assim, para o cálculo das recuperações foram usados os teores da alimentação reconstituída.

Com o objectivo de obter uma análise primária geral aos resultados, foi calculada a média aritmética dos teores obtidos por elemento e calculada a taxa de enriquecimento média relativamente aos teores da amostra, dados apresentados na

Tabela 9.

A taxa de enriquecimento média foi calculada recorrendo à equação (6)

$$T. \text{ Enriquecimento média} = \frac{\text{Teor Médio do Flutuado}}{\text{Teor Médio Alimentação}} \quad (6)$$

Tabela 9. Taxas de enriquecimento médias

| Elemento | Teor médio alimentação reconstituída (%) | Teor Médio do Flutuado (%) | T. Enriquecimento média |
|----------|--|----------------------------|-------------------------|
| Zn | 4,04 | 10,13 | 2,51 |
| As | 16,24 | 16,08 | 0,99 |
| Cu | 0,17 | 0,59 | 3,43 |

Pela a observação da

Tabela 9, verifica-se que o maior enriquecimento foi relativo ao cobre, seguido do zinco, tendo o teor em arsénio no flutuado, em média, sido aproximadamente igual ao da alimentação.

Nos gráficos que se seguem (Figura 13, Figura 14, Figura 15) são apresentados os teores em Zn, As e Cu, por cada ensaio, tanto no flutuado como no afundado, e na alimentação reconstituída. É possível verificar que em todos os ensaios, comparativamente à alimentação, os teores em zinco e em cobre no flutuado aumentaram, enquanto que o teor em arsénio neste produto foi mais variável, tendo diminuído nalguns dos ensaios e aumentado noutros.

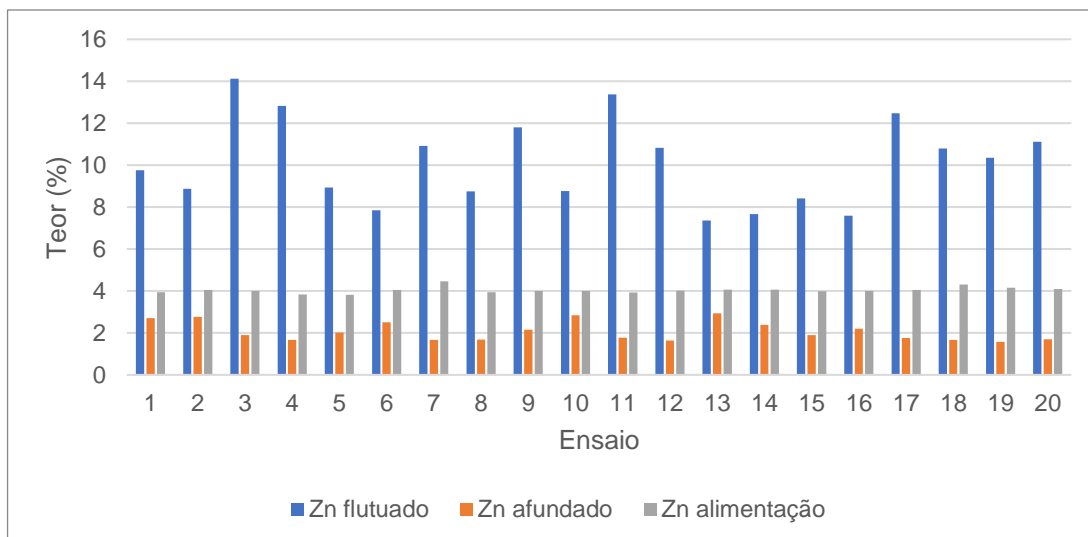


Figura 13. Teores em Zn obtidos em cada ensaio, na alimentação reconstituída, flutuado e afundado

Relativamente ao teor em Zn (que se pretende maximizar) os melhores ensaios foram o 3 e o 11 (respectivamente com 14,12% e 13,37%), sendo os piores os ensaios 13 e 16, onde os teores foram de 7,36% e de 7,59%.

Relativamente ao teor em As (que se pretende minimizar) os ensaios com melhores resultados foram os mesmos que no caso do Zn, o 3 e o 11, com teores de 13,98% e 13,18%, enquanto os piores foram os 7 e 18, com teores de 18,11% e 18,01%, verificando-se um aumento do seu teor relativamente à alimentação.

Relativamente ao elemento Cu, o objectivo seria minimizar a sua presença nos concentrados, tendo em conta o objectivo de concentrar o zinco. No entanto pode ser verificado que em todos os ensaios, a sua concentração no produto flutuado aumentou. Sendo os ensaios 3 e 11 aqueles cujas condições operacionais mais beneficiaram a sua flutuação, obtendo-se teores de 0,80% e 0,71%, e os ensaios 14 e 16 aqueles onde se obtiveram os teores mais baixos (0,49% e 0,48%).

É de salientar também que devido ao baixo teor deste mineral nos ensaios 5 e 8, não foi detectada a presença de cobre no afundado, assumindo-se o teor em Cu de 0,005% nestes casos (metade do valor de detecção). Os resultados dos ensaios relativamente ao teor em Cu são apresentados na Figura 15.

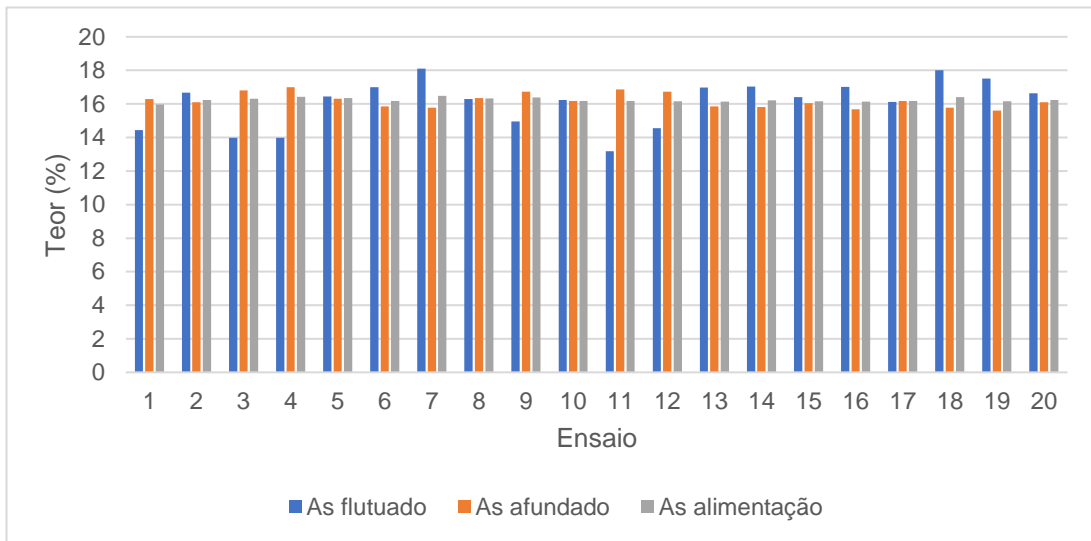


Figura 14. Representação gráfica dos teores em As obtidos em cada ensaio, comparativamente ao teor em As na alimentação reconstituída

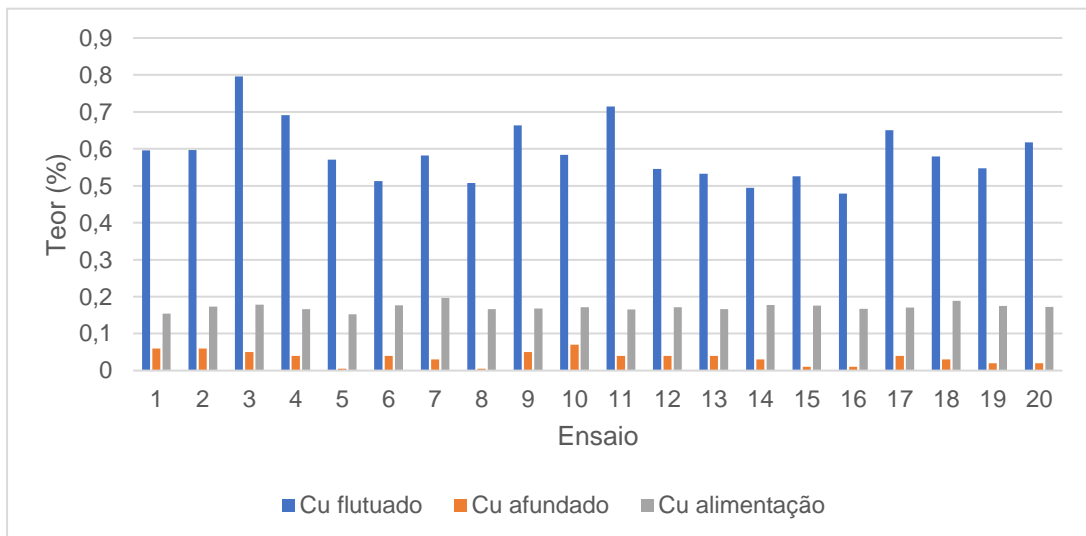


Figura 15. Representação gráfica dos teores em Cu obtidos em cada ensaio, comparativamente ao teor em Cu na alimentação reconstituída

5.2. Análise da recuperação

O cálculo da recuperação (equação 3) é importante para a avaliação do processo de flutuação, pois indica a quantidade do material de interesse no produto flutuado, relativamente à quantidade do mesmo material na alimentação.

Calculando as médias das recuperações no flutuado global obtidas no conjunto dos ensaios, obtêm-se os dados apresentados na Tabela 10, onde é possível verificar a maior recuperação média do elemento Cu, seguidamente da do Zn e da do As.

Tabela 10. Recuperação no flutuado global média de cada elemento

| Elemento | Recuperação média (%) |
|----------|-----------------------|
| Zn | 61,42 |
| As | 25,58 |
| Cu | 84,46 |

As curvas de recuperação em função do tempo cumulativo de flutuação obtidas em todos os ensaios são apresentadas nas Figura 16, Figura 17 e Figura 18. Cada gráfico corresponde às recuperações relativas a apenas um elemento, podendo ser também consultados nos Anexos XII, XIII e XIV os gráficos com a mesma informação, porém discriminada por ensaio.

Relativamente ao Zn (Figura 16), os valores mais baixos de recuperação no flutuado ao fim de 16 minutos foram 43,17% no ensaio 10 e 43,61% no ensaio 1. Os ensaios que registaram os valores mais elevados foram os ensaios 7 e 19, com 73,89% e 73,18% respectivamente.

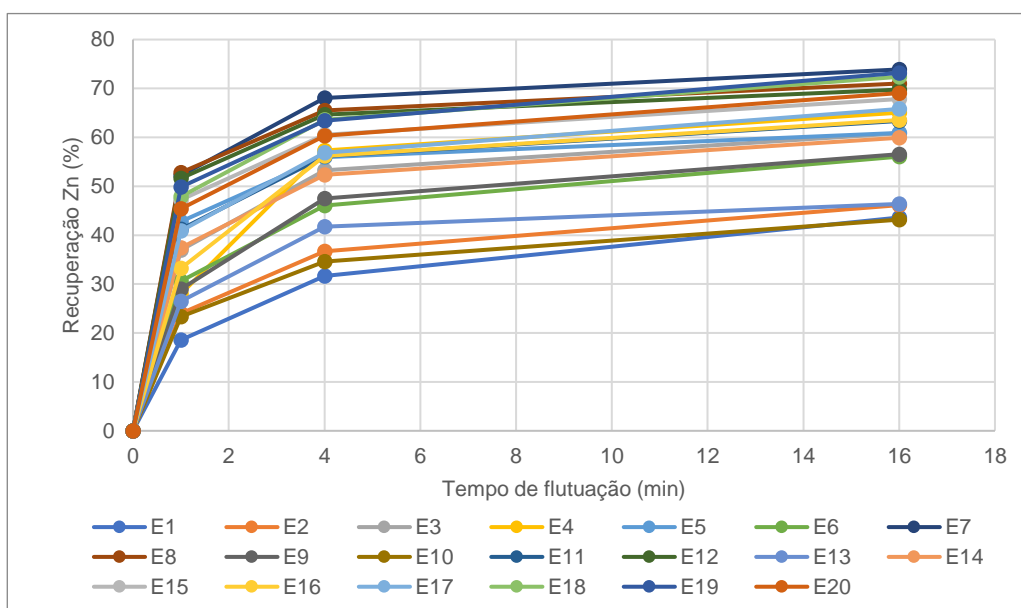


Figura 16. Curvas de recuperação relativas ao Zn

No caso do As (Figura 17), a recuperação no fluído ao fim de 16 minutos de flutuação teve como valores mínimos 14,74% e 15,75% nos ensaios 3 e ensaio 11, enquanto as recuperações maiores foram nos ensaios 16 e 7, onde se verificaram respectivamente os valores de 35,40% e de 33,21%.

Relativamente ao Cu (Figura 18), os valores de recuperação mais baixos foram de 67,98% e 67,25%, nos ensaios 1 e 10, e os valores mais elevados de 97,95% e 96,15% nos ensaios 8 e 15.

