U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente 2016/2017

ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DO ZINCO COMO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO DO MATERIAL DA BARRAGEM DO CABEÇO DO PIÃO

KRISTINA NEVES MATOS

Dissertação apresentada para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia de Minas e Geoambiente

Orientadora: Professora Dr.ª Aurora Futuro

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas, FEUP

Coorientador: Professor Dr. António Fiúza

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas, FEUP

Porto, julho de 2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Aurora Futuro pelos ensinamentos e pela paciência, não só durante a orientação desta Dissertação, mas ao longo de todo o curso. Agradeço também ao Professor Fiúza por me apresentar e incluir no Projeto *RE-MINE*. Sinto-me realmente grata por toda esta experiência e privilegiada por ter podido aprender com todos os outros docentes e investigadores envolvidos no Projeto.

Muito obrigada a todos os que me prestaram apoio e fizeram companhia no pequeno laboratório onde desenvolvi a parte experimental deste projeto, em especial à paciência da Célia, à disponibilidade da Professora Sílvia e às dicas do Rui.

Agradeço também à Dra. Adelaide Ferreira, do LNEG, pela disponibilidade e amabilidade para a realização de todas as análises dos meus 19 ensaios.

À minha super-mãe, pelo amor incondicional e por me mostrar, desde pequena, que o esforço vale sempre a pena. Às minhas irmãs e aos meus *abuelos* por todas as pequenas e grandes coisas.

Agradeço a cada um dos docentes que contribuíram para o meu desenvolvimento durante todo este percurso académico, especialmente aos que fizeram questão de mostrar a magia de ser Engenheiro (e mineiro).

A todos os meus amigos e colegas pelas aventuras e memórias partilhadas, pela companhia no estudo e trabalho intensivo, mesmo em cima dos prazos, e pelas gargalhadas que nos ajudaram a sobreviver a cada um deles.

This work is a part of the project supported by the Portuguese National Funding Agency for Science, Research and Technology (FCT), "*Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint (REMinE)*", https://www.ltu.se/proj/Improve-Resource-Efficiency-and-Minimize-Environmental-Footprint-REMinE?l=en, Reference ERA-MIN/0007/2015.

RESUMO

A atividade mineira é essencial para o desenvolvimento da indústria transformadora, mas acarreta uma grande diversidade de consequências negativas que devem ser minimizadas e mitigadas.

Atualmente, o crescimento da demanda de minerais metálicos tem vindo a impor a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas e melhores tecnologias para a sua exploração. Neste sentido, as escombreiras e barragens de rejeitos constituídas por resíduos de lavarias antigas poderão constituir uma solução económica e ambiental.

A Mina da Panasqueira opera há mais de 100 anos, estando o seu auge associado aos períodos das Grandes Guerras, devido à necessidade instituída pela construção de material bélico. A Antiga Lavaria localizava-se à margem do Rio Zêzere e os resíduos gerados foram depositados na Escombreira e Barragem do Rio, no Cabeço do Pião. Hoje em dia, a falta de manutenção e a não monitorização desta estrutura sentenciam riscos elevados ao ambiente e à população da região envolvente.

Já vários estudos sobre a recuperação do zinco por processos hidromineralúrgicos demonstraram que esta poderá ser uma boa solução para o reaproveitamento de material sem valor económico, como é o caso dos rejeitados da Barragem do Cabeço do Pião.

O desenvolvimento laboratorial deste trabalho implicou a caraterização do material amostrado e a realização de ensaios de lixiviação em meios ácidos e básico, com variações nos parâmetros experimentais de forma a verificar o seu efeito no rendimento da operação. A recuperação máxima atingida foi de 72 % com a implementação de uma solução de ataque constituída por ácido sulfúrico e sulfato de ferro (III), ambos de concentração 0,5 M, durante 7 horas à temperatura de 80 ˚C. Durante este ensaio, a polpa, cuja densidade era de 40 % de sólidos, foi mantida em permanente agitação à velocidade de 225 rpm.

Foi ainda elaborado um breve estudo sobre a cinética da reação, onde se verificou que o processo é controlado pela velocidade da reação química, com uma energia de ativação calculada de 44 kJ/mol.

PALAVRAS-CHAVE: hidromineralurgia, lixiviação, zinco, sulfato de zinco, Mina da Panasqueira, Barragem de Rejeitos.

ABSTRACT

Mining is essential to the industry development, but it entails a wide range of negative consequences that must be minimized and mitigated.

Nowadays, the growth of demand of metallic minerals has led to the development of new techniques and improving technologies for their exploitation. In this way, mining wastes and mineral processing residues could represent an economic and environmental solution.

Panasqueira Mine has been operating for more than 100 years and its best period is related to the Great Wars years due to the need for metallic minerals for the manufacturing of military equipment. Its first processing plant was located near Zêzere River and the mineral processing residues were deposited in Rio's Tailings Dam in Cabeço do Pião. The lack of maintenance and monitoring of this huge structure represents high risks to the environment and the surrounding region and population.

The recovery of zinc by hydromineralurgical treatment has been studied and demonstrated as a good solution for the recycling of mineral processing wastes, as in the case of Cabeço do Pião dam.

The experimental work was started with the chemical and physical characterization of material in order to continue to the acidic and alkaline leaching processes on zinc sulfate. Some variation on leaching parameters were made in order to study their effect on the recovery of zinc. The best result was 72 % recovery, managed at 80 ˚C with an agitation of 225 rpm during 7 hours. In this experiment, it was used a leaching solution with sulfuric acid and iron sulfate, 0,5 M each.

A brief kinetic study indicated that the sulfuric leaching of zinc sulfate is controlled by the chemical reaction with a calculated activation energy of 44 kJ/mol.

KEYWORDS: hydromineralurgy, leaching, zinc, zinc sulfate, Panasqueira Mine, Tailings Dam.

ÍNDICE

Agradecimentos iii

Resumo vii

Abstract viii

Capítulo I: Introdução 1

I. Apresentação do Projeto 1

II. A Importância da Remineralização 1

III. Objetivos 3

IV. Organização da Dissertação 4

Capítulo II: Tecnologias de Tratamento do Zinco 5

I. Hidromineralurgia 5

i. Balanços de Massa 7

ii. Velocidade de Transferência de Matéria 8

iii. Difusão 8

Primeira Lei de Fick 8

Cinética da Difusão 9

Controlo da Cinética 11

Energia de Ativação 12

II. Lixiviação 13

Modelos para Cinética de Reações Heterogéneas 14

III. Zinco 16

i. Hidromineralurgia do Zinco 17

Lixiviação do zinco 17

Capítulo III: Caso de Estudo 21

I. Minas da Panasqueira 21

i. Localização Geográfica 22

ii. Reservas e Exploração 23

iii. Processamento e Concentração 25

II. Barragem de Rejeitos 29

i. Gestão e Impacte Ambiental dos Resíduos da Mineração 31
Capítulo IV: Metodologia 35
I. Método e Local de Amostragem 35
II. Caraterização das Amostras 36
i. Caraterização Química 37
ii. Caraterização Física 38
III. Tratamento do Material da Barragem de Rejeitos 39
i. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Sulfúrico 40
Variação da Temperatura 42
Variação da Razão Sólido/Líquido 42
Variação da Concentração dos Reagentes 43
Variação do Caudal de Oxigénio – Renovação do Agente Oxidante 43
ii. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Clorídrico 44
iii. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Alcalino 44
Capítulo V: Apresentação e Discussão de Resultados 45
I. Caraterização das Amostras 45
i. Caraterização Química 45
ii. Caraterização Física 48
II. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Sulfúrico 50
i. Variação da Temperatura 53
ii. Variação da Razão Sólido/Líquido 55
iii. Variação da Concentração dos Reagentes 57
iv. Variação do Caudal de Oxigénio – Renovação do Agente Oxidante 60
III. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Clorídrico 61
IV. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Alcalino 63
Capítulo VI: Modelação do Processo de Lixiviação 65
I. Aplicação do *Shrinking Core Model* para o Ensaio de Lixiviação em Meio Sulfúrico 65
i. Ajuste ao Controlo Difusional 67

ii. Ajuste ao Controlo Reacional 67

II. Cálculo da Energia de Ativação da Lixiviação em Meio Sulfúrico 68

Capítulo VII: Conclusão 71

I. Limitações e Trabalhos Futuros 72

Referências Bibliográficas 73

Anexos 75

Anexo A – Carta geológica simplificada e corte geológico das zonas de exploração das Minas da Panasqueira (Reis, 1971). 77

Anexo B – Exemplo dos cálculos aplicados aos valores experimentais das concentrações de Zn, As, Fe e Cu. 79

Anexo C – Especificações dos ensaios realizados e respetivas recuperações de Zn, As, Fe e Cu. 83

Anexo D – Procedimento para a Determinação da Acidez Livre em Soluções de $Fe_2(SO_4)_3$. 85

Anexo E – Relatórios da análise química da amostra composta P efetuada no equipamento de XRF (FEUP). 87

Anexo F – Relatório da análise química da amostra composta A9+B10_P efetuada no equipamento de XRF (FEUP). 93

Anexo G – Relatório da análise granulométrica da amostra composta A9+B10_P efetuada no granulómetro *Mastersizer 2000*. 95