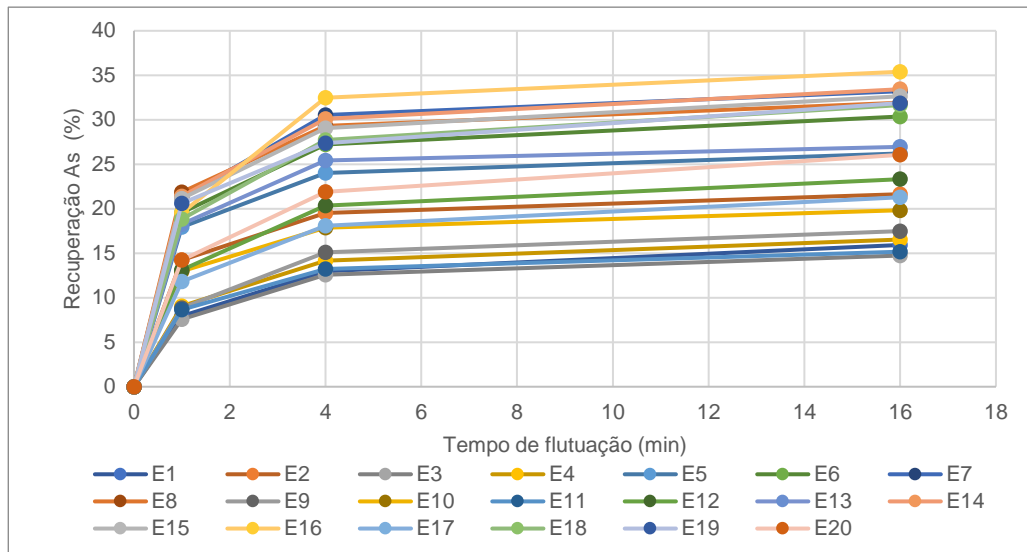


Figura 17. Curvas de recuperação relativas ao As

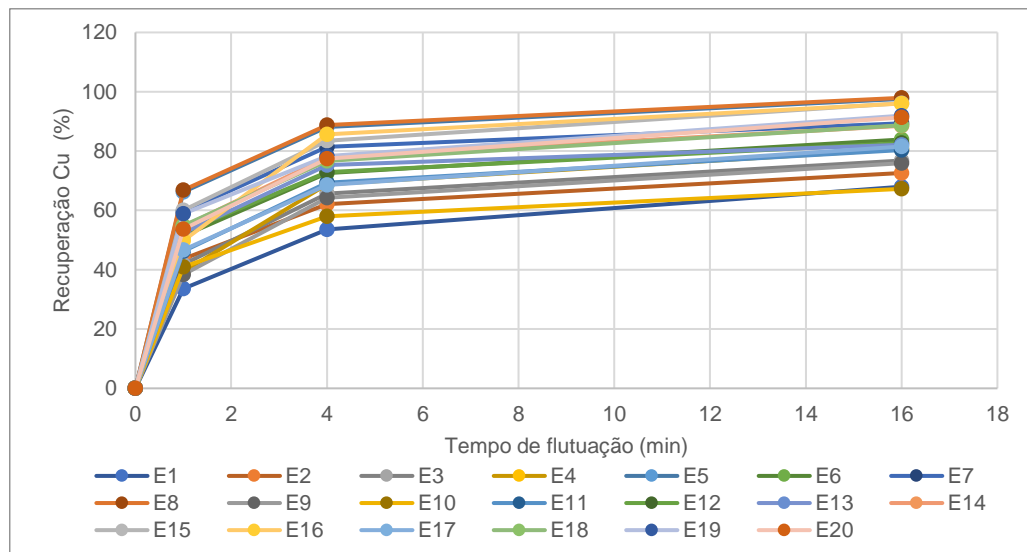


Figura 18. Curvas de recuperação relativas ao Cu

A análise das figuras 16, 17 e 18 indica que os minerais portadores de Cu são os que mais são recuperados, demonstrando a necessidade de estudar formas de induzir a sua depressão. Por outro lado, a recuperação dos minerais de Zn e de As varia com as condições de flutuação usadas sendo maioritariamente superiores no caso do Zn do que no As. Adicionalmente, pode concluir-se que a flutuação dos três minerais se dá quase totalmente nos primeiros 4 a 5 minutos da flutuação .

5.4. Índice de selectividade

O cálculo do índice de selectividade (SI) de Gaudin (equação 4) permite avaliar a separação entre dois materiais sujeitos ao processo de flutuação por espumas. Quanto maior for o SI, maior é a selectividade da flutuação.

Os resultados do cálculo do índice de selectividade são apresentados na Tabela 11. A segunda coluna é referente ao SI entre o zinco e arsénio, e a terceira coluna da tabela é referente ao SI entre o zinco e o cobre.

Pela análise dos dados apresentados na tabela é possível verificar que os melhores ensaios relativamente à selectividade Zn/As foram os ensaios 4 e 11, onde se obtiveram os valores 3,06 e 3,11 respectivamente. Os ensaios 13 e 6 foram aqueles onde se obtiveram os valores de SI mais baixos, de 1,53 e 1,71 respectivamente.

Relativamente à selectividade Zn/Cu, os valores mais elevados de SI foram nos ensaios 3, e 12, tendo o primeiro SI de 0,68 e o último 0,70. Os valores mais baixos foram os ensaios 5 e 8, com SI igual a 0,20 e 0,28.

Tabela 11. Índice de Selectividade

| Ensaio | SI Zn/As | SI Zn/Cu |
|--------|----------|----------|
| 1 | 2,02 | 0,60 |
| 2 | 1,76 | 0,57 |
| 3 | 3,00 | 0,68 |
| 4 | 3,06 | 0,67 |
| 5 | 2,09 | 0,20 |
| 6 | 1,71 | 0,49 |
| 7 | 2,39 | 0,58 |
| 8 | 2,29 | 0,23 |
| 9 | 2,48 | 0,64 |
| 10 | 1,75 | 0,61 |
| 11 | 3,11 | 0,65 |
| 12 | 2,75 | 0,70 |
| 13 | 1,53 | 0,43 |
| 14 | 1,73 | 0,44 |
| 15 | 2,09 | 0,29 |
| 16 | 1,78 | 0,27 |
| 17 | 2,67 | 0,66 |
| 18 | 2,38 | 0,58 |
| 19 | 2,41 | 0,49 |
| 20 | 2,52 | 0,46 |

5.5. Análise da variância (ANOVA)

Nesta secção, são apresentadas as tabelas ANOVA para cada uma das 4 respostas seleccionadas (recuperação de Zn, recuperação de As, recuperação de Cu e o índice de selectividade entre Zn e As) Os modelos de regressão múltipla apresentados foram seleccionados pelo método automático *Forward* e *Backward* tendo como critério o Critério de Informação de Akaike.

Recuperação de Zn

Relativamente à recuperação de Zn (ANOVA apresentada na Tabela 12), os factores significativos são o pH e o arejamento da polpa. O valor-p do *lack of fit* de 0,5775 indica que este não é significativo, e que o modelo seria bem ajustado. No entanto sabe-se que devido à existência de curvatura, os pontos centrais não são bem descritos pelo modelo linear. Um modelo de ordem superior seria mais adequado, necessitando a realização de mais ensaios para a estimação dos seus termos.

O erro puro é elevado, evidenciando a variabilidade dos resultados, como já notado pela discrepância dos resultados dos ensaios nos pontos centrais, que acontece de maneira mais ou menos acentuada em todas as respostas.

Tabela 12. ANOVA para a recuperação de Zn

| R Zn | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Média dos Quadrados | Valor-F | Valor-P | |
|--------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------|----------|-------------------|
| Modelo | 1100,74 | 2 | 550,37 | 21,89 | < 0,0001 | significativo |
| A-pH | 162,68 | 1 | 162,86 | 6,48 | 0,0216 | |
| B-Arejamento | 937,87 | 1 | 937,87 | 37,30 | < 0,0001 | |
| Curvatura | 376,96 | 1 | 376,96 | 14,99 | 0,0014 | significativo |
| Residual | 402,34 | 16 | 25,15 | | | |
| Lack of Fit | 106,42 | 5 | 21,28 | 0,79 | 0,5775 | não significativo |
| Erro puro | 295,92 | 11 | 26,90 | | | |
| Total | 1880,03 | 19 | | | | |

Recuperação de As

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da ANOVA da recuperação de As, os factores significativos são o pH e a dosagem de colector. A interacção entre o pH e o arejamento foi incluída no modelo porque se obteve um valor menor de Critério de informação de Akaike. O teste de curvatura não é significativo assim como *teste de lack of fit* .

Tabela 13. ANOVA para a recuperação de As

| R As | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Média dos Quadrados | Valor-F | Valor-P | |
|--------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------|----------|-------------------|
| Modelo | 787,81 | 4 | 196.95 | 21.69 | < 0,0001 | significativo |
| A-pH | 695,21 | 1 | 695,21 | 68,18 | < 0,0001 | |
| B-Arejamento | 7.68 | 1 | 7.68 | 0.85 | 0.3734 | |
| D-Colector | 56,57 | 1 | 56,57 | 5,55 | 0,0316 | |
| AB | 28.35 | 1 | 28.35 | 3,12 | 0,0990 | |
| Curvatura | 29.68 | 1 | 29.68 | 3,27 | 0,0921 | |
| Residual | 127,12 | 14 | 9.08 | | | |
| Lack of Fit | 13.14 | 3 | 4.28 | 4,38 | 0,42 | não significativo |
| Pure Error | 113,98 | 11 | 10,36 | | | |
| Total | 944,61 | 19 | | | | |

Tendo em conta que a curvatura não é significativa, é possível obter um modelo de regressão linear da recuperação em arsénio com os termos pH, Colector, Arejamento e interacção entre pH e Arejamento, apresentado na equação (7)

$$R As = -17.87 + 3.51 * pH - 0.58 * Arejamento + 3.76 * Colector + 0.6 * pH * Arejamento \quad (7)$$

O modelo apresenta um coeficiente de determinação de 0.83, R² Ajustado de 0,79 e R² Previsto de 0,76. De modo a validar ou não o modelo para a recuperação de As, a análise dos gráficos apresentados abaixo permite perceber se o modelo respeita os pressupostos da análise de regressão linear.

O gráfico da probabilidade normal apresentado na Figura 19 indica se os residuais seguem uma distribuição normal, podendo ser tida em conta alguma dispersão.

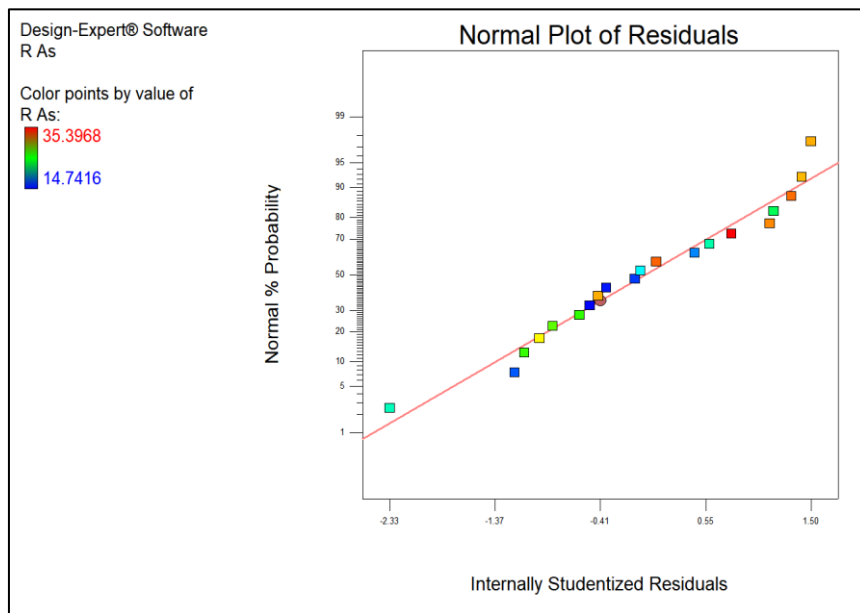


Figura 19. Distribuição normal dos residuais – R As

Na Figura 20 é apresentada a comparação entre os residuais com os valores previstos. A análise deste gráfico tem como objectivo testar a suposição que a variância é constante, devendo apresentar os pontos de forma dispersa e aleatória.

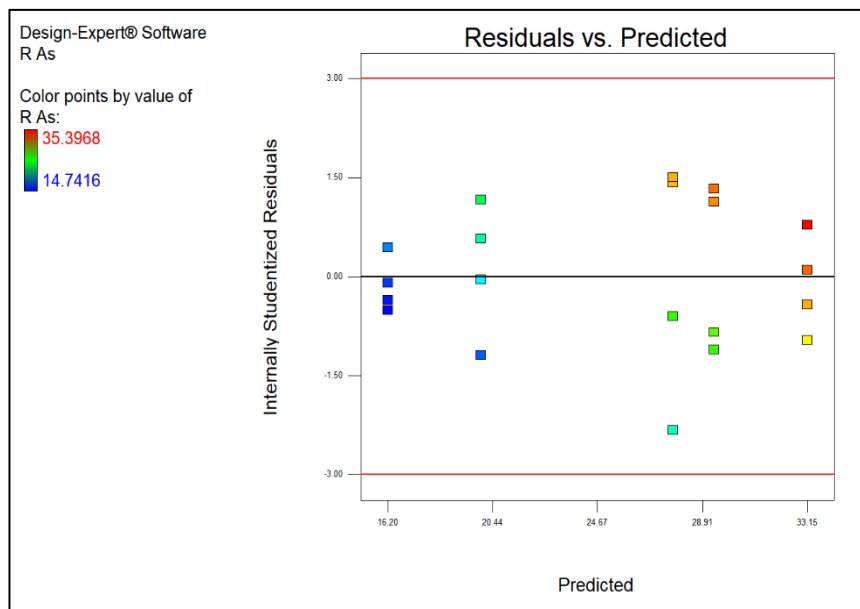


Figura 20. Residuais vs. valores previstos – R As

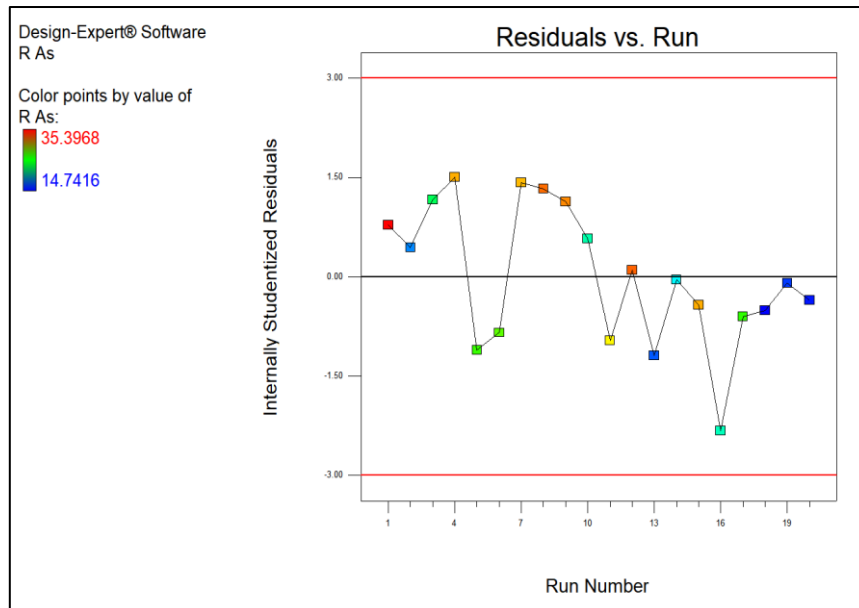


Figura 21. Residuals vs. Run – R As

O gráfico *Residuals vs Run* apresentado na Figura 21 compara os residuais com a ordem de realização dos ensaios, com o objectivo de tentar evidenciar variáveis ocultas que possam ter influenciado a resposta. Este gráfico deve igualmente apresentar uma dispersão aleatória.

Tendo os gráficos de diagnóstico correspondido à avaliação, é possível aceitar o modelo como válido.

Recuperação de Cu

Relativamente à recuperação de Cu, a Tabela 14 mostra que os factores significativos são o pH e o Arejamento, com *lack of fit* não significativo. Pelo teste à curvatura sabemos que a resposta pode ser descrita por um modelo linear usando os termos estatisticamente significativos.