Anexo H – Relatório da análise química das amostras sólidas e líquidas do Ensaio #1 efetuada no equipamento de XRF (FEUP). 97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Sequência de operações no processo de valorização do jazigo mineral. 5
Figura II.2 – Esquematização da sucessão de processos em tratamentos hidromineralúrgicos. 7
Figura II.3 – Diagrama de relação entre a distância entre a superfície do sólido e a solução lixiviante e a concentração do soluto, com representação esquemática da camada difusional (Fiúza, 2011). 10
Figura II.4 – Gráficos típicos de uma cinética de primeira ordem. 10
Figura II.5 – Gráficos típicos de uma cinética de segunda ordem. 11
Figura II.6 – Correspondência entre a energia de ativação e o tipo de controlo da reação. 13
Figura II.7 – Esquema das diferentes disposições de circuitos de lixiviação. 14
Figura II.8 – Esquema ilustrativo da evolução das propriedades das partículas segundo o SPM (Fiúza, 2011). 15
Figura II.9 – Esquema ilustrativo da evolução da estrutura das partículas segundo o SCM (Fiúza, 2011). 15
Figura II.10 – Diagramas Eh-pH do sistema Zn-O-H-S-C (A) e do sistema Fe-S-O-H (B) (Brookins, 1988). 19
Figura III.1 – Instalações das Minas da Panasqueira no Rio (Cabeço do Pião) e na Barroca Grande (Google Maps 2017). 21
Figura III.2 – Localização geográfica das Minas da Panasqueira. 22
Figura III.3 – Filão de quartzo sub-horizontal mineralizado apresentando a estrutura "rabo de enguia", Mina da Panasqueira (Silveira, 2008). 23
Figura III.4 – Esquema das três fases fundamentais do método de desmonte de câmaras e pilares implementado nas Minas da Panasqueira (Pinto, 2014). 24
Figura III.5 – Saída da água drenada proveniente do interior da mina para a ETAM, Mina da Panasqueira. 25
Figura III.6 – Diagrama de Processos da Lavaria de Barroca Grande, Minas da Panasqueira (Martins, 2009). 28
Figura III.7 – Barragem de Rejeitos da Lavaria de Barroca Grande, Minas da Panasqueira. ... 29
Figura III.8 – Condições atuais da antiga Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião, Mina da Panasqueira. 30
Figura III.9 – Mapa em 3D da antiga Escombreira do Rio, no Cabeço do Pião (Google Maps 2017). 30
Figura IV.1 – Mapa da Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião com o esquema da malha de amostragem. 36
Figura IV.2 – Moinho rotativo de martelos, modelo SK 300 da Retsch, do Laboratório de Minérios do Departamento de Minas, FEUP. 37
Figura IV.3 – Preparação das amostras A_P no Departamento de Minas, FEUP. 37
Figura IV.4 – Equipamento de medição de Fluorescência de Raio-X (XRF) do Departamento de Minas, FEUP. 38

Figura IV.5 – Granulómetro Laser Mastersizer 2000, laboratório do Departamento de Minas, FEUP. 39
Figura IV.6 – Esquema resumo das variações efetuados para o estudo do efeito de cada um dos parâmetros. 40
Figura IV.7 – Montagem para o ensaio de lixiviação com o reator na manta de aquecimento incorporado com termómetro, sistema de agitação e condensador, no interior da hotte, laboratório do Departamento de Minas, FEUP. 41
Figura IV.8 – Equipamento de filtragem das amostras: bomba de vácuo, kitasato e funil Buchner, laboratório do Departamento de Minas, FEUP. 42
Figura V.1 – Distribuição granulométrica das amostras A9_S (A) e A9_P (B). 49
Figura V.2 – Distribuição granulométrica das amostras B10_S (A) e B10_P (B). 49
Figura V.3 – Distribuição granulométrica da mistura das amostras A9_P e B10_P. 49
Figura V.4 – Cumulante inferior referente à distribuição granulométrica da amostra composta A9+B10_P. 50
Figura V.5 – Evolução da recuperação de zinco com o tempo de reação da lixiviação em meio sulfúrico. 52
Figura V.6 – Evolução da recuperação de zinco com no decorrer de lixiviações a diferentes temperaturas em meio sulfúrico. 55
Figura V.7 – Evolução da recuperação de zinco com no decorrer de lixiviações com diferentes razões sólido/líquido em meio sulfúrico. 56
Figura V.8 – Efeito da densidade da polpa na recuperação de zinco (com base nos líquidos). 57
Figura V.9 – Evolução da recuperação de zinco para variações de concentração de reagentes efetuadas em meio sulfúrico. 59
Figura V.10 – Evolução da recuperação de zinco durante os ensaios com injeção de oxigénio, a diferentes caudais, em meio sulfúrico. 61
Figura V.11 – Efeito do caudal de oxigénio injetado na polpa na recuperação de zinco (com base nos líquidos). 61
Figura V.12 – Evolução da recuperação de zinco com o tempo de reação da lixiviação em meio clorídrico. 63
Figura VI.1 – Aplicação do SCM admitindo um controlo difusional para o primeiro ensaio de lixiviação em meio sulfúrico. 67
Figura VI.2 – Aplicação do SCM admitindo um controlo reacional para o primeiro ensaio de lixiviação em meio sulfúrico. 68
Figura VI.3 – Aplicação do SCM e controlo difusional para os ensaios de lixiviação em meio sulfúrico às temperaturas de 80^0C, 50^0C e 20^0C. 69
Figura VI.4 – Gráfico de Arrhenius admitindo controlo difusional: ln ks vs 1/T. 69
Figura VI.5 – Aplicação do SCM e controlo reacional para os ensaios de lixiviação em meio sulfúrico às temperaturas de 80^0C, 50^0C e 20^0C. 70
Figura VI.6 – Gráfico de Arrhenius admitindo controlo reacional: ln ks vs 1/T. 70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 – Valores da concentração média de alguns metais pesados na Barragem de Lamas e na base da Escombreira, ambas no Cabeço do Pião (Antunes, 2010). 32
Tabela V.1 – Valores obtidos pela análise no espectrómetro de fluorescência de raio-X sobre a composição química das amostras P..... 46
Tabela V.2 – Valores do estudo estatístico do conjunto de amostras P quimicamente analisadas. 47
Tabela V.3 – Constituição química das amostras A9, B10 e da mistura das amostras A9_P e B10_P. 47
Tabela V.4 – Constituição granulométrica da mistura das amostra A9_P e B10_P..... 48
Tabela V.5 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação em meio sulfúrico para o estudo da sua cinética. 51
Tabela V.6 – Valores de recuperação de zinco referentes aos ensaios de 6, 7 e 9 horas. 52
Tabela V.7 – Análise química das amostras recolhidas durantes os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação da temperatura..... 54
Tabela V.8 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação da razão sólido/líquido. 56
Tabela V.9 – Valores de recuperação de zinco referentes aos ensaios de estudo da variação da densidade da polpa em meio sulfúrico..... 57
Tabela V.10 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação dos reagentes. 58
Tabela V.11 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação da injeção de diferentes caudais de oxigénio..... 60
Tabela V.12 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação em meio clorídrico para o estudo da sua cinética. 62
Tabela V.13 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação em meio básico para o estudo da sua cinética. 64
Tabela B.1 – Cálculos aplicados aos teores em zinco das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico..... 79
Tabela B.2 – Cálculos aplicados aos teores em arsénio das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico..... 80
Tabela B.3 – Cálculos aplicados aos teores em ferro das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico..... 80
Tabela B.4 – Cálculos aplicados aos teores em cobre das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico..... 81

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
INCMRR	*Institutul National de Cercetare – Dezvoltare pentru Metale si Resurse Radioactive*
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
ORP	*oxidation-reduction potential*
RLE	*roast-leach-electrowinning*
SCM	*shrinking core model*
SPM	*schrinking particle model*
XRF	*X-ray fluorescence*

SÍMBOLOS

µm	Micrómetros ou micra
A	Velocidade específica do componente
C	Concentração no instante considerado
C_0	Concentração inicial
cm	Centímetros
D	Difusividade ou coeficiente de difusão
D_e	Difusividade efetiva
E	Energia de ativação
g	Gramas
K	Constante de equilíbrio
k_d	Constante da cinética aparente para controlo difusional
k_m	Constante da cinética aparente para controlo misto
k_r	Constante da cinética aparente para controlo reacional
M	Molar
mL	Mililitros
n	Quantidade de massa transferida
n_A	Quantidade de massa transferida da substância A

R	Constante universal para os gases perfeitos
rpm	Rotações por minuto
S	Secção
T	Temperatura
t	Tempo

$(Fe,Mn)WO_4$	Volframite
Cu^{2+}	Ião cúprico
$CuFeS_2$	Sulfureto de cobre e ferro (calcopirite)
CuS	Sulfureto de cobre (covelite)
$Fe_2(SO_4)_3$	Sulfato de ferro (III)
Fe^{2+}	Ião ferroso
Fe^{3+}	Ião férrico
FeAsS	Sulfureto de ferro e arsénio (arsenopirite)
$FeCl_3$	Cloreto de ferro (III)
$FeCO_3$	Carbonato de ferro (siderite)
FeS_2	Sulfureto de ferro (pirite)
$FeSO_4$	Sulfato de ferro (II)
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
KI	Iodeto de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
$Na_2S_2O_3$	Tiossulfato de sódio
PbS	Sulfureto de chumbo (galena)
S^0	Enxofre elementar
SO_2	Dióxido de enxofre
SnO_2	Óxido de estanho (cassiterite)
$ZnCO_3$	Carbonato de zinco (smithsonite)
ZnS	Sulfureto de zinco (blenda)
$ZnSO_4$	Sulfato de zinco

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I. APRESENTAÇÃO DO PROJETO

O trabalho realizado durante o desenvolvimento desta dissertação de mestrado inclui-se no âmbito do programa europeu da ERA-MIN, *REMine Project*. Este projeto, que teve início em 2016 e decorrerá até 2019, envolve parcerias entre os países participantes – Portugal, Roménia e Suécia.

A Mina da Panasqueira serviu como base para a investigação levada a cabo pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), sendo o material da Antiga Barragem de Rejeitos, na aldeia do Cabeço do Pião, objeto de estudo. Na Roménia, o projeto está a cargo do *Institutul National de Cercetare – Dezvoltare pentru Metale si Resurse Radioactive* (INCMRR) e os estudos são feitos na Mina Sasca Montana, enquanto na Suécia foi a Universidade Técnica de Luleå que ficou responsável pelo desenvolvimento de trabalhos sobre a Mina Yxsjöberg.

II. A IMPORTÂNCIA DA REMINERALIZAÇÃO

A extração mineira e as atividades diretamente associadas a ela têm, desde o aparecimento do Homem, um papel de enorme importância, pois contribuem fortemente no desenvolvimento da economia, das indústrias e da sociedade. Contudo, é vista como uma atividade nefasta, pelo que é essencial que seja encarada com uma conspeção sustentável e bem estruturada.

O reconhecimento mundial da importância económica do conceito de recurso geológico tem vindo a ser cada vez mais destacado, assumindo-se que a sua ocorrência está associada a zonas específicas, condicionadas por processos geológicos, que devem ser estudadas e exploradas de forma sustentável (Silveira, 2008).

O setor mineiro apresenta-se na base de muitos setores da indústria transformadora e, mais especificamente, o *boom* da indústria tecnológica tem vindo a ter grande impacto na demanda de minérios, principalmente metálicos, o que implica o desenvolvimento de melhores técnicas de exploração e tecnologia de transformação.

Atualmente, a sociedade está completamente dependente da atividade de exploração, pelo que o acesso e a viabilidade económica das massas minerais são determinantes na economia. A Europa possui, em termos mundiais, apenas 3% da produção de minérios e 25 a 30% de consumo de metais, pelo que acaba por ser forçada a importar em grande quantidade (Bellenfant *et al.*, 2013).

A carência da disponibilidade de recursos minerais implica encontrar soluções que visem o aumento da eficácia dos processos de produção, a procura de fontes alternativas que possam substituir as massas minerais e o aprimoramento dos métodos de reciclagem de materiais, aumentando também a sua aplicação, tudo isto principalmente através da inovação tecnológica (Bellenfant *et al.*, 2013). A este propósito junta-se a necessidade de diminuir os impactes sociais e ambientais da atividade mineira, culminando na procura contínua de uma mineração sustentável.

A maior parte dos minérios não é diretamente utilizável após a sua extração, pelo que o *mineral dressing*, segundo Arthur F. Taggart, que consiste na transformação do minério em formas utilizáveis pelos consumidores e indústrias, tem uma importância crucial na atividade mineira e o seu desenvolvimento económico (Leite, 1986).

O aumento da demanda de minérios incita uma crescente preocupação com a existência de recursos minerais, especialmente metálicos, e a sua disponibilidade. Por outro lado, a evolução da tecnologia conferiu aplicabilidade a alguns metais, metalóides e terras raras, que no passado não tinham grande importância, utilizados na produção de produtos de valor elevado essencialmente no domínio da informação, comunicação e de "tecnologias verdes" (Bellenfant *et al.*, 2013). Contudo, as reservas de muitos destes minerais são escassas ou limitadas.

A Diretiva Europeia 2006/21/EC de 15 de março de 2006 sobre a gestão dos resíduos da indústria extrativa incentiva a reciclagem, reuso e recuperação do valor disseminado nos resíduos da mineração, no sentido de ressalvar a segurança e higiene humana e ambiental. No caso concreto dos metais, o reaproveitamento destes resíduos em ordem a recuperá-los será uma solução para a sua não-degradação (Bellenfant *et al.*, 2013).

De facto, os rejeitos mais antigos da mineração e da atividade metalúrgica constituem potenciais reservas significativas de metais importantes, uma vez que resultam de processos tecnológicos não tão eficazes ou simplesmente estes não foram na altura explorados e apresentam uma concentração localizada de metais e outros elementos. Porém, existe uma grande dificuldade associada à capacidade de previsão da quantidade e distribuição dos elementos e minerais no espaço, sendo o grau de oxidação dos sulfuretos uma das questões.

Na Europa, de acordo com a Eurostat (2010), os rejeitos da mineração constituíram cerca de 28% dos resíduos gerados em todo o continente, correspondentes a mais de 720 milhões de toneladas, e, segundo a BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), em 2001, o material estéril supera com 1,2 biliões de toneladas (Bellenfant *et al.*, 2013).

Já vários estudos para projetos de remineralização foram iniciados e também implementados em diferentes barragens de rejeitos na Europa, servindo como exemplo o caso da exploração de terras raras na Suécia (Bellenfant *et al.*, 2013).

A remineralização de resíduos mineiros, nomeadamente do rejeito das instalações de tratamento do minério, pode representar uma solução promissora relativamente ao decréscimo da ocorrência de minerais de interesse em massas minerais exploráveis.

III. OBJETIVOS

O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de apresentar uma possível solução para os inconvenientes apresentados, utilizando como matéria-prima o material armazenado na Antiga Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião, pertencente ao complexo mineiro da Panasqueira. Os principais objetivos incidem essencialmente em:

- Caraterizar, física e quimicamente, o material recolhido na campanha de amostragem na Barragem do Cabeço do Pião, por forma a verificar as zonas de maior interesse para este trabalho;
- Realizar ensaios de lixiviação para o estudo da cinética da reação e da recuperação de metais de interesse, nomeadamente o zinco, analisando também a lixiviação cobre, ferro e arsénio como impurezas do processo;
- Realizar ensaios de lixiviação com a variação dos diversos parâmetros operacionais de maneira a verificar quais os efeitos na cinética e na recuperação do metal de interesse;
- Analisar os resultados obtidos e organizá-los segundo gráficos e tabelas, que sirvam como ferramentas para a visualização e melhor compreensão da evolução do processo perante as diferentes condições adotadas;
- Modelar o processo de lixiviação, estudando pormenorizadamente a sua cinética;
- Concluir sobre a rentabilidade do processo de lixiviação relativamente à recuperação dos metais de interesse a partir de material que constitui a Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião e sugerir estudos futuros para a sua aplicação industrial.

IV. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Após o primeiro capítulo, que serve de enquadramento ao tema e ao propósito de todo o trabalho executado durante a conceção da dissertação de mestrado, são apresentados capítulos referentes às técnicas de aproveitamento e transformação de minérios, nomeadamente de processos hidromineralúrgicos, e à descrição do local de estudo. De seguida, são abordados os detalhes sobre a campanha de amostragem, preparação, caraterização e tratamento das amostras e os resultados obtidos. A partir da análise dos resultados, são deduzidas as condições favoráveis para a recuperação e concentração do elemento de interesse.

Numa última fase, será apresentado um breve estudo sobre a cinética da lixiviação e, finalizando, considerações finais em nota de conclusão.

CAPÍTULO II: TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DO ZINCO

I. HIDROMINERALURGIA

Apesar de a atividade mineira ser muito antiga, a ciência da extração dos metais começou a fazer-se notar na época Renascentista, após a tradução de alguns textos árabes para latim. Foi então, no século XVI, que surgiram tratados em Minas e Metalurgia com relatos muito importantes das práticas da extração dos minerais, destacando-se *De La Pirotechnia* (1540) de Vanoccio Biringuccio e *De Re Metallica* (1556) de Georgius Agricola. Estes tratados foram de extrema importância para o desenvolvimento da tecnologia de extração de metais, particularmente para a metalurgia e hidrometalurgia (Fiúza, 2011).

No processo da valorização de um jazigo mineral consideram-se três etapas fundamentais que envolvem a extração, a mineralurgia, que incide no tratamento do minério, e a metalurgia – Figura II.1. Enquanto a extração mineira se baseia em operações mecânicas para a extração do minério e a sua separação da ganga, a mineralurgia consiste no retirar da fração mineral útil do restante que é considerado estéril, através de ações predominantemente físicas de caráter mecânico, eletrostático ou eletromagnético. Posteriormente, a metalurgia tem como objetivo a recuperação dos metais úteis num concentrado mais ou menos puro (Fiúza, 2011).

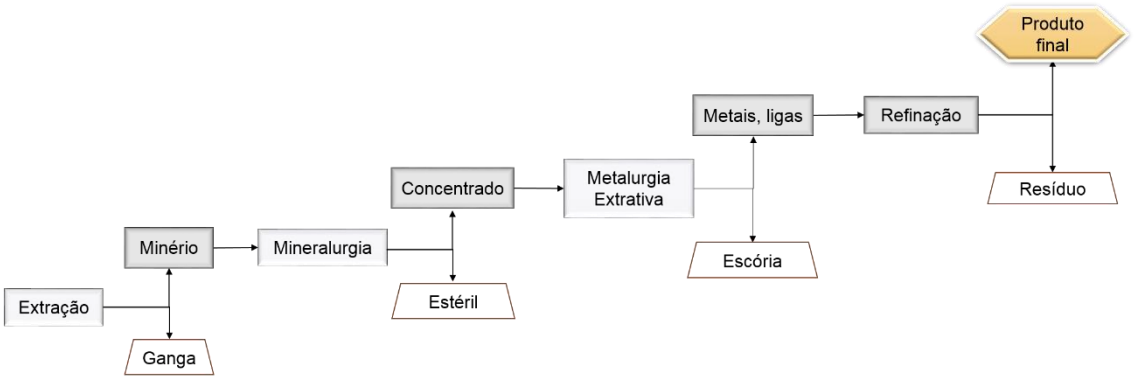


Figura II.1 – Sequência de operações no processo de valorização do jazigo mineral.

Os processos metalúrgicos, onde se incluem a metalurgia extrativa e a refinação do produto, são fundamentados por fenómenos de cariz químico e térmico. Quer na transformação do minério resultante das operações anteriores, quer de metais e ligas ou compostos metálicos, estes tratamentos visam isolar os metais de interesse, com maior ou menor grau de pureza (Fiúza, 2011). Este processo pode ocorrer por via húmida, por hidrometalurgia, correspondente ao conceito de hidromineralurgia, ou por via seca, por pirometalurgia.

A idade moderna da hidromineralurgia surgiu com o desenvolvimento de processos de lixiviação da bauxite e da autoclave em lixiviações sob pressão, por Bayer, e a cianetação, por MacArthur e Forests (Fiúza, 2011).

A procura de materiais cada vez mais versáteis e resistentes originou a necessidade de desenvolver melhores técnicas de produção para os diversos metais. Em consequência deste avanço, foram também criados métodos de análise evoluídos como a espectroscopia de plasma e a de absorção atómica, a fluorescência de raio-X, que possibilitam a identificação de impurezas em concentrações muito baixas (Fiúza, 2011).