Tabela 14. ANOVA para a recuperação de Cu

| R Cu | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Média dos Quadrados | Valor-F | Valor-P | |
|--------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------|----------|-------------------|
| Modelo | 1270,60 | 2 | 635,30 | 30,99 | < 0,0001 | significativo |
| A-pH | 1013,94 | 1 | 1013,94 | 49,47 | < 0,0001 | |
| B-Arejamento | 256,65 | 1 | 256,65 | 12,52 | 0,0027 | |
| Curvatura | 76,39 | 1 | 76,39 | 3,73 | 0,0715 | Não significativo |
| Residual | 327,97 | 16 | 20,50 | | | |
| Lack of Fit | 50,24 | 5 | 10,05 | 0,40 | 0,8403 | não significativo |
| Pure Error | 277,73 | 11 | 25,25 | | | |
| Total | 1674,96 | 19 | | | | |

Tendo em conta que foi mostrado na secção anterior que, relativamente à recuperação de cobre, a curvatura não é significativa, é possível obter um modelo de regressão linear da recuperação de cobre com os termos pH e arejamento, apresentado na equação (8)

$$R\ Cu = +23,75 + 5,31 * pH + 0,27 * Arejamento \quad (8)$$

O modelo apresenta um coeficiente de determinação de 0,76, R² Ajustado de 0,73 e R² Previsto de 0,67. De modo a validar ou não o modelo para a recuperação de Cu, a análise dos gráficos apresentados abaixo permite perceber se o modelo respeita os pressupostos da análise de regressão linear.

O gráfico da probabilidade normal apresentado na Figura 22 indica se os residuais seguem uma distribuição normal, podendo ser tida em conta alguma dispersão.

Na Figura 23 é apresentada a comparação entre os residuais com os valores previstos. A análise deste gráfico tem como objectivo testar a suposição que a variância é constante, devendo apresentar os pontos de forma dispersa e aleatória.

O gráfico *Residuals vs Run* apresentado na Figura 24 compara os residuais com a ordem de realização dos ensaios, com o objectivo de tentar evidenciar variáveis ocultas que possam ter influenciado a resposta. Este gráfico deve igualmente apresentar uma dispersão aleatória.

Tendo os gráficos de diagnóstico correspondido à avaliação, é possível aceitar o modelo como válido.

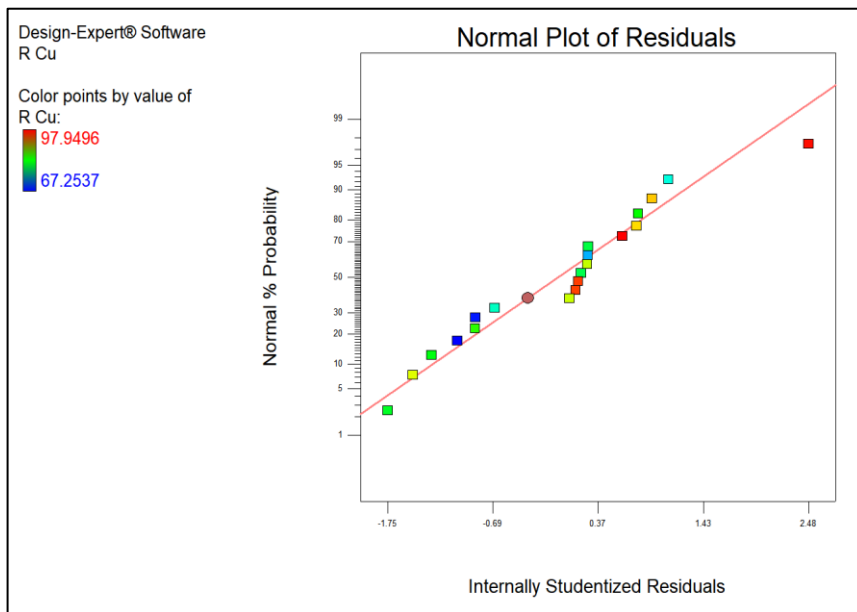


Figura 22. Distribuição normal dos residuais – R Cu

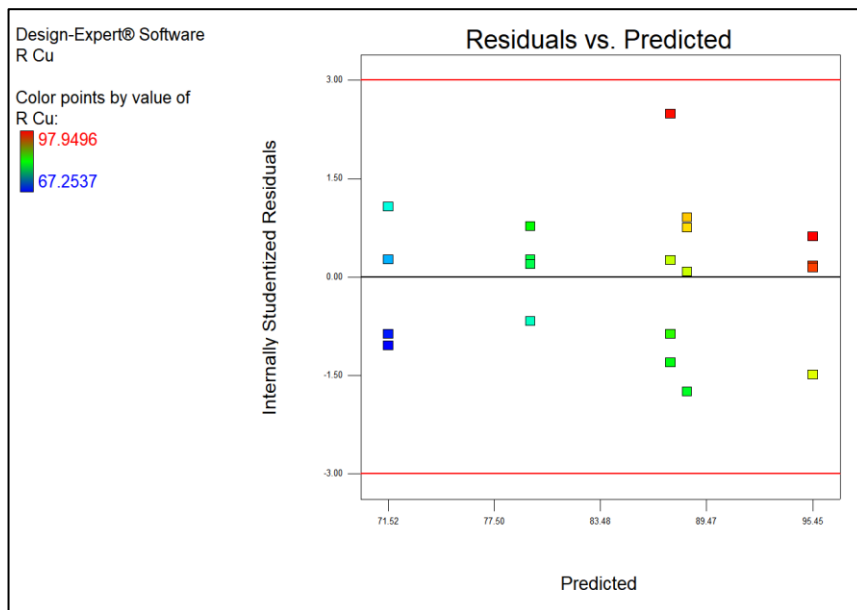


Figura 23. Residuais vs. valores previstos – R Cu

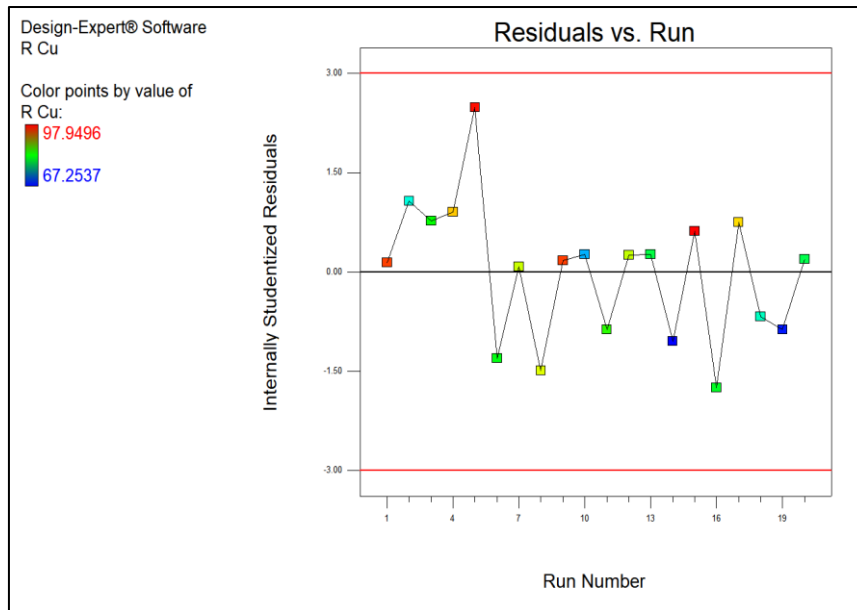


Figura 24. Residuals vs. Run – R Cu

Índice de Selectividade Zn/As

Na Tabela 15 é apresentada a ANOVA para o índice de selectividade relativamente ao zinco e arsénio. Pode-se constatar que os termos significativos são o pH, o arejamento, o colector e a interacção entre o pH e o arejamento.

Tabela 15. ANOVA para o índice de selectividade

| SI Zn As | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Média dos Quadrados | Valor-F | Valor-P | |
|--------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------|----------|-------------------|
| Modelo | 3,58 | 4 | 0,89 | 19,73 | < 0,0001 | significativo |
| A-pH | 1,17 | 1 | 1,17 | 25,92 | 0,0002 | |
| B-Arejamento | 1,82 | 1 | 1,82 | 40,07 | < 0,0001 | |
| D-Colector | 0,22 | 1 | 0,22 | 4,79 | 0,0462 | |
| AB | 0,37 | 1 | 0,37 | 8,15 | 0,0127 | |
| Curvatura | 0,24 | 1 | 0,24 | 5,26 | 0,0378 | significativo |
| Residual | 0,63 | 14 | 0,045 | | | |
| Lack of Fit | 0,095 | 3 | 0,032 | 1,59 | 0,2445 | não significativo |
| Pure Error | 0,54 | 11 | 0,049 | | | |
| Total | 4,45 | 19 | | | | |

5.6. Discussão de resultados

As observações feitas relativamente aos ensaios com resultados mais e menos favoráveis encontram-se resumidas na Tabela 16. Apresentam-se também de seguida os valores das variáveis manipuladas na Tabela 17, para se proceder a uma breve discussão do efeito destas nos resultados.

Tabela 16. Resultados de Teor, Recuperação e SI máximo e mínimos por ensaio

| | | Ensaio | |
|-------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | Valor máximo no flutuado global | Valor mínimo no flutuado global |
| Teor | Zn | 3, 11 | 13, 16 |
| | As | 7, 18 | 3, 11 |
| | Cu | 3, 11 | 14, 16 |
| Recuperação | R Zn | 7, 19 | 1, 10 |
| | R As | 7, 16 | 3, 11 |
| | R Cu | 5, 15 | 1, 10 |
| SI | Zn/As | 4, 11 | 6, 13 |
| | Zn/Cu | 3, 12 | 5, 8 |

Tabela 17. Valores dos factores para cada ensaio

| Ensaio | pH | Ar | Colector | Activador |
|----------------|------|----|----------|-----------|
| 1, 9 | 9 | 0 | 1 | 200 |
| 2, 10 | 9 | 0 | 2 | 500 |
| 3, 11 | 9 | 30 | 1 | 500 |
| 4, 12 | 9 | 30 | 2 | 200 |
| 5, 13 | 12 | 0 | 1 | 200 |
| 6, 14 | 12 | 0 | 2 | 500 |
| 7, 15 | 12 | 30 | 1 | 500 |
| 8, 16 | 12 | 30 | 2 | 200 |
| 17, 18, 19, 20 | 10,5 | 15 | 1,5 | 350 |

É possível observar que o grupo de ensaios 3, 11 apresentou os melhores resultados relativamente aos teores em Zn e As, que se pretendem maximizar e minimizar, respectivamente. Em relação ao Cu (que também se pretende minimizar), também foi neste grupo de ensaios que se obteve o teor mais elevado. Os ensaios 3 e 11 foram realizados nas mesmas condições, com os níveis altos de arejamento, colector e activador, e o nível baixo de pH.

Relativamente ao elemento Cu, o objectivo seria minimizar a sua presença no flutuado. No entanto, pôde ser verificado que em todos os ensaios, a sua concentração no produto flutuado aumentou. Isto pode ser explicado pela acção do colector utilizado, eficaz na flutuação de sulfuretos, e pela não utilização, de um depressor cuja acção dificulte especificamente a flutuabilidade da calcopirite. No entanto, o teor em cobre presente tanto na amostra como flutuado pode ser considerado relativamente baixo (< 0,80%), sendo os ensaios 14 e 16 aqueles onde se obtiveram os teores mais baixos e os ensaios 3 e 11 aqueles cujas condições operacionais mais beneficiaram a sua flutuação, evidenciando a possibilidade de uma correlação com a flutuação de Zn.

Ainda relativamente ao teor, comparando as condições nos ensaios com resultados mais favoráveis (relativamente ao Zn e As), com as daqueles onde se obtiveram os piores resultados, houve um aumento do pH, e uma diminuição da dosagem de activador dos ensaios melhores para os piores, sugerindo que um valor de pH perto de 9 e a dosagem de colector de 500 g/t são mais favoráveis aos objectivos do trabalho.

Relativamente à recuperação, é de notar que o ensaio 7 apresentou uma recuperação elevada tanto de Zn como de As, o que indica uma flutuação pouco selectiva.

Os ensaios 1 e 10 foram os que apresentaram a menor recuperação de Zn e de Cu. Novamente sugerindo uma associação entre estes elementos. Os ensaios 3 e 11, com uma recuperação de As reduzida, correspondem aos ensaios onde os teores em As foram mais baixos.

Para o índice de selectividade, os ensaios melhores, relativamente ao Zn/As, correspondem aqueles em que se obtiveram os teores em zinco mais elevados e os teores em arsénio mais baixos, e também as recuperações de arsénio mais baixas (ensaio 11), mas não as melhores recuperações de zinco. Tendo em conta estas observações, é possível que, ao assumir a selectividade entre o Zn e o As como resposta a maximizar, os valores operacionais óptimos sejam semelhantes aqueles que foram utilizados na realização do ensaio 11.

Os ensaios 6 e 13 foram aqueles onde se obtiveram os valores de SI entre Zn e As mais baixos, indicando que esses foram os ensaios menos selectivos em relação aos minerais de Zn e As, ou seja, a diferença entre as suas recuperações foi menor nestes ensaios. Isto pode constituir evidência para a importância do arejamento da polpa para a flutuação de zinco e depressão de arsénio, visto que nos ensaios com melhor SI houve arejamento da polpa e nos piores não.

Relativamente ao SI Zn/Cu os valores mais altos foram nos ensaios 3 e 12. Entre estes ensaios, as variáveis cujo valor operacional se mantém inalterado é o pH de 9 e arejamento de 30 minutos. Os valores mais baixos foram os ensaios 5 e 8, onde na análise química não foi detectada a presença de cobre no afundado, assumindo-se o teor em Cu de 0,005%. Relativamente às variáveis operacionais em comum, o valor do pH foi de 12 nestes ensaios, e a dosagem de activador de 200 g/t, tendo sido adoptados valores diferentes nas outras variáveis.

Verifica-se então que o pH pode ter uma contribuição na flutuabilidade do zinco, dificultando a flutuabilidade do cobre quando se optam por valores mais elevados.

Relativamente às respostas escolhidas para o *design* factorial, foi possível constatar que a curvatura não é significativa nas recuperações de As e de Cu, o que indica que no caso de um modelo linear não tem capacidade de explicar todos os pontos do espaço de *design* para as outras respostas. Neste caso, é recomendada a realização de mais ensaios para se estimarem os termos de maior ordem (ex. quadráticos).

Através da realização da ANOVA foi também possível confirmar que factores que permitem descrever cada resposta, sendo resumidos na Tabela 18.

Tabela 18. Resumo dos factores significativos para cada resposta

| | | | | |
|----------|----|------------|---------------------------------|----------|
| R Zn | pH | Arejamento | - | |
| R As | pH | Arejamento | Interacção pH - Arejamento - | Colector |
| R Cu | pH | Arejamento | - | |
| SI Zn As | pH | Arejamento | Interacção pH - Arejamento | Colector |

6. Conclusões e trabalhos futuros

6.1 Conclusões

Relativamente ao contexto onde se inseriu o trabalho, é importante referir que o aproveitamento da matéria prima existente é importante não só a nível ambiental como a nível económico, com a criação de novas cadeias de valor e melhoria da eficiência no aproveitamento dos recursos a revelar-se sempre merecedor de um investimento contínuo.

Especificamente, este trabalho visou a hipótese da recuperação do zinco presente nos rejeitados do circuito de cobre da lavaria da Mina da Panasqueira, procurando a valorização deste material através da separação de minerais por flutuação por espumas. Foram realizados ensaios de flutuação à escala laboratorial com uma amostra representativa do rejeitado, cuja composição química apresentava 5,6% de Zn, 18,7% de As e 0,2% de Cu. Os principais portadores desses metais são a esfalerite, arsenopirite e calcopirite.

O elevado teor em arsénio no material constitui o maior entrave à sua valorização. No presente trabalho foi estudada a sua depressão com o ajuste do pH e arejamento com o objectivo de causar oxidação da arsenopirite. A dose de colectador e de activador da esfalerite foram também ajustados tendo em conta estudos de flutuação de esfalerite, de modo a permitir a sua eficaz flutuação.

A abordagem ao planeamento dos ensaios foi feita recorrendo ao *Design of Experiments*, que permite a realização do menor número de ensaios para a análise dos factores que influenciam as respostas seleccionadas para o estudo, com a posterior análise estatística capaz de fornecer um modelo de previsão do processo analisado.

Foi demonstrado que os factores estudados, a dosagem de colectador, o pH, e tempo de arejamento e a interacção entre o pH e o arejamento são factores estatisticamente significativos do processo, aqui expresso através das respostas do plano factorial: recuperação de Zn, As e Cu no flutuado ao fim de 16 minutos, e índice de selectividade Zn/As. Especificamente, o pH afecta todas estas respostas enquanto que a dosagem de colectador e a interacção pH-arejamento afectam a recuperação de arsénio e o índice de selectividade Zn/As.

O teor em Zn no flutuado aumentou em todos os ensaios relativamente à amostra inicial, com a recuperação média no flutuado cerca de 61%. Relativamente ao cobre, a sua recuperação foi a mais elevada, cerca de 84%, no entanto, devido à origem do material como rejeitado de processamento de cobre, mesmo após os ensaios de flutuação o seu teor médio no flutuado global foi de apenas 0.59%.

Foi também usado o índice de selectividade de Gaudin como forma de avaliação do processo de flutuação, que compara as recuperações entre dois elementos, neste caso, a recuperação de Zinco com a recuperação de Arsénio. O valor mais alto do índice de selectividade

obtido foi de 3,11 num ensaio onde os parâmetros usados foram pH = 9, Arejamento de 30 minutos, dosagem de colectores de 1 g/t/%Zn e dosagem de activador de 500 g/t.

Em suma, foi possível aumentar o teor em Zn e baixar o teor em As da amostra e ficar a conhecer que factores mais afectam a flutuação deste material.

6.2. Trabalhos futuros

O trabalho experimental aqui apresentado foi realizado em ambiente industrial num curto espaço de tempo, e, portanto, limitado no seu alcance.

Tendo em conta todo o enquadramento que contextualiza este trabalho, é de interesse a sua aprofundação, sugerindo-se seguidamente alguns trabalhos futuros.

Relativamente às respostas que apresentaram uma curvatura significativa, seria recomendada a expansão do modelo utilizado, possibilitando um conjunto de dados mais completo através da realização de um maior número de ensaios. Isto poderá permitir a estimação de termos de ordem superior, o que não foi possível neste trabalho.

A realização do estudo da cinética da flutuação permite obter informação relevante sobre o comportamento dos minerais durante a flutuação.

Os ensaios de flutuação realizados foram todos ensaios de flutuação directa, onde os elementos de interesse são os que se tentam flutuar, enquanto o objectivo relativamente aos restantes é a sua depressão. No entanto, também é possível realizar flutuação inversa, onde os elementos que flutuam constituem o rejeitado da separação. É então proposta a realização de ensaios de flutuação inversa com o mesmo material, alterando as condições de operação com o objectivo de induzir a depressão da esfalerite e flutuação da arsenopirite, nomeadamente recorrendo a pH ácido.

O estudo do efeito de vários reagentes de flutuação (como colectores e espumantes) pode revelar-se de interesse para o tema, e especificamente no que toda à valorização do rejeitado com elevada quantidade de As. Para esse fim propõe-se testar utilização dos seguintes reagentes, que foram identificados como potenciais depressores de arsenopirite: $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, humato de sódio (SH) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2).

Caso sejam realizados ensaios de flutuação que expandam este tema no futuro, pode ser de interesse uma análise química abrangendo mais elementos, nomeadamente o ferro (Fe) cuja presença pode confirmar que a marmatite é uma componente importante no minério, podendo ter um comportamento diferente do esperado da esfalerite na flutuação por espumas

Referências

- Aksani, B., & Mian, M. N. (2001). Application of Aeration to Complex Sulphide Ore and its Effects on Circuit Performance. *17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey*.
- Albjanic, B. S. (2015). Flotation kinetic models for fixed and variable pulp chemical conditions. *Miner. Eng.* 78, 66–68.
- Antony, J. (2014). *Design of Experiments for Engineers and Scientists (Second Edition)*.
- Asian, A., Ekmekçi, Z., Bayraktar, İ., & Aksanı, B. (2003). The Effect of Reagent Addition Points and Aeration on the Flotation. *18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey-IMCET 2003*.
- Blanco, R. L. (2016). Aplicação de Celulose Nanofibrilar Modificada como Coletor na Flutuação de Sulfuretos. *Dissertação para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Geológica e de Minas*. Lisboa: Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.
- Cytec Industries Inc. (2002). *Mining Chemicals Handbook, Revised Edition*.
- Danafloat. (s.d.). *Mining: Lead-Zinc ores*. Obtido de Danafloat: http://www.danafloat.com/uk/mining_ores/lead_zinc
- Davies, R., & John, P. (2018). Application of Taguchi-Based Design of Experiments for Industrial Chemical Processes. InTech.
- Department of Mathematics, University of York. (2004). *Orthogonal Arrays (Taguchi Designs)*. Obtido de The University of York: <https://www.york.ac.uk/depts/math/tables/orthogonal.htm>
- Direção Geral de Energia e Geologia. (2018). Informação estatística da Indústria Extractiva nº 20.
- Dorazio, L. (2017). *Why 0.05? Two Examples That Put Students in the Role of Decision Maker*. Obtido de Statistics Teacher: <https://www.statisticsteacher.org/2017/01/05/why-0-05-two-examples-that-put-students-in-the-role-of-decision-maker/>
- European Association of Mining Industries. (2013). *Views on Indicators of Resource Efficiency*. Brussels.
- Euros Mineral Consultants. (2012). Laboratory flotation rate test procedure for PGM, base metal sulphides and oxide ores, For a MF1 Rate test.
- Figueira, B. M. (2018). Desenho de experiências para o estudo da flutuação de sulfuretos complexos, Caso de estudo – Flutuação de calcopirite na mina de Neves-Corvo.

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica e de Minas.
Lisboa: Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.

- Franco, A., Vieira, R., & Bunting, R. (Junho de 2014). The Panasqueira Mine at a Glance. *Tungsten, Newsletter*. London: International Tungsten Industry Association.
- Fuerstenau, M. C., & Somasundaran, P. (2003). Flotation. Em M. C. Han, *Principles of Mineral Processing*. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME).
- Glen, S. (2020). *F Statistic / F Value: Simple Definition and Interpretation*. Obtido de Statistics How To: <https://www.statisticshowto.com/probability-and-statistics/f-statistic-value-test/>
- Harder, J. (2018). Metal Ore Mining in Europe. *AT Mineral Processing Europe*.
- Hayes, A. (2020). *Null Hypothesis*. Obtido de Investopedia: https://www.investopedia.com/terms/n/null_hypothesis.asp
- Houot, R., & Duhamet, D. (1990). Importance of oxygenation of pulps in the flotation of sulfide ores. *Elsevier*, pp. 77-87.
- International Organizing Comitee for the World Mining Congress. (2019). *World Mining Data 2019*. Vienna: Federal Ministry for Sustainability and Tourism.
- Jeong, S., & Kim, K. (2018). Pre-Concentration of Iron-Rich Sphalerite by Magnetic Separation. *Minerals 8*, 272.
- Jordão, H., Sousa, A. J., & Carvalho, M. T. (2015). Optimization of wet shaking table process using response surface methodology applied to the separation of copper and aluminum from the fine fraction of shredder ELVs. *Waste Management 48*, pp. 366-373.
- Kasai, F. K. (1963). Selectivity Indexes as a Function of pH on a Mixture of Goethite and Clay Minerals. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido University*, 11(4), 497-509. Hokkaido.
- Kawatra, S. K. (2011). Froth Flotation - Fundamental Principles.
- Kramer, A., Gaulocher, S., Martins, M., & Filho, L. L. (Dezembro de 2012). Surface Tension Measurement for Optimization of Flotation Control . *Procedia Engineering 46 (2012) 111 – 118* . Elsevier.
- Kropschot, S., & Doebrich, J. L. (2011). Zinc—The key to preventing corrosion: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2011-3016. U.S. Geological Survey.
- Lin, S., Liu, R., Bu, Y., Wang, C., & Wang, L. (2018). Oxidative Depression of Arsenopyrite by Using. *Minerals 8*, 463.

- McLeod, S. A. (Maio de 2019). *What a p-value tells you about statistical significance*. Obtido de Simply Psychology: <https://www.simplypsychology.org/p-value.html>
- Michaud, D. (2015). *Sequential Copper-Lead-Zinc Flotation*. Obtido de 911Metallurgist: <https://www.911metallurgist.com/blog/sequential-copper-lead-zinc-flotation>
- Michaud, D. (2015). *Zinc Sphalerite Activation & Conditioning Time Effect of CuSO₄ Copper Sulphate*. Obtido de 911 Metallurgist: <https://www.911metallurgist.com/blog/zinc-sphalerite-activation-conditioning-time>
- Milliken, F. R. (1962). *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*. Ann Arbor, Mich.: Edwards Brothers.
- Minerals Education Coalition. (2020). *Minerals Database , Arsenic*. Obtido de Minerals Education Coalition: <https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/arsenic/>
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and Analysis of Experiments, International Student Version, Eight Edition*. Delhi: Wiley.
- NCSS. (2020). *Taguchi Designs*. Obtido de NCSS: https://ncss-wpengine.netdna-ssl.com/wp-content/themes/ncss/pdf/Procedures/PASS/Taguchi_Designs.pdf
- Ndoro, T. O. (2017). *Optimisation of the froth flotation process of Chingola refractory ores (CRO) by release analysis. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Mineral Science in Metallurgy and Mineral Processing, The University of Zambia*.
- Nellian, S. (1996). *Integration of Taguchi design of experiments and finite element method for robust design. Submitted to the Graduate School of the University of Massachusetts, Amherst in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering*. Massachusetts, Department of Mechanical Engineering: University of Massachusetts, Amherst.
- NIST/SEMATECH. (2020). *e-Handbook of Statistical Methods*. Obtido de <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>.
- Nuri, O. S., Allahkarami, E., Irannajad, M., & Abdollahzadeh, A. (2016). *Estimation of selectivity index and separation efficiency of copper flotation process using ANN model*. *Geosystem Engineering* ISSN: 1226-9328 (Print) 2166-3394 (Online).
- Pacheco, M. S. (2017). *Panasqueira Projecto mineiro atípico. Dissertação submetida para satisfação dos requisitos do grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto.
- R.R. Klimper, S. I. (1991). *Some industrial implications of changing frother chemical structure*. *International Journal of Mineral Processing* 33, 1-4, pp. 369-381.

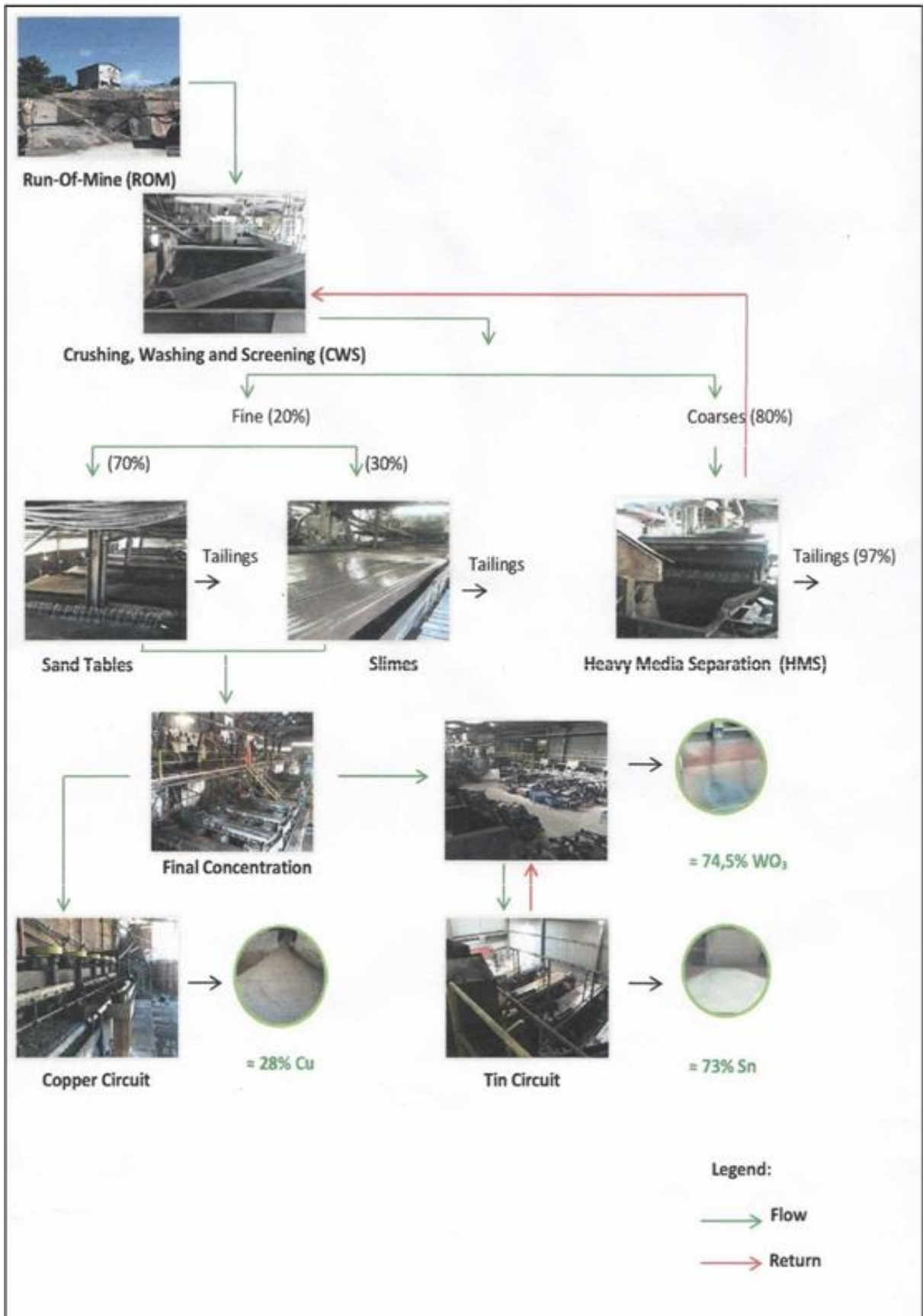
- Rao, S. S., & Leja, J. (2004). *Surface Chemistry of Froth Flotation, Volume 1 - Fundamentals (Revised)*.
- Rey, M. F. (2019). Separation of ABS and PS plastics from waste of electrical and electronic equipment with froth flotation using a physical conditioning technique. *Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica e de Minas*. Lisboa: Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.
- Roy, R. K. (2010). *A Primer on the Taguchi Method, Second Edition*. Society of Manufacturing Engineers.
- Salerno, D., Jordão, H., Marca, F. L., & Carvalho, M. T. (2018). Using factorial experimental design to evaluate the separation of plastics by froth flotation. *Waste Management 73*, pp. 62-68.
- Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (2015). *The Role of Arsenic in the Mining Industry*. Englewood, CO: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.
- Stat-Ease Inc. (2005). DX7 Help. *Analysis of Variance Details*.
- Stock, J., & Watson, M. (2003). *Introduction to Econometrics*. Addison Wesley.
- Tanaka, T., Lee, J., & Scheller, P. R. (2014). Interfacial Free Energy and Wettability. Em S. Seethataman, *Treatise on Process Metallurgy Volume 2: Process Phenomena* (pp. 61-77). Elsevier.
- Taylor, C. (2020). *What Are Residuals?* Obtido de ThoughtCo: thoughtco.com/what-are-residuals-3126253
- Valdivieso, A. L., López, A. S., Escamilla, C., & Fuerstenau, M. (s.d.). Flotation and depression control of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as the collector. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 27-34.
- Vreugde, M. J. (1982). Flotation characteristics of arsenopyrite. *The University of British Columbia*.
- Wang, Q., & Ferron, C. J. (2011). Striving for a sustainable mining industry: Arsenic control through an integrated approach. *Technical Bulletin 2003-17*. SGS Mineral Services.
- Wang, X. H., Frossberg, K. S., & Bolin, N. (1989). The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals- A review. Part I: An electrochemical. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Review. 4*, pp. 135-165.
- Webmineral. (2020). *General Arsenopyrite Information*. Obtido de Webmineral: <http://webmineral.com/data/Arsenopyrite.shtml>
- Webmineral. (2020). *Sphalerite Mineral Data*. Obtido de Webmineral: <http://webmineral.com/data/Sphalerite.shtml>