Os processos hidromineralúrgicos têm vindo a assumir uma maior relevância no tratamento de metais, nomeadamente de sulfuretos, devido a diversas vantagens associadas, como por exemplo (Fiúza, 2011):

- Flexibilidade face a minérios complexos e de baixo teor;
- Maior facilidade na instrumentação e controlo das instalações;
- Viabilidade económica para tratamentos em pequena e grande escala;
- Supressão da etapa de ustulação, incluída no processo convencional RLE (*roast-leach-electrowinning*) que será descrito mais adiante, e a consequente inibição da produção de dióxido de enxofre (SO_2) e diminuição dos custos;
- Permanência de enxofre elementar (S^0) no resíduo sólido e sulfatos na forma solúvel, inibindo também a produção de SO_2;
- Alternativa face à inviabilidade económica dos processos pirometalúrgicos no tratamento de sulfuretos complexos de metais base;
- Na maior parte dos tipos de lixiviação, a pirite mantem-se inerte.

A hidromineralurgia é um conceito que aborda a mineralurgia química, fazendo proveito e fusão dos conhecimentos sobre a mineralurgia física e a metalurgia. Este termo mais recente permite o tratamento de minérios para a criação de produtos comercializáveis. Os métodos implementados alteram a identidade química dos minerais, ao contrário da mineralurgia física, provocando alterações estruturais por ataque químico em reações de dissolução (Fiúza, 2011).

Durante um processo hidromineralúrgico destacam-se quatro etapas fundamentais (Figura II.2):

- A dissolução dos elementos de interesse, por processos de lixiviação;
- A separação das fases líquida, onde está o elemento útil, e sólida, que constitui o resíduo;
- A purificação da fração líquida, rica nos elementos de interesse;
- A recuperação dos metais dissolvidos.

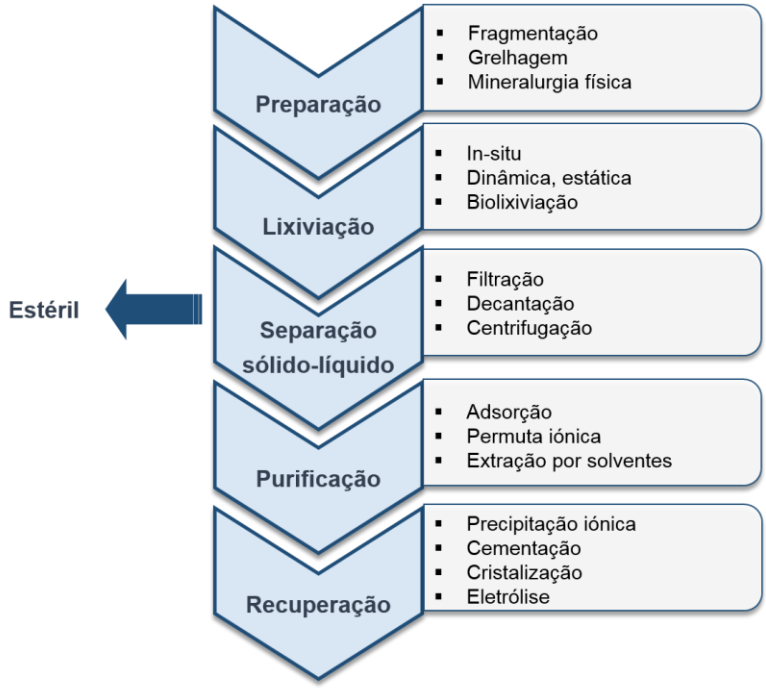


Figura II.2 – Esquematização da sucessão de processos em tratamentos hidrometalúrgicos.

A bauxite, óxidos de cobre e concentrados de sulfuretos cupríferos, minérios auríferos, laterites niquelíferas, terras raras, óxidos de titânio, minérios de urânio e concentrados sulfuretos de zinco, o nosso elemento de interesse para estudo, são alguns dos tipos de minérios que são comummente tratados industrialmente por vias hidrometalúrgicas (Fiúza, 2011).

i. Balanços de Massa

O princípio da conservação de massas nas reações é traduzido pelo balanço de massas, sendo este diretamente aplicado em caudais, em teores ou em granulometrias, dizendo sempre respeito a cada operação unitária do processo. Este conceito concretiza-se na suposição de que o somatório das quantidades que entram no sistema é equivalente ao somatório das que saem dele – Equação II.1 (Fiúza, 2011).

$$\sum entradas = \sum saída \qquad \textbf{Equação II.1}$$

Para cada um dos passos unitários do processo, existe uma equação de balanço que pode descrever o balanço de massa global ou o balanço da espécie útil, isto é, em termos de análise química, descritas na Equação II.2 e II.3, sendo **Q** o caudal mássico ou volúmico, **z** a concentração e **e** e **s** associados às entradas e às saídas, respetivamente.

$$\sum Q_e = \sum Q_s \qquad \textbf{Equação II.2}$$

$$\sum Q_e \cdot z_e = \sum Q_s \cdot z_s \qquad \textbf{Equação II.3}$$

ii. Velocidade de Transferência de Matéria

O fenómeno de transferência de massa descreve uma transferência por difusão que ocorre de um soluto de uma fase para outra. Este transporte é impulsionado por diferenças de gradientes de concentração, sendo evidente que ocorre sempre da concentração mais elevada para a mais baixa (Fiúza, 2011).

A primeira lei da difusão retrata bem o significado de velocidade de transferência de matéria, correspondendo à fórmula da Equação II.4.

$$J = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt} = -D \frac{(C^0 - C)}{\Delta x} \qquad \textbf{Equação II.4}$$

Em que **S** é a secção atravessada, **n** a massa transferida e **t** o tempo, **D** a difusividade (ou coeficiente de difusão), $\mathbf{C^0}$ a concentração inicial e **C** a concentração no instante considerado, correspondendo $C^0 - C$ ao gradiente de concentração, e **x** o espaço.

iii. Difusão

O fenómeno da difusão resulta da vibração e movimento das moléculas e átomos em fases diferentes, consequência de agitação térmica das moléculas. Este processo é mais rápido em frações gasosas do que nos líquidos e nos sólidos, mas depende sempre da temperatura a que os átomos são sujeitos, que influencia a intensidade da agitação molecular no meio (Fiúza, 2011).

Primeira Lei de Fick

A primeira lei de Fick, representada pela Equação II.5, admite que o fluxo **J**, correspondente à quantidade difundida numa área unitária perpendicular ao plano de difusão por unidade de tempo, é proporcional ao gradiente da concentração da substância difundida, caracterizada pelo coeficiente de difusão, constante no espaço e no tempo quando a temperatura não se altera, e o caudal mássico que atravessa a secção **S** é obtido por J · s.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \textbf{Equação II.5}$$

Os termos **C** e **x** dizem respeito à concentração e ao espaço, respetivamente. Posto isto, pode afirmar-se que quando não há variação de concentração não existe também fluxo.

Cinética da Difusão

Após vários estudos de Schukarev, Noyes e Whitney e Bruner e Tolloczko sobre a cinética da difusão, Nernst interpretou que as partículas sólidas se dissolviam em meio ácido através do contacto mútuo, formando-se primeiramente uma camada superficial em volta do sólido completamente saturada de produtos da reação – camada limite de Nernst, com cerca de 0,03 milímetros de espessura. De seguida, a difusão do ácido através desta camada é indispensável para que a reação continue a ocorrer, sendo então esta velocidade de difusão do ácido correspondente à velocidade da dissolução. Esta mesma velocidade pode ser determinada pelo processo de difusão dos reagentes à superfície de contacto com o sólido ou pela ocorrência da própria reação química (Fiúza, 2011).

A velocidade da reação descreve a quantidade de uma substância que é transformada numa outra por unidade de tempo, dependendo de diversos fatores, nomeadamente da concentração dos reagentes, da temperatura, da velocidade de agitação e da granulometria. O valor da velocidade pode ser constante ou variável, decrescente ou crescentemente, conforme a reação vai ocorrendo. Associado à velocidade da fase elementar mais lenta da reação está o passo determinante da velocidade, que determina a cinética da lixiviação.

A reação de dissolução de uma fração sólida numa solução segue uma sequência de acontecimentos, representados pelo diagrama da Figura II.3, em que podem ser destacados cinco passos elementares (Fiúza, 2011):

1. Difusão externa – tran.sporte do reagente desde o seio da solução até à superfície de contacto com a partícula sólida;
2. Adsorção dos reagentes pelo sólido, com a sua penetração e difusão através da partícula até à interface reacional;
3. Reação química na interface;
4. Dessorção dos produtos da reação, pela sua difusão através da camada da partícula reagida ou inerte, consoante o caso;
5. Difusão dos produtos solúveis para fora da superfície do sólido através da camada limite.

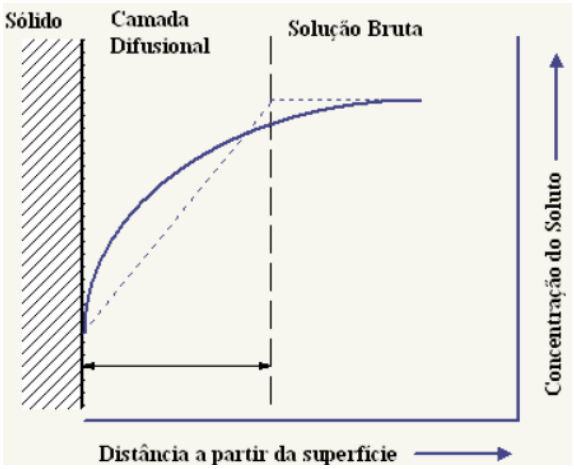


Figura II.3 – Diagrama de relação entre a distância entre a superfície do sólido e a solução lixiviante e a concentração do soluto, com representação esquemática da camada difusional (Fiúza, 2011).

A agitação e a viscosidade fazem variar a espessura da camada difusional e uma menor espessura da mesma implica coeficientes de transferência de massa superiores. Normalmente, o coeficiente de difusão de espécies iónicas inorgânicas em soluções aquosas apresenta valores próximos de 1×10^{-5} cm^2/s, correspondendo a um coeficiente de transferência de massa de ordem de grandeza de 10^{-2} cm^2/s (Fiúza, 2011).

As reações homogéneas apresentam cinéticas muito mais simples que naquelas em que se verifica a presença de mais que uma fase, ou seja, heterogéneas. Contudo, existem alguns casos em que condições heterogéneas ostentam características das homogéneas.