- Wheeler, A. (2016). *REPORT NI 43-101, Technical report in the mineral resources and reserves of the Pansqueira Mine, Portugal*. Cambrose Farm, Redruth.
- Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016). *Mineral Processing*. Eighth Edition. Elsevier Science and Technology Book.
- Wills, B. A., & Napier-Munn, T. (2006). *Mineral Processing Technology*. Seventh Edition. Elsevier Science & Technology Books.
- World Health Organization. (2018). *News Room/Fact Sheets/Detail/Arsenic*. Obtido de World Health Organization: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Zach. (2020). *The Four Assumptions of Linear Regression*. Obtido de Statology: <https://www.statology.org/linear-regression-assumptions/>

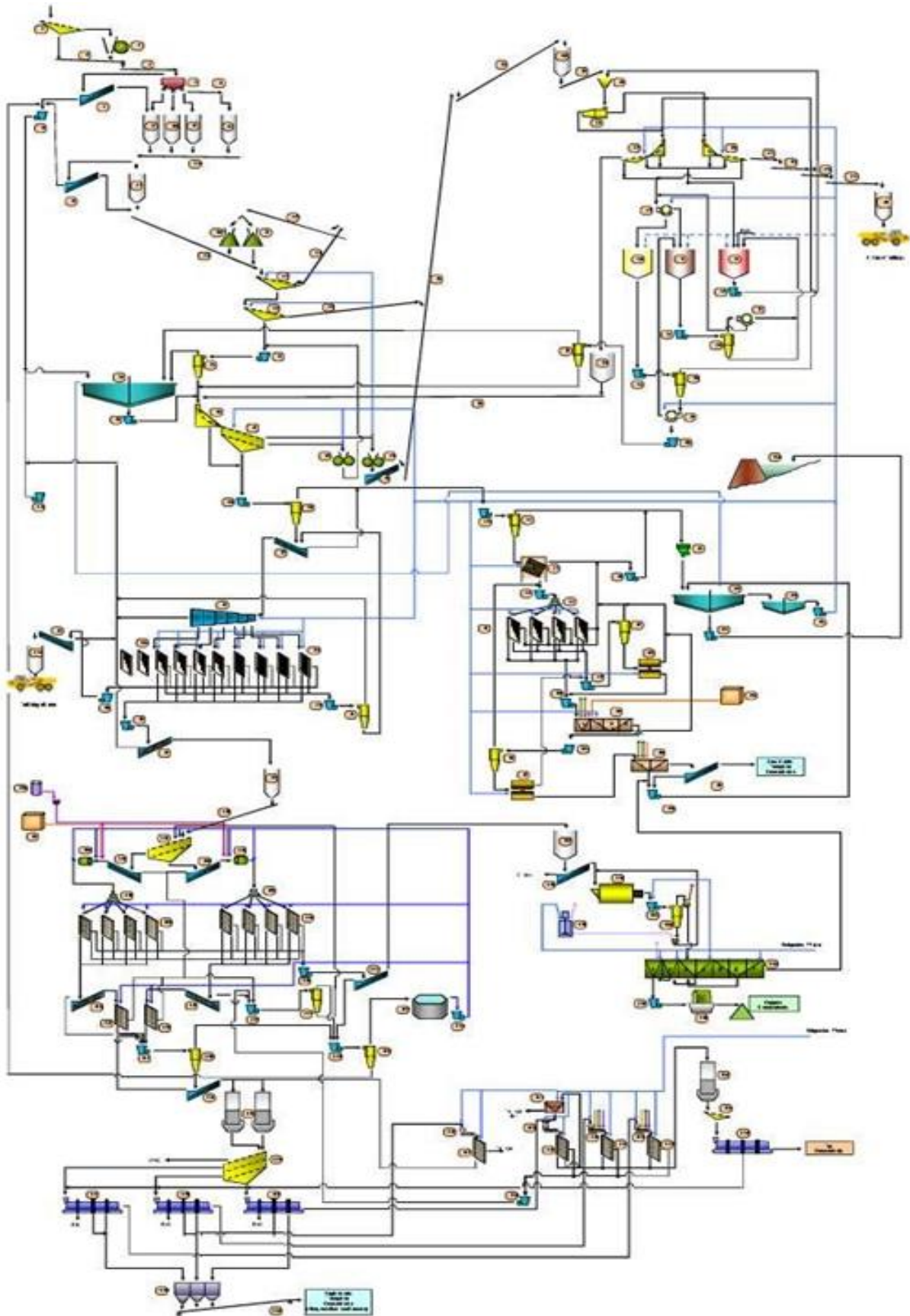
Anexos

- Anexo I: Diagrama Lavaria da Mina da Panasqueira (1)
- Anexo II: Diagrama Lavaria da Mina da Panasqueira (2)
- Anexo III: Resultados ensaios de flutuação (% Zn)
- Anexo IV: Resultados ensaios de flutuação (% As)
- Anexo V: Resultados ensaios de flutuação (% Cu)
- Anexo VI: Resultados ensaios de flutuação (teor global)
- Anexo VII: Massas dos produtos recolhidos
- Anexo VIII: Recuperações cumulativas de Zn nos concentrados
- Anexo IX: Recuperações cumulativas de As nos concentrados
- Anexo X: Recuperações cumulativas de Cu nos concentrados
- Anexo XI: Curvas de recuperação Zn
- Anexo XII: Curvas de recuperação As
- Anexo XIII: Curvas de recuperação Cu
- Anexo XIV: Índice de Selectividade

Anexo I: Diagrama Lavaria da Mina da Panasqueira (1)



Anexo II: Diagrama Lavaria da Mina da Panasqueira (2)



Anexo III: Resultados ensaios de flutuação (Zn %)

| Ensaio | Zn% flutuado 1 | Zn% flutuado 2 | Zn% flutuado 3 | Zn% afundado |
|--------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 1 | 8,78 | 9,18 | 12,91 | 2,70 |
| 2 | 7,46 | 9,53 | 14,48 | 2,76 |
| 3 | 16,26 | 11,73 | 11,74 | 1,89 |
| 4 | 10,66 | 17,15 | 10,51 | 1,66 |
| 5 | 9,40 | 8,24 | 7,39 | 2,02 |
| 6 | 6,96 | 8,34 | 11,18 | 2,50 |
| 7 | 12,14 | 8,54 | 9,51 | 1,67 |
| 8 | 9,57 | 6,88 | 7,30 | 1,68 |
| 9 | 12,08 | 10,91 | 12,98 | 2,15 |
| 10 | 7,60 | 8,95 | 14,26 | 2,84 |
| 11 | 15,01 | 11,11 | 11,12 | 1,77 |
| 12 | 13,57 | 7,12 | 6,30 | 1,64 |
| 13 | 6,55 | 8,46 | 10,18 | 2,93 |
| 14 | 7,69 | 7,33 | 8,23 | 2,39 |
| 15 | 9,10 | 6,97 | 7,61 | 1,89 |
| 16 | 7,37 | 7,52 | 9,11 | 2,20 |
| 17 | 13,74 | 10,94 | 10,70 | 1,76 |
| 18 | 12,14 | 8,54 | 9,51 | 1,67 |
| 19 | 11,06 | 9,27 | 8,86 | 1,58 |
| 20 | 12,68 | 8,99 | 8,98 | 1,70 |

Anexo IV: Resultados ensaios de flutuação (As %)

| Ensaio | As% flutuado 1 | As% flutuado 2 | As% flutuado 3 | As% afundado |
|--------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 1 | 15,16 | 14,36 | 12,93 | 16,30 |
| 2 | 17,75 | 15,88 | 13,06 | 16,11 |
| 3 | 13,64 | 14,74 | 13,55 | 16,80 |
| 4 | 14,76 | 12,82 | 13,96 | 17,00 |
| 5 | 16,87 | 16,26 | 13,96 | 16,31 |
| 6 | 17,77 | 16,6 | 14,06 | 15,85 |
| 7 | 18,21 | 18,53 | 16,11 | 15,77 |
| 8 | 16,42 | 16,72 | 14,29 | 16,35 |
| 9 | 15,12 | 15,09 | 14,02 | 16,74 |
| 10 | 17,06 | 15,75 | 13,05 | 16,17 |
| 11 | 12,98 | 13,97 | 12,38 | 16,86 |
| 12 | 13,87 | 15,93 | 14,62 | 16,73 |
| 13 | 17,96 | 15,75 | 13,23 | 15,85 |
| 14 | 17,53 | 17,03 | 14,42 | 15,82 |
| 15 | 16,52 | 16,82 | 15,05 | 16,04 |
| 16 | 17,4 | 17,1 | 14,63 | 15,69 |
| 17 | 15,87 | 17,08 | 15,36 | 16,18 |
| 18 | 18,21 | 18,53 | 16,11 | 15,77 |
| 19 | 17,76 | 17,99 | 15,93 | 15,60 |
| 20 | 15,79 | 18,25 | 16,98 | 16,11 |

Anexo V: Resultados ensaios de flutuação (Cu %)

| Ensaio | Cu% flutuado 1 | Cu% flutuado 2 | Cu% flutuado 3 | Cu% afundado |
|--------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 1 | 0,62 | 0,55 | 0,61 | 0,06 |
| 2 | 0,58 | 0,59 | 0,69 | 0,06 |
| 3 | 0,82 | 0,77 | 0,77 | 0,05 |
| 4 | 0,65 | 0,75 | 0,70 | 0,04 |
| 5 | 0,58 | 0,55 | 0,56 | 0,01 |
| 6 | 0,51 | 0,5 | 0,55 | 0,04 |
| 7 | 0,61 | 0,52 | 0,57 | 0,03 |
| 8 | 0,51 | 0,50 | 0,51 | 0,01 |
| 9 | 0,67 | 0,64 | 0,70 | 0,05 |
| 10 | 0,57 | 0,58 | 0,66 | 0,07 |
| 11 | 0,71 | 0,72 | 0,72 | 0,04 |
| 12 | 0,59 | 0,47 | 0,51 | 0,04 |
| 13 | 0,53 | 0,52 | 0,61 | 0,04 |
| 14 | 0,49 | 0,5 | 0,51 | 0,03 |
| 15 | 0,51 | 0,54 | 0,58 | 0,01 |
| 16 | 0,46 | 0,49 | 0,54 | 0,01 |
| 17 | 0,66 | 0,63 | 0,65 | 0,04 |
| 18 | 0,61 | 0,52 | 0,57 | 0,03 |
| 19 | 0,55 | 0,56 | 0,52 | 0,02 |
| 20 | 0,63 | 0,60 | 0,60 | 0,02 |

Anexo VI: Resultados ensaios de flutuação (teor global)

| Ensaio | Zn% flutuado | As% flutuado | Cu% flutuado |
|--------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 9,76 | 14,44 | 0,60 |
| 2 | 8,87 | 16,68 | 0,60 |
| 3 | 14,12 | 13,98 | 0,80 |
| 4 | 12,83 | 13,99 | 0,69 |
| 5 | 8,93 | 16,44 | 0,57 |
| 6 | 7,85 | 17,00 | 0,51 |
| 7 | 10,91 | 18,11 | 0,58 |
| 8 | 8,75 | 16,29 | 0,51 |
| 9 | 11,80 | 14,95 | 0,66 |
| 10 | 8,76 | 16,24 | 0,58 |
| 11 | 13,37 | 13,18 | 0,71 |
| 12 | 10,82 | 14,55 | 0,55 |
| 13 | 7,36 | 16,98 | 0,53 |
| 14 | 7,66 | 17,04 | 0,49 |
| 15 | 8,42 | 16,42 | 0,53 |
| 16 | 7,59 | 17,02 | 0,48 |
| 17 | 12,48 | 16,13 | 0,65 |
| 18 | 10,79 | 18,01 | 0,58 |
| 19 | 10,35 | 17,52 | 0,55 |
| 20 | 11,11 | 16,63 | 0,62 |

Anexo VII: Massas dos produtos recolhidos

| Ensaio | Massa flutuado 1 | Massa flutuado 2 | Massa flutuado 3 | Massa total flutuados |
|--------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| 1 | 41,60 | 27,90 | 18,20 | 410,10 |
| 2 | 64,00 | 26,50 | 13,00 | 388,20 |
| 3 | 45,70 | 27,80 | 13,00 | 416,30 |
| 4 | 50,20 | 32,70 | 14,00 | 402,40 |
| 5 | 84,60 | 29,60 | 12,50 | 359,50 |
| 6 | 89,50 | 37,60 | 18,20 | 357,40 |
| 7 | 96,00 | 41,50 | 13,70 | 349,20 |
| 8 | 108,10 | 36,20 | 14,80 | 338,20 |
| 9 | 48,00 | 34,00 | 14,00 | 404,50 |
| 10 | 61,10 | 25,00 | 12,00 | 398,20 |
| 11 | 54,00 | 26,50 | 12,70 | 407,30 |
| 12 | 76,30 | 36,70 | 16,30 | 369,70 |
| 13 | 81,10 | 36,20 | 9,20 | 367,30 |
| 14 | 96,70 | 40,50 | 18,20 | 333,20 |
| 15 | 104,70 | 38,50 | 19,40 | 343,40 |
| 16 | 90,00 | 60,80 | 16,10 | 330,50 |
| 17 | 61,00 | 30,00 | 17,10 | 398,30 |
| 18 | 81,00 | 37,70 | 19,00 | 339,60 |
| 19 | 94,00 | 30,50 | 23,00 | 354,00 |
| 20 | 72,70 | 33,70 | 19,80 | 369,70 |

Anexo VIII: Recuperações cumulativas de Zn nos produtos

| Ensaio | Recuperação Zn 1 min % | Recuperação Zn 4 min cum % | Recuperação Zn 16 min cum % | Recuperação Zn afundado % |
|--------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 1 | 18,60 | 31,64 | 43,61 | 56,39 |
| 2 | 24,00 | 36,69 | 46,15 | 53,85 |
| 3 | 36,99 | 53,23 | 60,83 | 39,17 |
| 4 | 28,00 | 57,35 | 65,05 | 34,95 |
| 5 | 42,81 | 55,94 | 60,91 | 39,09 |
| 6 | 30,63 | 46,05 | 56,06 | 43,94 |
| 7 | 52,18 | 68,05 | 73,89 | 26,11 |
| 8 | 52,79 | 65,50 | 71,01 | 28,99 |
| 9 | 28,96 | 47,49 | 56,56 | 43,44 |
| 10 | 23,33 | 34,58 | 43,17 | 56,83 |
| 11 | 41,20 | 56,17 | 63,35 | 36,65 |
| 12 | 51,62 | 64,65 | 69,77 | 30,23 |
| 13 | 26,46 | 41,72 | 46,39 | 53,61 |
| 14 | 37,43 | 52,37 | 59,91 | 40,09 |
| 15 | 47,22 | 60,52 | 67,83 | 32,17 |
| 16 | 33,26 | 56,19 | 63,54 | 36,46 |
| 17 | 40,88 | 56,89 | 65,81 | 34,19 |
| 18 | 47,89 | 63,58 | 72,38 | 27,62 |
| 19 | 49,85 | 63,41 | 73,18 | 26,82 |
| 20 | 45,39 | 60,30 | 69,06 | 30,94 |

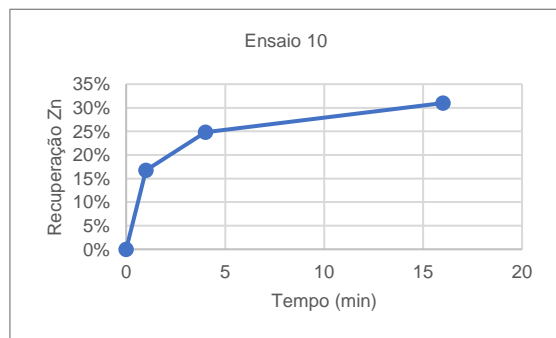
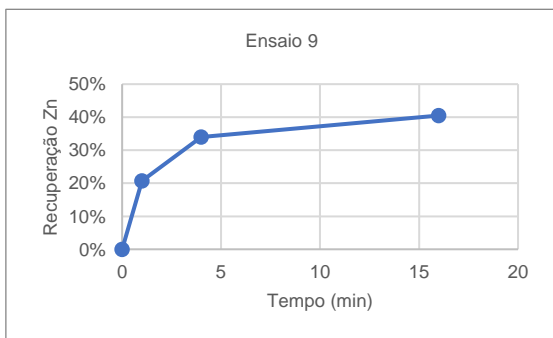
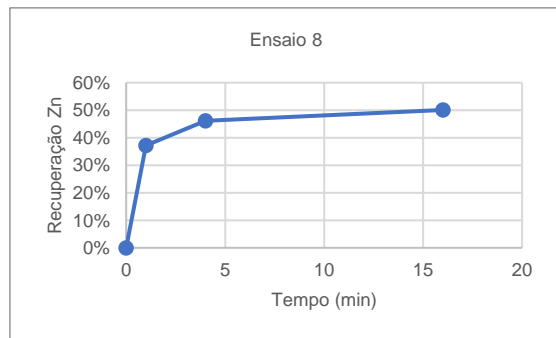
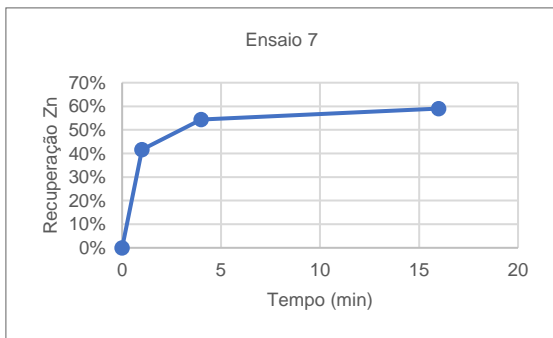
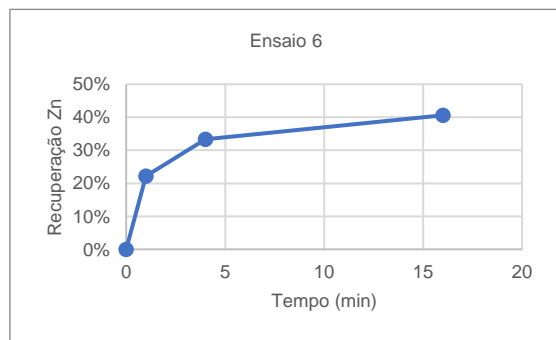
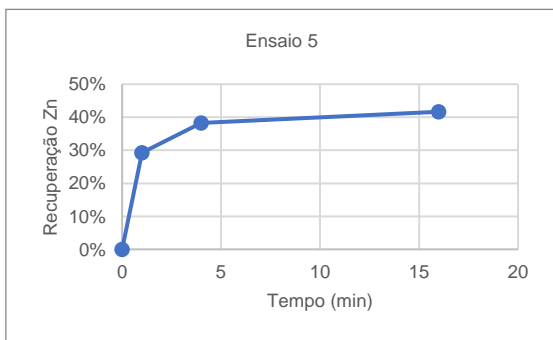
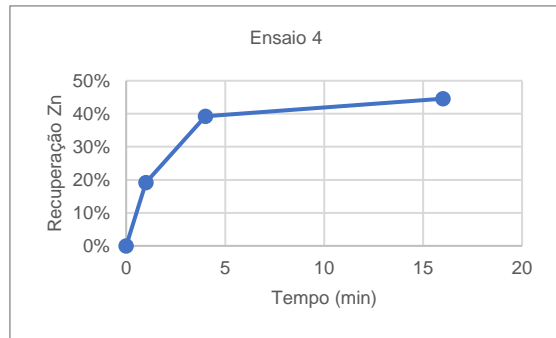
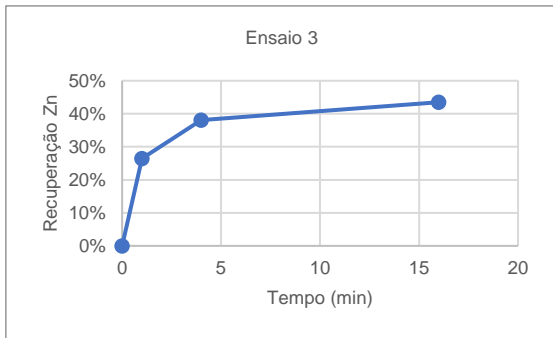
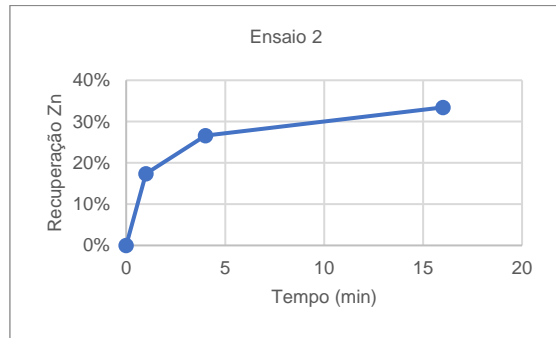
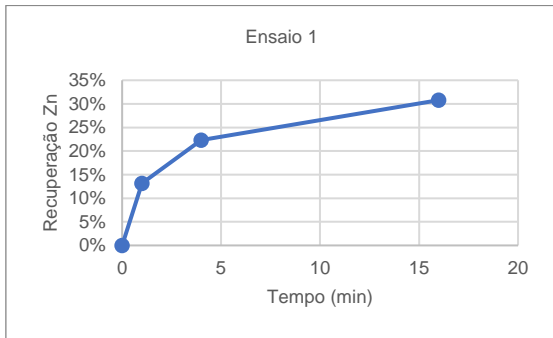
Anexo IX: Recuperações cumulativas de As nos produtos

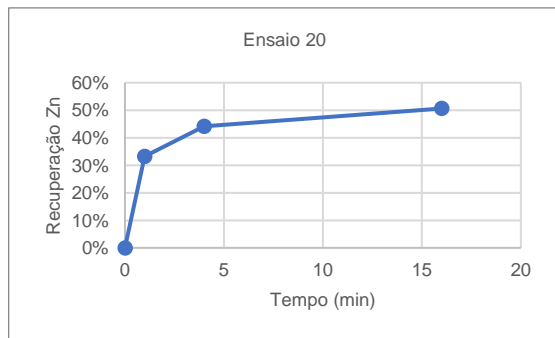
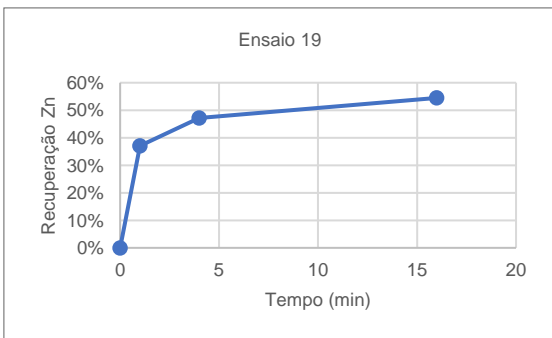
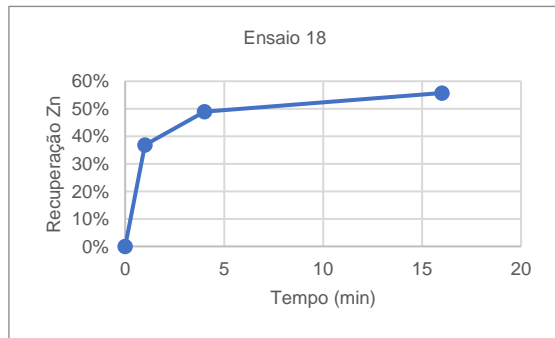
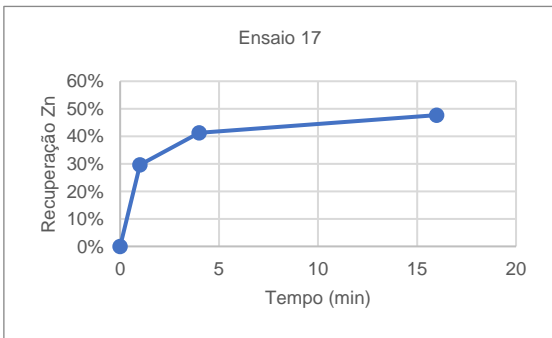
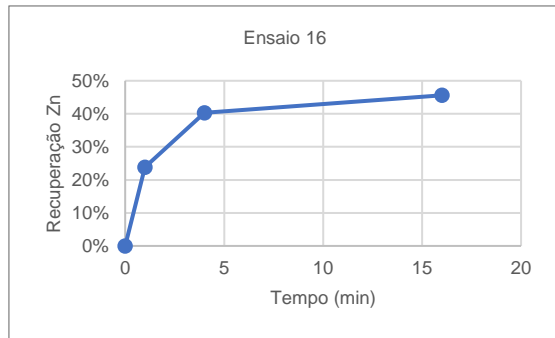
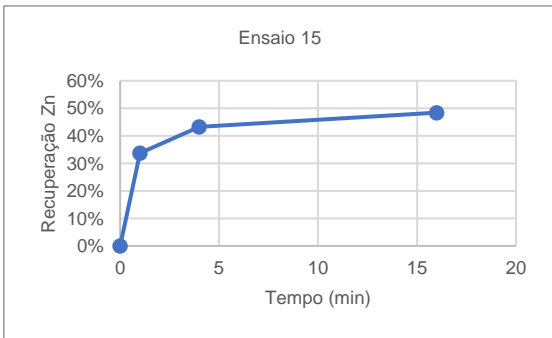
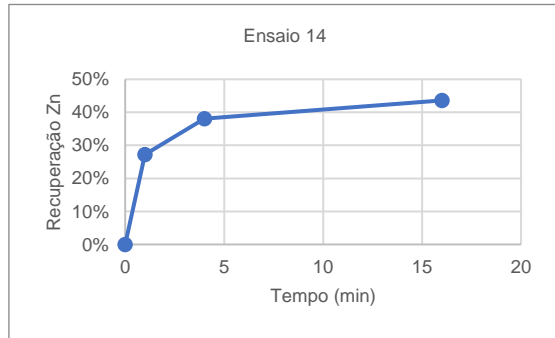
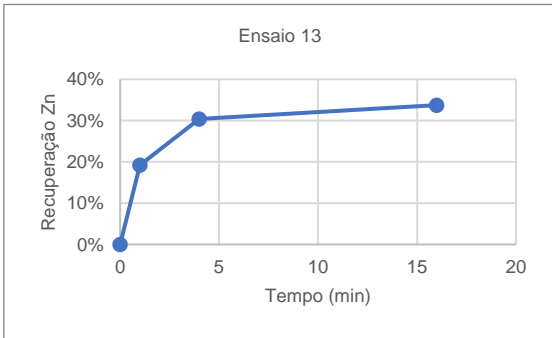
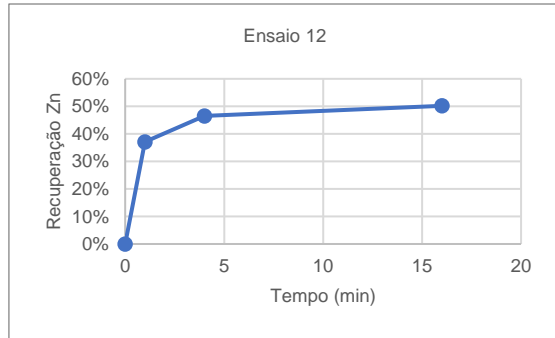
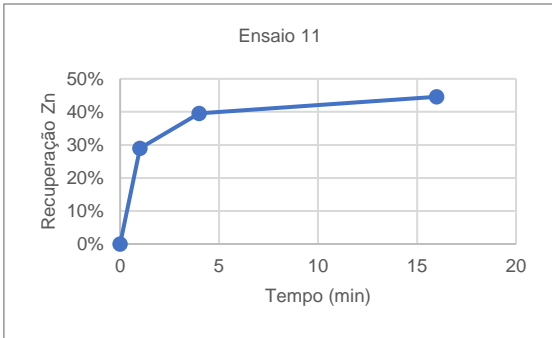
| Ensaio | Recuperação As 1 min % | Recuperação As 4 min cum % | Recuperação As 16 min cum % | Recuperação As afundado % |
|--------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 1 | 7,93 | 12,97 | 15,93 | 84,07 |
| 2 | 14,23 | 19,51 | 21,64 | 78,36 |
| 3 | 7,60 | 12,59 | 14,74 | 85,26 |
| 4 | 9,04 | 14,15 | 16,54 | 83,46 |
| 5 | 17,96 | 24,02 | 26,21 | 73,79 |
| 6 | 19,55 | 27,22 | 30,37 | 69,63 |
| 7 | 21,20 | 30,53 | 33,21 | 66,79 |
| 8 | 21,86 | 29,31 | 31,91 | 68,09 |
| 9 | 8,84 | 15,10 | 17,49 | 82,51 |
| 10 | 12,98 | 17,88 | 19,83 | 80,17 |
| 11 | 8,66 | 13,23 | 15,17 | 84,83 |
| 12 | 13,12 | 20,37 | 23,32 | 76,68 |
| 13 | 18,28 | 25,43 | 26,96 | 73,04 |
| 14 | 21,41 | 30,12 | 33,43 | 66,57 |
| 15 | 21,15 | 29,07 | 32,64 | 67,36 |
| 16 | 19,51 | 32,46 | 35,40 | 64,60 |
| 17 | 11,82 | 18,08 | 21,29 | 78,71 |
| 18 | 18,83 | 27,74 | 31,65 | 68,35 |
| 19 | 20,59 | 27,36 | 31,88 | 68,12 |
| 20 | 14,25 | 21,89 | 26,06 | 73,94 |