A cinética de primeira ordem é caraterizada pela proporcionalidade entre a velocidade e a concentração, ou seja, o gráfico $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ e t é uma reta – Figura II.4.

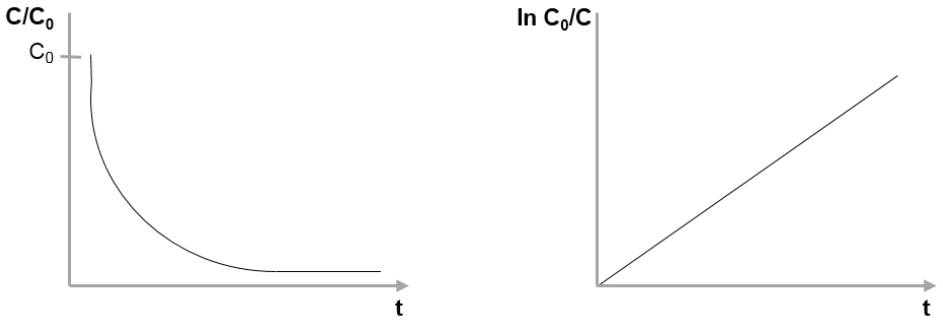


Figura II.4 – Gráficos típicos de uma cinética de primeira ordem.

Por outro lado, a cinética de segunda ordem representa uma proporção entre a velocidade e o quadrado da concentração, traduzindo-se numa reta a relação $\frac{1}{C}$ e t – Figura II.5.

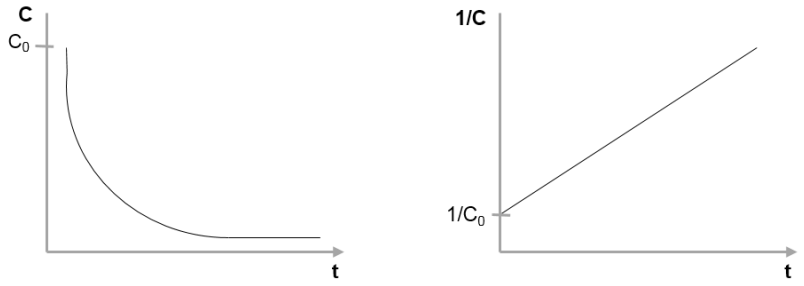


Figura II.5 – Gráficos típicos de uma cinética de segunda ordem.

Existem ainda casos em que a cinética é de ordem zero, em que a velocidade da reação não depende da concentração dos reagentes.

Controlo da Cinética

A velocidade das reações envolvidas durante o processo de lixiviação pode ser maioritariamente controlada quer pela etapa de difusão dos reagentes à superfície do sólido, quer pela ocorrência da própria reação química. Consoante se verifique um ou outro caso, haverá uma cinética determinada pela difusão ou pela reação (Fiúza, 2011).

A reação é controlada pela etapa de difusão quando se verifica que a velocidade da reação química na camada difusional é mais rápida que a da difusão dos reagentes. Neste caso, verifica-se a relação descrita pela Equação II.6.

$$v = \frac{D}{\delta} A(C - C_i) = k_1 AC \qquad \textbf{Equação II.6}$$

Em que **v** é a velocidade da reação, **δ** a espessura da camada de Nernst, **A** a área de contacto sólido-líquido, **C** é a concentração na solução e $\mathbf{C_i}$ a concentração na interface. Simplificando a expressão, $\mathbf{k_1}$ representa o coeficiente de transferência de massa.

As reações quimicamente controladas apresentam velocidade de difusão mais elevadas que a da própria reação, sendo representadas pela Equação II.7. Nesta expressão, **n** simboliza a ordem da reação.

$$v = k_2 A {C_i}^n \qquad \textbf{Equação II.7}$$

Contudo, existem ainda reações cuja cinética é controlada por ambos os parâmetros na mesma magnitude. Este tipo de controlo é bastante comum e implica a formação de um gradiente de concentração ao longo da interface. A sua velocidade é representada pela expressão da Equação II.8.

$$v = k_1 A(C - C_i) = k_2 A {C_i}^n \qquad \textbf{Equação II.8}$$

A dissolução é controlada pela velocidade da reação química apenas quando o grau ótimo de agitação é garantido e atinge os seus valores máximos em casos em que os reagentes e os produtos da reação são constantemente substituídos.

Energia de Ativação

A energia de ativação foi primeiramente abordada por Arrhenius (1889), fundamentada pela velocidade da reação e o equilíbrio no estado estacionário, através do arranjo da equação de Van't Hoff da Termodinâmica. Esta manipulação matemática resultou na formulação da Equação II.9, onde $\mathbf{k_s}$ diz respeito à constante de equilíbrio, **E** à energia de ativação, **A** ao fator de frequência, constante para cada componente, **T** à temperatura e **R** significa a constante universal para os gases perfeitos (Fiúza, 2011).

$$k_s = A \cdot e^{-E/RT} \qquad \textbf{Equação II.9}$$

Por sua vez, esta expressão é equivalente à Equação II.10, que é diretamente utilizada na construção do gráfico de Arrhenius.

$$\ln k_s = -\frac{E}{RT} + constante \qquad \textbf{Equação II.10}$$

Mais tarde, Trautz (1909) deu o nome à essa constante **E**, que representa a diferença de energia interna entre os reagentes e as espécies ativadas, característica da reação. Esta pode ser determinada teoricamente seguindo a teoria da colisão ou a teoria do complexo ativado e o seu resultado irá representar a influência da temperatura na velocidade da reação (Fiúza, 2011).

A Teoria da Colisão, proposta por Lewis (1918), admite que duas moléculas devem colidir com a energia mínima de ativação por forma a conseguir originar um produto (Fiúza, 2011). Com o aumento da temperatura, verifica-se um aumento do número de colisões eficazes, mesmo que o número de colisões ocorridas não aumente. Porém, esta teoria não se mostra muito fiável em casos com mais do que dois reagentes.

A Teoria dos Complexos Ativados, de Eyring, pressupõe a existência de uma molécula transitória, gerada pelas moléculas de reagente, que têm energia suficiente para se juntar e a sua quebra origina os produtos da reação. Caso a variação de energia seja positiva, a energia de ativação representa absorção de energia, tratando-se de reações endotérmicas; caso a variação seja negativa, a energia é cedida, apresentando uma reação exotérmica (Fiúza, 2011).

Para diferentes valores da energia de ativação estão relacionados diferentes tipos de controlo do processo – Figura II.6. Para processo de lixiviação, a energia de ativação é

baixa e encontra-se normalmente entre 0 e 5 kcal/mol, equivalente a aproximadamente 21 kJ/mol.

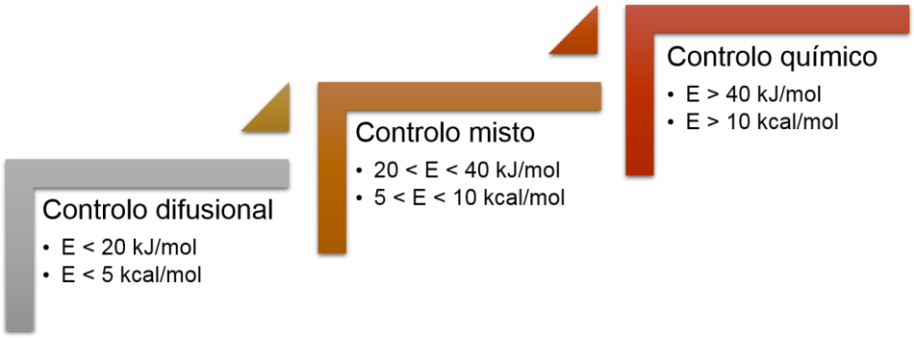


Figura II.6 – Correspondência entre a energia de ativação e o tipo de controlo da reação.

II. LIXIVIAÇÃO

O processo de lixiviação consiste na extração seletiva sólido-líquido de um componente solúvel, fazendo-o passar da fração sólida para o solvente, resultando um licor rico nos elementos deslocados. Pode ser utilizado na produção de concentrados ou para a libertação de elementos desejados insolúveis segundo diferentes tecnologias – lixiviação dinâmica, estática, *in-situ*, sob pressão, por aglomeração e digestão, biolixiviação e eletro-lixiviação.

A lixiviação dinâmica é um processo onde se verifica o deslocamento simultâneo de ambas as fases, sólida e líquida, por ação de um agitador num reator. A fração sólida é constituída pelo minério, devidamente fragmentado por forma a garantir a libertação da substância de interesse e facilitar a agitação da suspensão. O processo de lixiviação pode ser disposto em descontínuo, contra-corrente, corrente cruzada ou co-corrente, sendo esta a mais comummente aplicada, que, apesar de permitir atingir valores de recuperações superiores em relação a outros tipos de lixiviação, acarreta custos operatórios muito elevados em aplicações industriais (Fiúza, 2011). Todas estas disposições representadas esquematicamente na Figura II.7.

O rendimento deste processo corresponde à sua recuperação, equivalente à quantidade de metal dissolvido relativamente ao metal existente na fase sólida no início do processo, descrito na Equação II.11, em que $\mathbf{M_1}$ diz respeito à massa do metal no início do processo e $\mathbf{M_2}$ a esta mesma quantidade no fim da lixiviação.

$$\eta = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \qquad \textbf{Equação II.11}$$

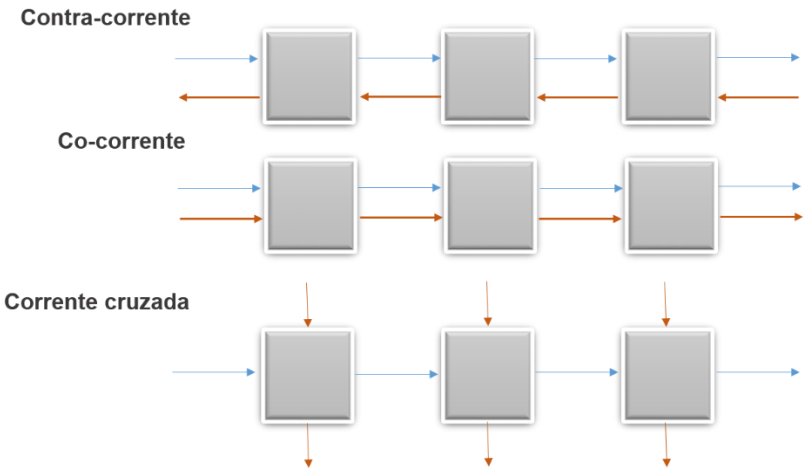


Figura II.7 – Esquema das diferentes disposições de circuitos de lixiviação.

Do mesmo modo, o rendimento pode ser expresso com base nos teores, quer da fase sólida, quer da fase líquida, no início e no fim do processo. Para o caso em que z_1 é um valor muito pequeno, rondando os 1 %, z_2 será ainda menor e a recuperação pode ser simplificada à Equação II.12.

$$\eta = \frac{z_1 - z_2}{z_1} \qquad \textbf{Equação II.12}$$

A aplicação industrial do processo de lixiviação requer um forte investimento de instalação e manutenção, com tanques dispostos em série e interligados por condutas de *by-pass*. A polpa entra no nível superior e a sua agitação em cada tanque é realizada por agitadores mecânicos ou pneumáticos (e a estes reatores chamam-se *pachucas*), sendo no final expulsa no nível inferior. O agitador deve garantir a intensidade ótima para o processo, evitando zonas estáticas ou de movimento mais fraco da polpa e o tipo de agitação deve ser escolhida com base no calibre do material a tratar.

i. Modelos para Cinética de Reações Heterogéneas

A reação que ocorre durante uma lixiviação é impreterivelmente heterogénea, uma vez que a partir dos reagentes na fase líquida e do material sólido a lixiviar resultam um produto sólido e a dissolução de iões de interesse.

Considerando-se que, no início deste tipo de processo, as partículas apresentam uma forma esférica, esta manter-se-á graças à propriedade isotrópica da lixiviação

No caso de cinética heterogénea da lixiviação, admitem-se dois modelos – o *Shrinking Particle Model* (SPM), modelo de partícula encolhedora, e o *Shrinking Core Model* (SCM), modelo de núcleo encolhedor ou também chamado núcleo não reagido (Fiúza, 2011).

No primeiro caso, pressupõe-se a diminuição contínua da dimensão das partículas sólidas pela sua reação e formação de produtos no estado líquido, criando uma película difusional entre o grão e a solução de ataque – Figura II.8.

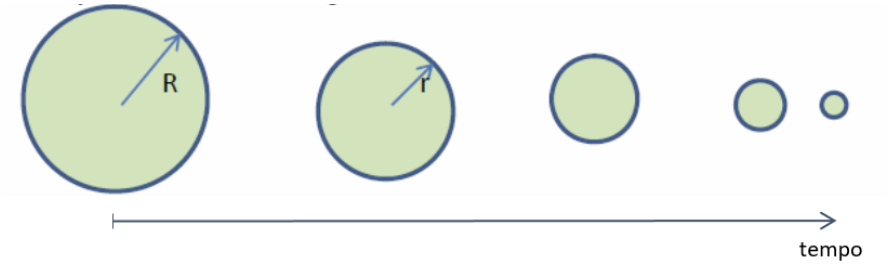


Figura II.8 – Esquema ilustrativo da evolução das propriedades das partículas segundo o SPM (Fiúza, 2011).

Por outro lado, o Shrinking Core Model admite a formação de um núcleo central que vai diminuindo com o avanço da reação. Porém, o tamanho da partícula não varia significativamente, uma vez que à volta do núcleo é gerada uma camada, composta por produto da reação ou substância inerte, que mantém o tamanho e forma – Figura II.9.

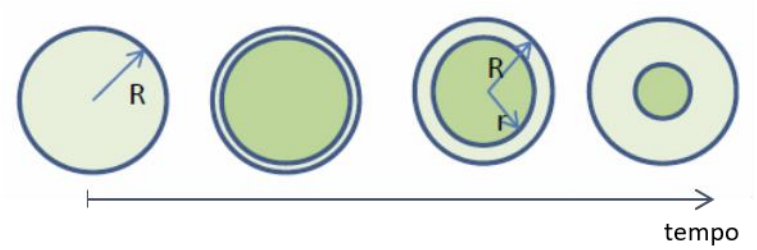


Figura II.9 – Esquema ilustrativo da evolução da estrutura das partículas segundo o SCM (Fiúza, 2011).

Quando o revestimento formado apresenta porosidade elevada, a sua formação não provoca grande efeito na difusão dos reagentes nem na velocidade da reação. No caso contrário, a porosidade desta camada irá condicionar a reação pela maior dificuldade de difusão dos reagentes (Fiúza, 2011).

Durante a lixiviação dos sulfuretos, com a libertação de enxofre elementar descrita pela Equação II.13, no contorno das partículas existe a formação de uma camada não porosa. Nestes casos, verificam-se as propriedades do modelo do núcleo encolhedor (*shrinking core model*).

$$CuS + 2Fe^{3+} \longrightarrow Cu^{2+} + S^{0} + 2Fe^{2+} \qquad \textbf{Equação II.13}$$

O modelo padrão descreve o fenómeno de difusão através da camada de produtos, onde se admite que a concentração do reagente **A** se mantém inalterada até à interface entre a camada limite de Nernst e a superfície da camada de produtos envolvente à partícula. Contudo, quanto mais próximo do centro da partícula, menor é o valor de **A**,

sendo que na superfície da partícula inalterada atinge-se concentração nula do reagente. Estas condições no estado estacionário são representadas pela expressão da Equação II.14, que equivale a um valor constante, onde $\mathbf{n_A}$ é a quantidade de reagente. Por sua vez, o fluxo $\mathbf{J_A}$ é dada pela Equação II.15.

$$-\frac{dn_A}{dt} = -4\pi r^2 J_A \qquad \textbf{Equação II.14}$$

$$J_A = -D_e \frac{dC_A}{dr} \qquad \textbf{Equação II.15}$$

Onde a difusividade efetiva $\mathbf{D_e}$ é dada pela multiplicação da difusividade e a fração entre a porosidade e a tortuosidade, $\mathbf{C_A}$ é a concentração do reagente e **r** o raio da partícula.

III. ZINCO

O zinco é um elemento metálico cuja abundância média na crusta terrestre é de 76 ppm e que surge comummente na forma mineral como sulfureto ZnS – esfarelite ou blenda, normalmente associado à calcopirite ($CuFeS_2$), galena (PbS) e pirite (FeS_2). Este metal apresenta uma larga aplicação nas indústrias metalúrgica, química, têxtil e outras com menor relevância, sendo, por exemplo, utilizado em ligas de latão e bronze, baterias, fungicidas e pigmentos (Clesceri *et al.*, 1998; Somincor – IST, 2008).

O zinco é já bem conhecido e manuseado desde o início do século XIV, mas a sua aplicação apenas se tornou comum alguns uns séculos depois, quando William Champion patenteou o processo de destilação do zinco (Fiúza, 2011).

Atualmente, o zinco é principalmente obtido da exploração de minérios de sulfureto de zinco, que se separa mais facilmente das gangas através de técnicas de flutuação convencionais (Espiari *et al*., 2006).

Como a blenda aparece associada a sulfuretos polimetálicos, de um modo geral, a recuperação do zinco envolve processos de flutuação diferencial para a obtenção de três concentrados metálicos – de cobre, de chumbo e de zinco, após as habituais operações de moagem (Espiari *et al*., 2006; Clesceri *et al.*, 1998). De seguida, a hidrometalurgia permite a produção de metais a partir dos concentrados obtidos anteriormente.

À medida que os recursos geológicos de zinco na forma de sulfuretos são cada vez mais escassos, têm vindo a ser desenvolvidos novos processos de produção a partir de óxidos de zinco. Há uns anos atrás ocorreu a primeira aplicação comercial da extração por solventes do zinco, posterior à remoção do ferro, alumínio e sílica através de lixiviação em meio sulfúrico (Espiari *et al*., 2006).

i. Hidromineralurgia do Zinco

O método metalúrgico convencional de recuperação do zinco a partir do seu concentrado é o chamado RLE, que engloba três fases principais – ustulação, lixiviação e eletrodeposição. Contudo, atualmente existe controvérsia associada à operação de ustulação, uma vez que esta implica a libertação de dióxido de enxofre (SO_2), e, consequentemente, os processos hidrometalúrgicos têm vindo a assumir maior importância, nomeadamente na lixiviação direta, atmosférica e sob pressão (Somincor – IST, 2008).

Os processos hidrometalúrgicos são tomados como menos prejudiciais em termos ambientais relativamente aos pirometalúrgicos, principalmente quando tratados minérios de baixo teor em zinco (Altundoğan *et al.*, 2004).

Apesar dos vários benefícios associados ao tratamento de minérios por processos hidromineralúrgicos, existem também desvantagens, nomeadamente o manuseamento de grandes volumes de soluções corrosivas e até venenosas e a produção de resíduos de difícil filtragem e lavagem que exigem métodos de deposição complexos (Somincor – IST, 2008).

Lixiviação do zinco

A lixiviação faz parte da primeira etapa do processo de aproveitamento do zinco e a sua cinética é essencial na validação económica do processo. Vários estudos confirmam que a lixiviação direta em meio ácido, clorídrico ou sulfúrico, e em meio alcalino amoniacal possibilitam uma recuperação dos metais de interesse após o processo, sendo por isso amplamente aplicada à escala industrial. Porém, em todos os casos estudados, o chumbo foi lixiviado juntamente com o zinco (Espiari *et al*., 2006; Somincor – IST, 2008).

Os concentrados de sulfuretos de zinco são processados por ácido sulfúrico, com pré-grelhagem ou com injeção de oxigénio na polpa, e seguidamente recuperados por reações de eletrólise. No entanto, quanto maior a quantidade de ferro contida no minério, menor é a eficácia da extração do zinco (Fiúza, 2011; Espiari *et al*., 2006).