Anexo X: Recuperações cumulativas de Cu nos produtos

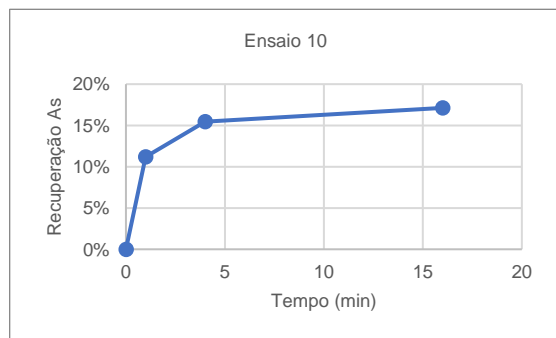
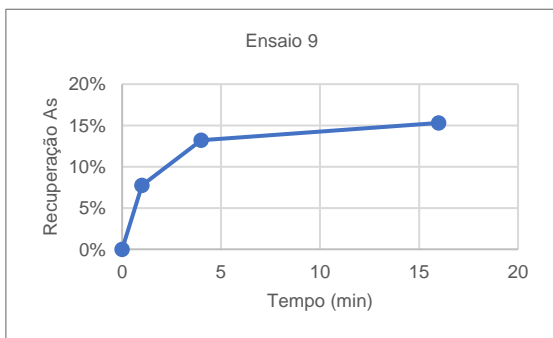
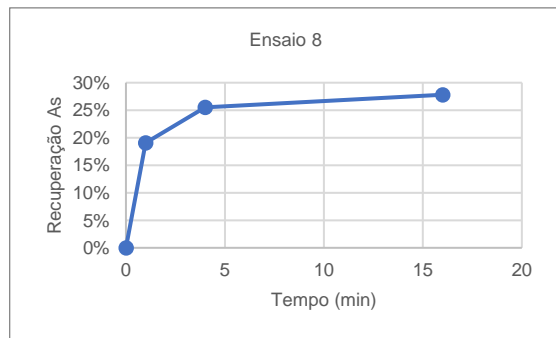
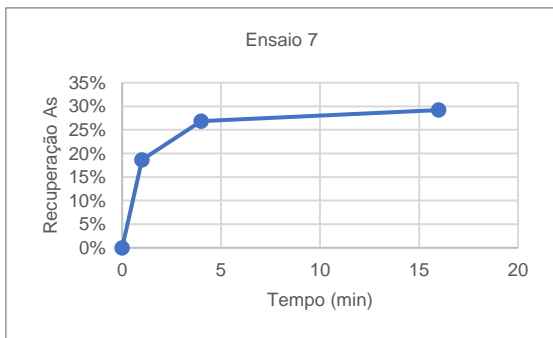
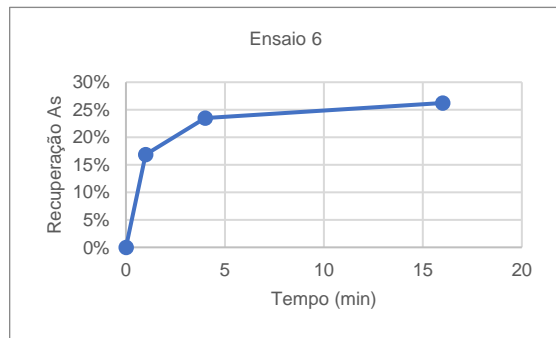
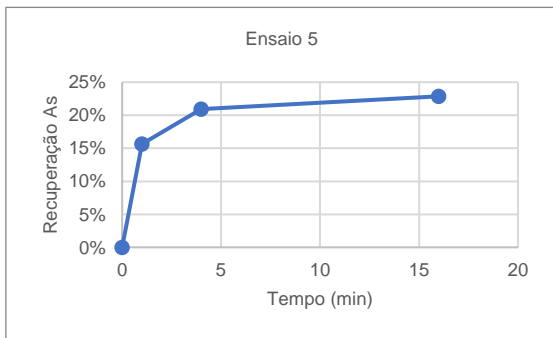
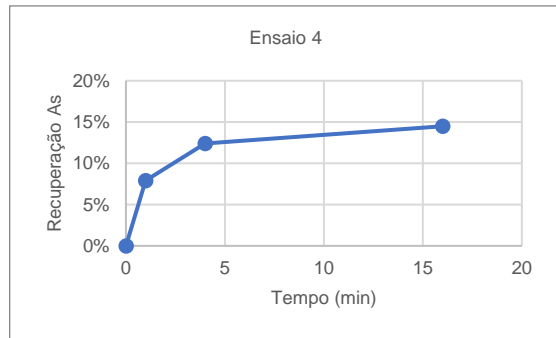
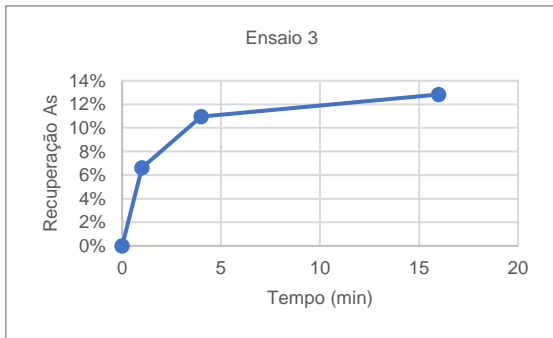
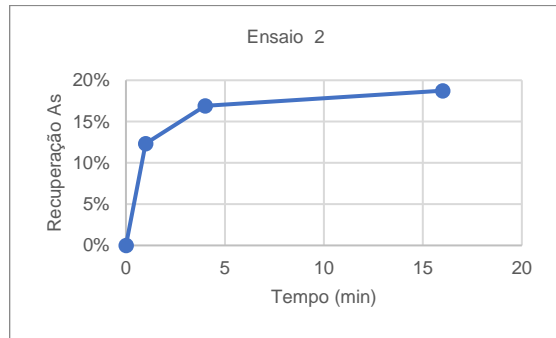
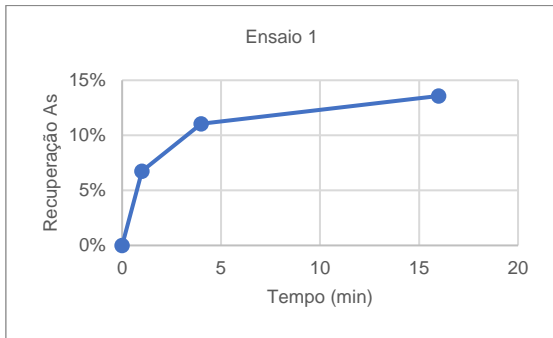
| Ensaio | Recuperação Cu 1 % | Recuperação Cu 2 cum % | Recuperação Cu 3 cum % | Recuperação Cu afundado % |
|--------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 1 | 33,56 | 53,53 | 67,98 | 32,02 |
| 2 | 43,66 | 62,05 | 72,60 | 27,40 |
| 3 | 41,77 | 65,64 | 76,80 | 23,20 |
| 4 | 39,29 | 68,82 | 80,62 | 19,38 |
| 5 | 66,18 | 88,13 | 97,58 | 2,42 |
| 6 | 51,43 | 72,61 | 83,89 | 16,11 |
| 7 | 59,50 | 81,42 | 89,36 | 10,64 |
| 8 | 66,85 | 88,80 | 97,95 | 2,05 |
| 9 | 38,31 | 64,23 | 75,91 | 24,09 |
| 10 | 40,91 | 57,95 | 67,25 | 32,75 |
| 11 | 46,27 | 69,30 | 80,34 | 19,66 |
| 12 | 52,73 | 72,94 | 82,68 | 17,32 |
| 13 | 52,35 | 75,27 | 82,11 | 17,89 |
| 14 | 54,52 | 77,82 | 88,50 | 11,50 |
| 15 | 60,08 | 83,48 | 96,14 | 3,86 |
| 16 | 49,76 | 85,58 | 96,03 | 3,97 |
| 17 | 46,70 | 68,63 | 81,52 | 18,48 |
| 18 | 54,88 | 76,65 | 88,68 | 11,32 |
| 19 | 58,87 | 78,32 | 91,94 | 8,06 |
| 20 | 53,70 | 77,40 | 91,33 | 8,67 |

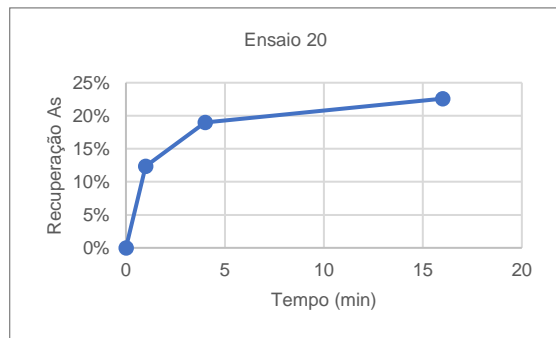
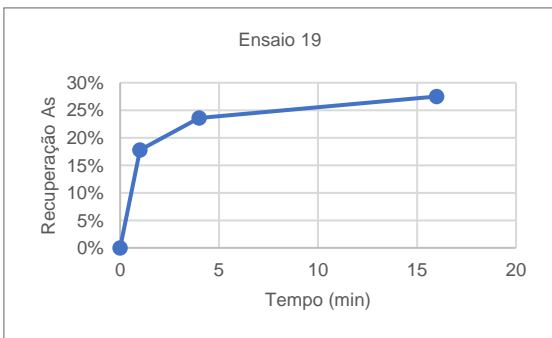
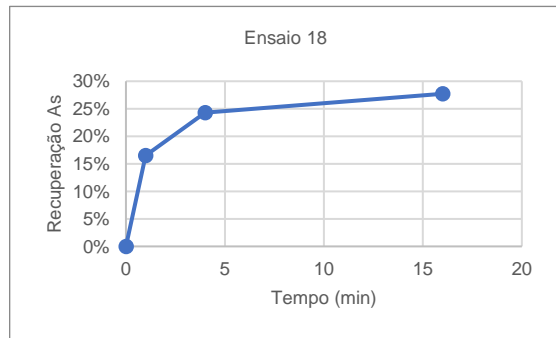
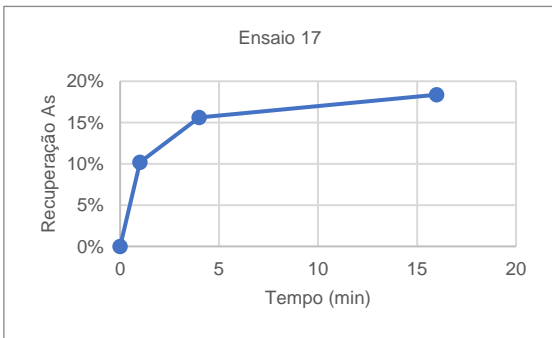
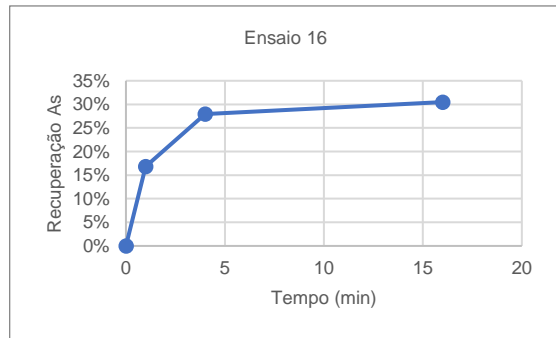
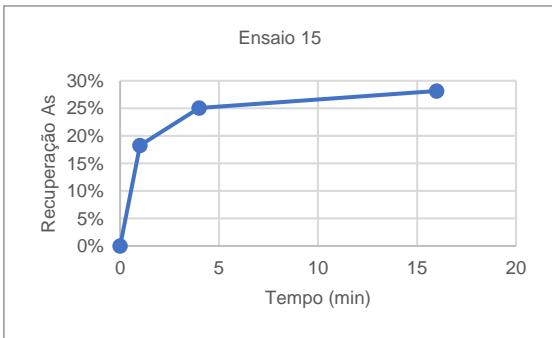
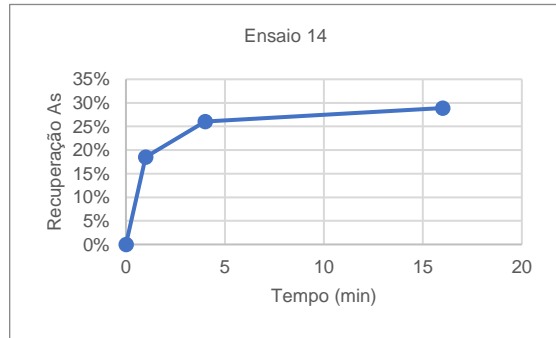
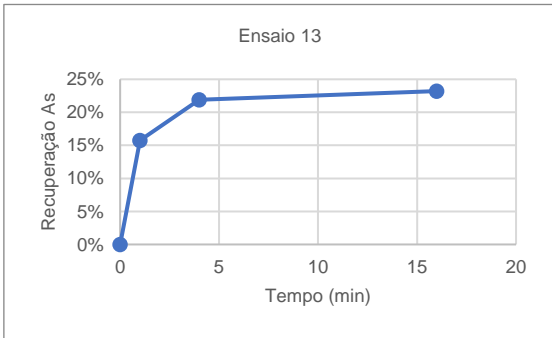
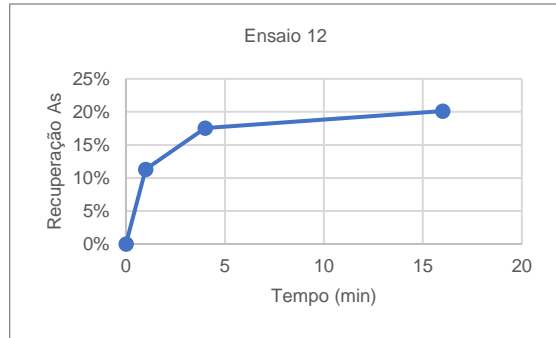
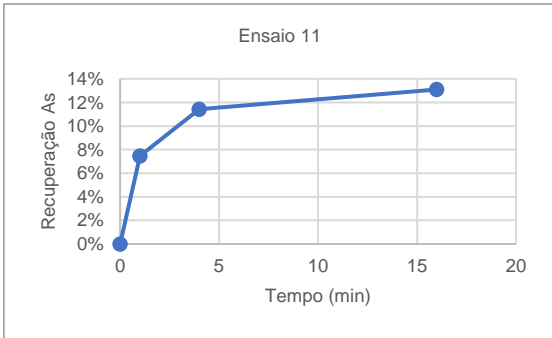
Anexo XI: Curvas de recuperação Zn



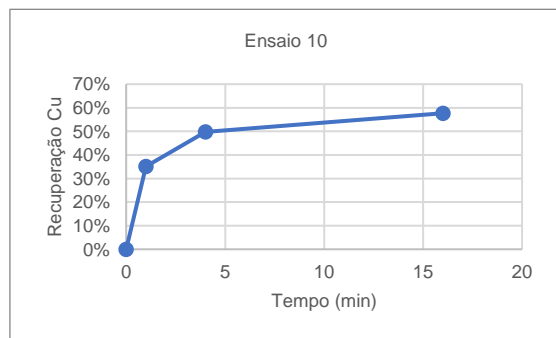
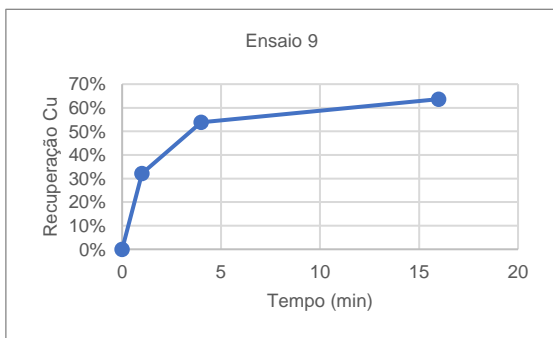
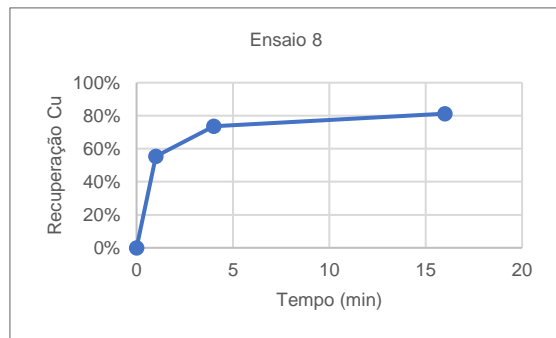
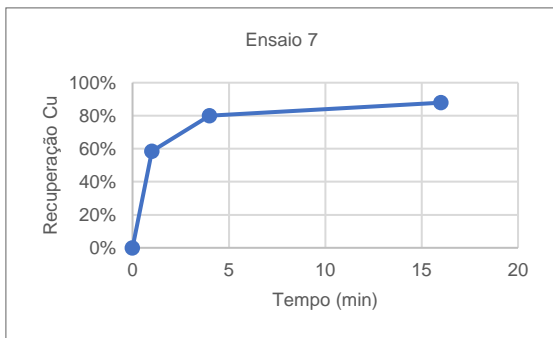
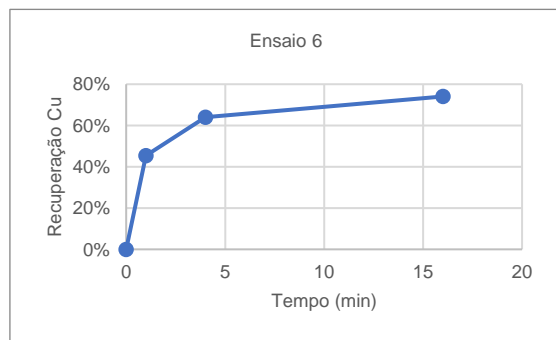
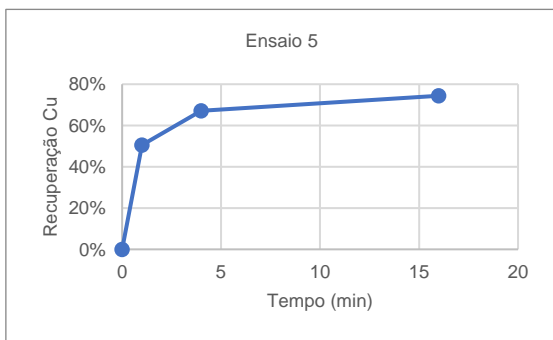
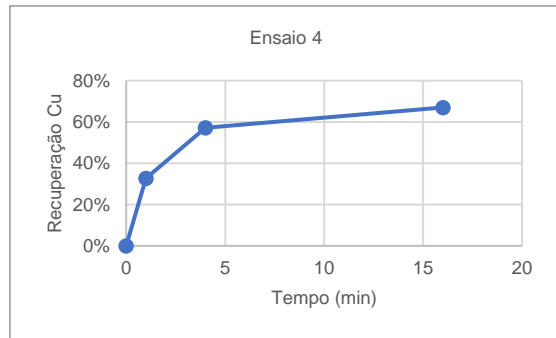
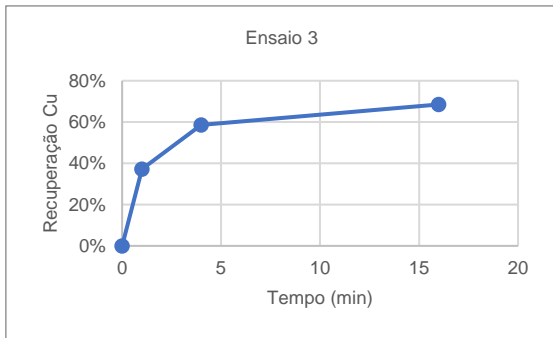
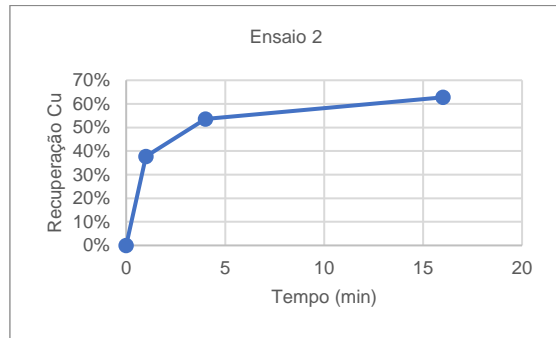
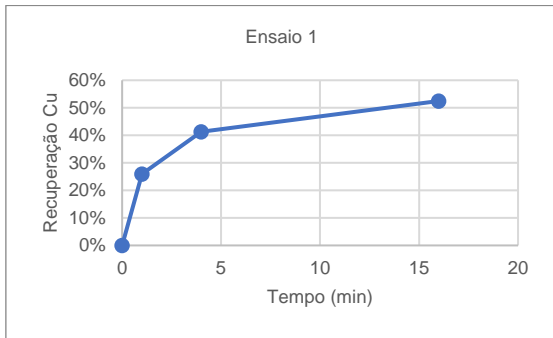


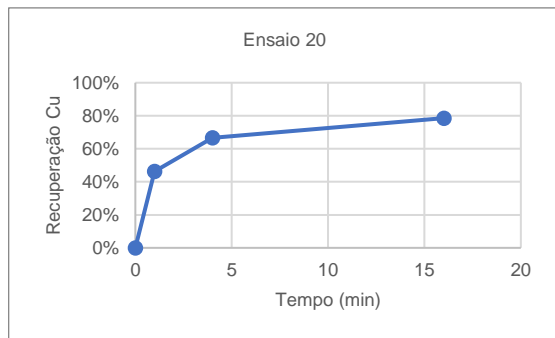
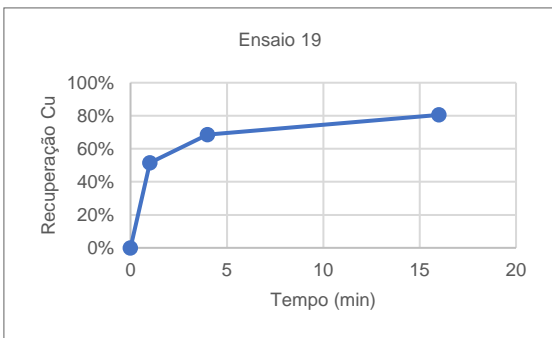
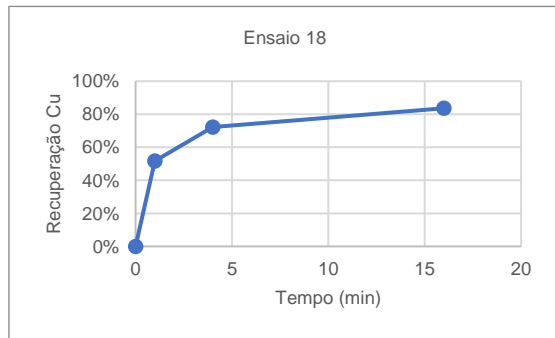
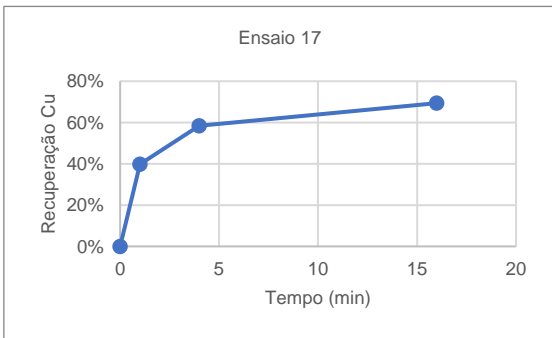
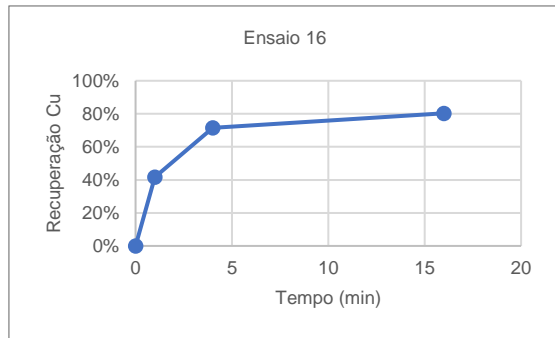
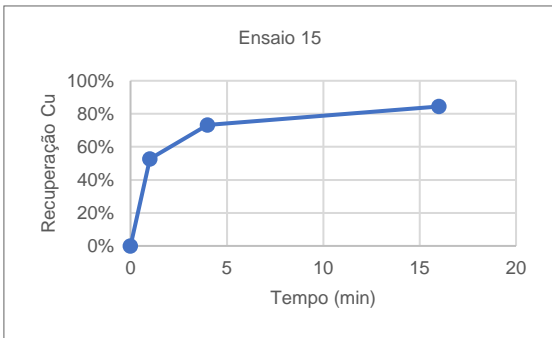
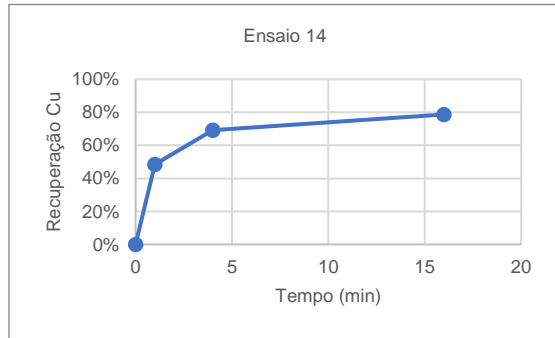
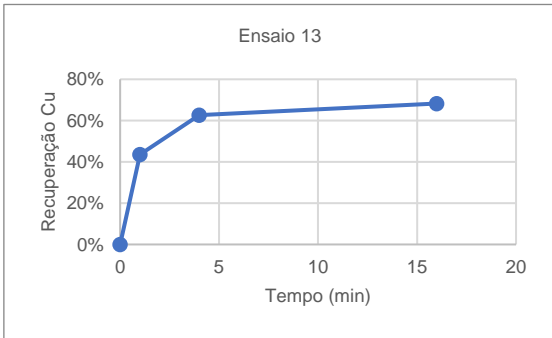
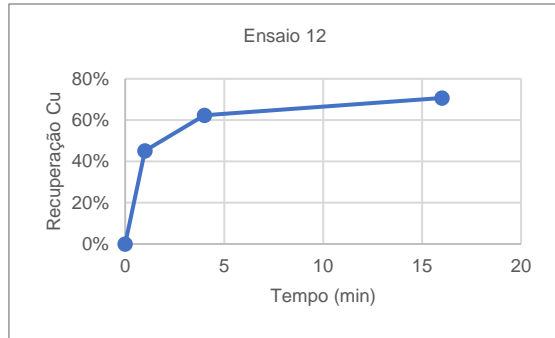
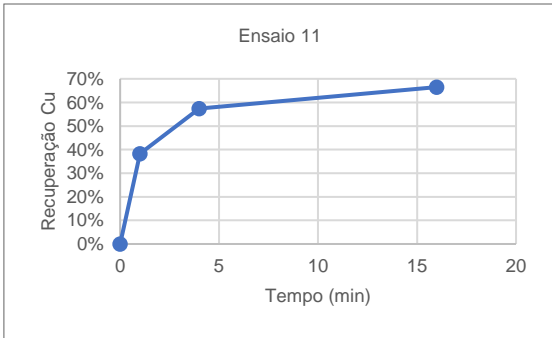
Anexo XII: Curvas de recuperação As





Anexo XIII: Curvas de recuperação Cu





Anexo XIV: Índice de Selectividade

| Ensaio | SI Zn/As | SI Zn/Cu |
|--------|----------|----------|
| 1 | 2,02 | 0,60 |
| 2 | 1,76 | 0,57 |
| 3 | 3,00 | 0,68 |
| 4 | 3,06 | 0,67 |
| 5 | 2,09 | 0,20 |
| 6 | 1,71 | 0,49 |
| 7 | 2,39 | 0,58 |
| 8 | 2,29 | 0,23 |
| 9 | 2,48 | 0,64 |
| 10 | 1,75 | 0,61 |
| 11 | 3,11 | 0,65 |
| 12 | 2,75 | 0,70 |
| 13 | 1,53 | 0,43 |
| 14 | 1,73 | 0,44 |
| 15 | 2,09 | 0,29 |
| 16 | 1,78 | 0,27 |
| 17 | 2,67 | 0,66 |
| 18 | 2,38 | 0,58 |
| 19 | 2,41 | 0,49 |
| 20 | 2,52 | 0,46 |