Por outro lado, no tratamento hidromineralúrgico de óxidos de zinco, o metal é recuperado por extração por solventes. Todavia, nestes casos observa-se o gasto elevado de ácido sulfúrico e a formação de um gel, a partir da sílica existente no material a lixiviar, prejudicial na etapa de separação sólido-líquido. Por conseguinte, o tratamento hidromineralúrgico não é economicamente aplicável em óxidos de zinco de baixo teor (Quin *et al.*, 2007).

Em 2000, Abdel-Aal concluiu com base na sua investigação sobre a cinética de lixiviação de silicatos de zinco de baixo teor, em meio sulfúrico a 10 %, que conseguia atingir uma recuperação de 95 % operando a uma temperatura de 70 ^{0}C durante 180 minutos. Neste caso, o passo determinante da reação era a difusão através da camada do produto e uma energia de ativação de 23,5 kJ/mol. No mesmo ano, Zhao and Stanforth estudaram a produção de zinco a partir do tratamento alcalino de smithsonite ($ZnCO_3$), tendo encontrado o melhor resultado operando entre 90 ^{0}C e 95 ^{0}C durante 90 minutos em solução de NaOH de 5 M (Espiari *et al*., 2006). Diversos estudos concluem que ambos os casos referidos são de facto os melhores meios de operação para a lixiviação do zinco, variando mais ou menos os parâmetros de temperatura, relação sólido-líquido, velocidade de agitação e concentração dos reagentes.

Nestes dois estudos, e em tantos outros referidos em diversos artigos, existe a produção de um gel resultante da estrutura aberta formada pela rede de partículas de sílica coloidal lixiviadas, já referida anteriormente. A formação desta substância dificulta o processo de filtração, diminuindo a quantidade de zinco recuperada. Dado isto, e em oposição a muitas outras investigações, Frenay (1985) defende que a lixiviação ácida de minérios de zinco é desfavorável do ponto de vista económico devido a este problema gerado durante a separação sólido-líquido (Espiari *et al*., 2006; Zhao *et al.*, 2009).

Na presença de ferro, este é juntamente lixiviado com o zinco em processos em meio ácido, devido à sua solubilidade em soluções de pH baixos – Figura II.10, impedindo uma boa seletividade entre ambos os metais. Porém, em ensaios de lixiviação alcalina, a insolubilidade do ferro em meios de pH elevados permite uma lixiviação seletiva, mas, nestas mesmas condições, o zinco também é recuperado em menores quantidades a partir de óxidos de zinco e ferrites de zinco, não se sabendo dados concretos sobre os sulfuretos de zinco (Cantarino, 2011).

O ião férrico é frequentemente utilizado em processos de dissolução de vários sulfuretos metálicos, não só da esfarelite ou blenda, como é este caso, mas também com calcopirite e bornite. A lixiviação de zinco em meio sulfúrico com ferro férrico, condições aplicadas no presente caso de estudo, é representada pela reação heterogénea da Equação II.16.

$$Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + ZnS_{(s)} \longrightarrow 2FeSO_{4(aq)} + ZnSO_{4(aq)} + S^o{}_{(s)} \qquad \textbf{Equação II.16}$$

Como resultado de vários estudos realizados, compreende-se que o enxofre elementar surge como principal produto da oxidação e a quantidade de ferro é determinante durante o decorrer da lixiviação (Souza, 2007).

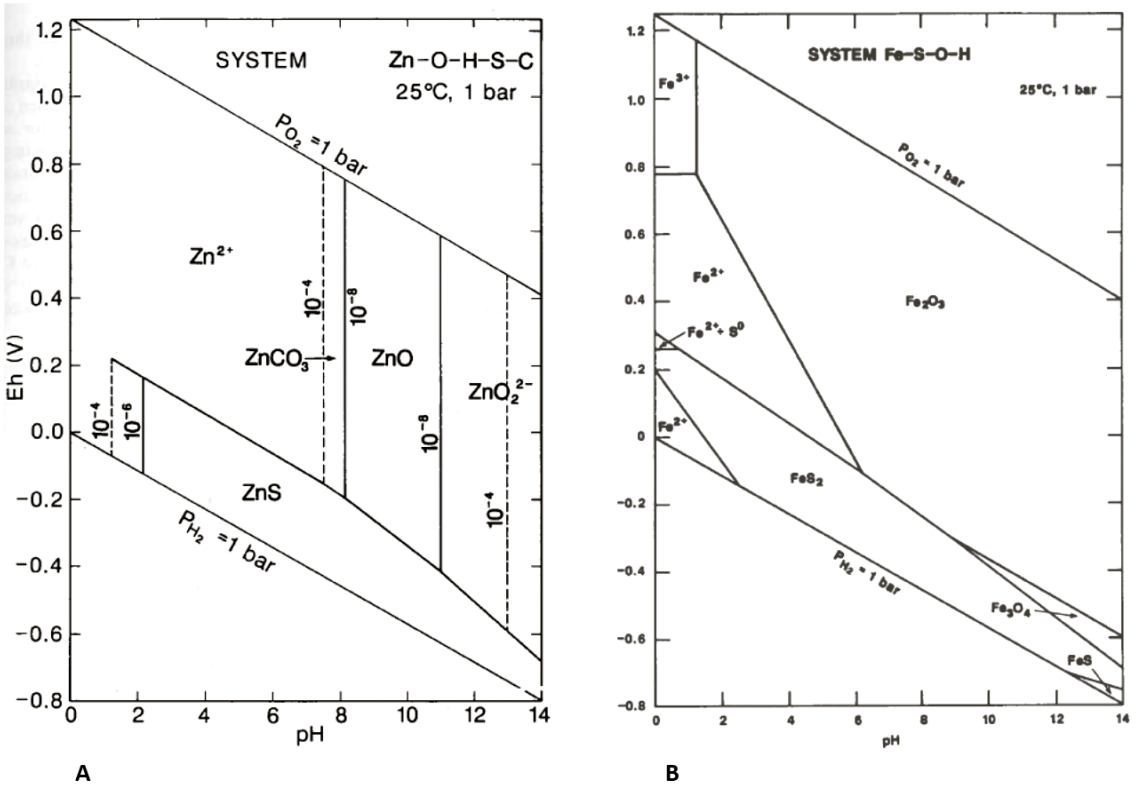


Figura II.10 – Diagramas Eh-pH do sistema Zn-O-H-S-C (A) e do sistema Fe-S-O-H (B) (Brookins, 1988).

Existem variados processos industriais que permitem a recuperação do zinco a partir de soluções aquosas ricas em metais dissolvidos, nomeadamente a cementação, a extração por solventes e a precipitação, sendo, contudo, o mais comum a eletrólise. O rendimento da concentração do zinco é afetado pela qualidade do licor resultante do processo anterior, contribuindo para a viabilidade ou não económica do processo global. Por exemplo, a implementação de etapas de cementação e processos eletrolíticos são métodos rentáveis de recuperação de zinco para teores em zinco superiores a 20 % (Cantarino, 2011).

CAPÍTULO III: CASO DE ESTUDO

I. MINAS DA PANASQUEIRA

Nos últimos anos, Portugal acabou por tomar a liderança europeia na produção de cobre, estanho e tungsténio e o setor mineiro sempre foi um dos mais preponderantes no que diz respeito à dinâmica do país. Para isto contribui fortemente o trabalho desenvolvido nas Minas da Panasqueira, responsável por uma das maiores produções de tungsténio a nível mundial (Silveira, 2008; Almonty Industries, 2017).

A exploração de volfrâmio começou no século XIX, sendo que a Mina da Panasqueira foi registada pela primeira vez em 1886, na Câmara Municipal da Covilhã, mas industrialmente a sua atividade teve início em 1898, após ter-se conseguido a licença para tal. Segundo Cavey & Gunning (2002), o complexo das Minas da Panasqueira apresenta um dos maiores depósitos de volframite a nível mundial, associado também a minerais de estanho, cobre, molibdénio e bismuto, e é também o maior depósito europeu (Pinto, 2014). Com o passar dos anos, a exploração foi crescendo nas mãos de várias empresas concessionárias. Desde Janeiro de 2016 que o complexo mineiro da Panasqueira opera sob cargo do Grupo canadiano Almonthy, pelo nome de *Beralt Tin & Wolfram* (Almonty Industries, 2017).

A primeira Lavaria mecanizada foi construída na margem do Rio Zêzere, no Cabeço do Pião, no ano de 1904. Depois, em 1950, a atividade mineira passou a ser feita em Barroca Grande, na aldeia de São Francisco de Assis, onde opera atualmente, deixando por completo a zona do Cabeço do Pião em 1996 – Figura III.1 (Pinto, 2014; Silveira, 2008).

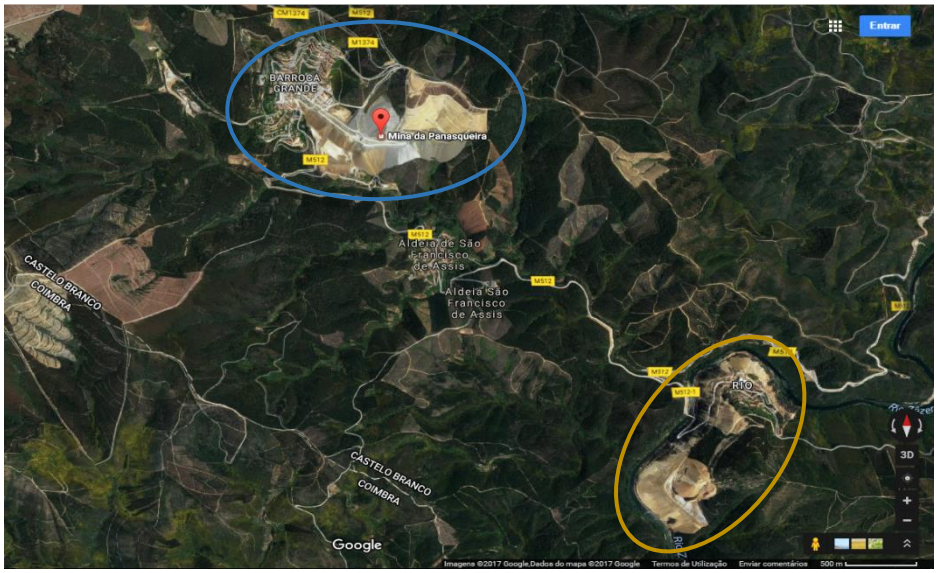


Figura III.1 – Instalações das Minas da Panasqueira no Rio (Cabeço do Pião) e na Barroca Grande (Google Maps 2017).

i. Localização Geográfica

O complexo industrial das Minas da Panasqueira localiza-se entre os concelhos do Fundão (a 30 km), da Covilhã (a 55 km) e da Pampilhosa da Serra (a 40 km), na região da Beira Baixa – Figura III.2, estando entre as altitudes de 350 metros e 1080 metros e entre S. Pedro de Açor e a Gardunha. A sul, a região mineira interseta o Rio Zêzere, a principal via de drenagem das linhas de água da zona, que segue no sentido este-oeste (Silveira, 2008; Antunes, 2010).

A sede principal da Mina situa-se na aldeia de Barroca Grande, a uma altitude de 700 metros, que fica a 35 quilómetros de distância da cidade do Fundão, para onde é escoado todo o material produzido e de onde provêm os abastecimentos necessários para o seu funcionamento (Pinto, 2014). Porém, há alguns anos atrás, era no Cabeço do Pião que se situavam as infraestruturas da empresa e, particularmente, as instalações de processamento.

Figura III.2 – Localização geográfica das Minas da Panasqueira.

ii. Reservas e Exploração

As Minas da Panasqueira estão localizadas na Zona Centro-Ibérica ao longo do Complexo Xisto-Grauváquico, região onde as formações sedimentares intensamente metamorfizadas são preeminentes, evidência de um ambiente de deposição marinha. Este maciço sedimentar foi posteriormente penetrado por magma, resultante de intensa atividade magmática e tectónica, que originou uma série de transformações que conduziram à formação dos veios quartzíticos com a ocorrência de volframite, pirite, arsenopirite e cassiterite. Estes filões de quartzo branco apresentam-se com possanças entre os 0,5 e 3 metros em extensões por vezes superior a 1 quilómetro, com pendores médios de 5° a 12°. O corpo mineral estende-se por cerca de 2500 metros de comprimento e atinge até 500 metros em profundidade – Anexo A (Silveira, 2008).

O minério surge em filões sub-horizontais de quartzo (Figura III.3), de onde é extraído para a produção de volfrâmio, estanho e cobre, que penetram uma massa de *greisen* com encraves graníticos. Atualmente, nas Minas da Panasqueira, para além de volframite ($(Fe,Mn)WO_4$), existe a ocorrência de várias espécies mineralógicas interessante, nomeadamente a cassiterite (SnO_2), a siderite ($FeCO_3$), a arsenopirite (FeAsS), a pirite (FeS_2), a calcopirite ($CuFeS_2$) e a blenda (ZnS). Porém, apenas a cassiterite e a calcopirite apresentam maior relevância e são, por isso, concentrados como subprodutos (Antunes, 2010; Martins, 2009).

Figura III.3 – Filão de quartzo sub-horizontal mineralizado apresentando a estrutura "rabo de enguia", Mina da Panasqueira (Silveira, 2008).

A exploração é desenvolvida em subterrâneo segundo o método de câmaras e pilares (*room and pilar*), em que os pilares representam o único suporte do teto e dos hasteais, garantindo a rentabilização máxima da exploração da massa mineral. A diluição do teor da rocha encaixante deve ser mínima e é controlada pela altura das câmaras (Pinto, 2014).

A zona de extração abrange cerca de 2059,6 hectares, em que o desnivelamento da geologia existente é utilizado a favor do desenvolvimento da exploração, nomeadamente a ventilação e gestão de água, e escoamento mineral (Silveira, 2008).

Atualmente, a mina desenvolve-se em quatro pisos, sendo os níveis 0, 1, 2 e 3, crescentes em profundidade, distanciados entre 50 metros e 90 metros e interligados por rampas em espiral. Cada um dos pisos permite o acesso a 4 ou 5 filões. As galerias são abertas em secções de 100 por 50 metros e o desmonte é efetuado em cinco etapas – primeiro, a abertura de galerias de exploração, para o estudo da viabilidade da exploração da zona; depois, a abertura de travessas de 5 metros de largura por 2,2 metros de altura, formando uma malha quadrada de 11 por 11 metros; seguidamente, os pilares são novamente explorados, originando pilares de menores dimensões, 3 por 11 metros; são abertas secções de 5 por 2,2 metros por entre os anteriores, ficando como resultado pilares de 3 por 3 metros; por último, é feita a limpeza do material mais fino que ficou na superfície dos corredores (Figura III.4) (Pinto, 2014).

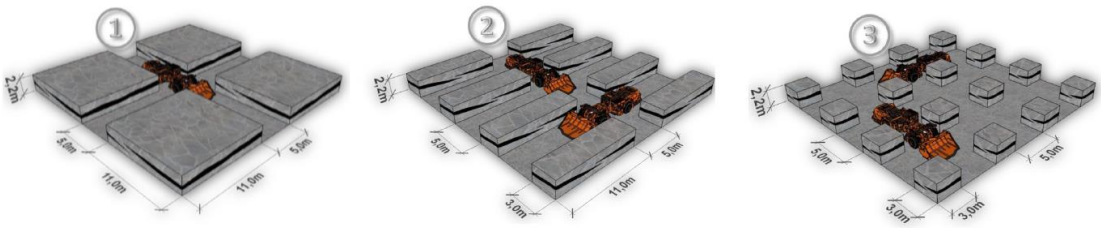


Figura III.4 – Esquema das três fases fundamentais do método de desmonte de câmaras e pilares implementado nas Minas da Panasqueira (Pinto, 2014).

Após o desmonte, o minério, encaminhado através de poço e chaminés, é fragmentado ao calibre máximo de 100 milímetros numa etapa de pré-britagem por um britador de maxilas *Bulldog* ainda no interior da mina, nomeadamente no Nível 2. Este material é conduzido por um tela transportadora até à lavaria com um caudal de aproximadamente 150 toneladas por hora (Martins, 2009).

A água é também transportada até a Estação de Tratamento de Águas da Mina (ETAM) por gravidade, sendo a sua drenagem efetuada também no Nível 2 – Figura III.5. Nesta estação são tratados 600 m^3 de água por hora, 25 % da qual é reciclada e reutilizada na Lavaria, enquanto a restante é enviada ao rio.

Figura III.5 – Saída da água drenada proveniente do interior da mina para a ETAM, Mina da Panasqueira.

Atualmente atinge-se uma produção de quase 111 mil toneladas por mês, com teor de 0,2228 % WO_3.

iii. Processamento e Concentração

A primeira lavaria mecanizada das Minas da Panasqueira, situada no Cabeço do Pião, surgida fruto do interesse e investimento do Conde Burnay, foi construída na margem do Rio Zêzere, sendo por isso conhecida por Lavaria do Rio, onde o material extraído chegava por transporte em cabo aéreo. A oficina de tratamento foi desativada em 1996 e tem vindo a ser objeto da implementação de medidas para a requalificação ambiental da área afetada pela atividade mineira, bem como a preservação da arqueologia industrial (Lourenço, 2008).

A água utilizada no processamento de minérios provém desde sempre do Rio Zêzere, a sul da região explorada, e da água reciclada do próprio processo (Antunes, 2010).

Diariamente, a alimentação da lavaria é de 3300 toneladas de minério, das quais 5 toneladas resultam em concentrados de WO_3 com valor económico e as restantes 3295 toneladas constituem resíduos.

Numa primeira fase, o minério que chega da mina após a fragmentação primária entra num circuito fechado, com classificação à cabeça, com um fragmentador de cones *Symons short head*, resultando partículas de calibre inferior a 20 milímetros. Segue-se uma classificação num crivo de abertura de 1 milímetro, encaminhando o material não passante para uma operação de desengrossamento a calibre graúdo e o passante para a separação das areias e das lamas num ciclone. Nesta segunda separação, o *overflow* segue para o processamento das lamas, enquanto o *underflow* vai para a concentração de areias (Martins, 2009).

A implementação de uma secção de desengrosso a calibres graúdos em meio denso (*Heavy Media Separation* – HMS) possibilita que a ganga, maioritariamente constituída por partículas de quartzo e xisto, seja descartada *à priori*, pois apresenta uma densidade muito próxima à dos silicatos, ao contrário da densidade das partículas compostas por algum mineral de interesse, com densidades superiores. Esta operação é efetuada num ciclone disposto na horizontal em que o meio denso é constituído por uma suspensão aquosa de ferrossilício, em agitação constante. A densidade média aparente do meio é de 2,66 g/cm^3, ligeiramente superior à do quartzo, considerada ideal para a libertação das gangas. Deste modo, antes da fragmentação principal, é excluído um grande volume de partículas estéreis, correspondente a cerca de 70 % da alimentação da Lavaria, simplificando e tornando menos dispendiosos os processos futuros. Tudo isto é conseguido pelo conhecimento da estrutura e textura e composição mineralógica da rocha encaixante, que permitem uma fragmentação discriminatória durante o processo de desmonte, em que muitas das partículas, ainda que grosseiras, deverão estar completamente desprovidas, ou muito pobres, em minerais de interesse e serão constituídas basicamente por xisto e quartzo. O ferrossilício, dado ser um material de elevado custo, é recolhido, após a lavagem do *sink* e do *float*, numa grelha curva de 0,8 milímetros de abertura e reutilizado (Silveira, 2008; Martins, 2009).

As partículas que constituem o *sink* seguem então para uma classificação num crivo com dois *decks*, um de 6 milímetros e outro de 3 milímetros. O material não passante é encaminhado para um moinho de rolos e volta novamente à separação em meio denso. O conjunto de partículas de calibre entre 3 e 6 milímetros passa num outro moinho de rolos e alimenta um classificador *Rake*, em conjunto com o material passante, ou seja, de granulometria inferior a 3 milímetros. É nesta etapa que as areias e as lamas se separam e seguem para circuitos diferentes e o material é finalmente concentrado (Martins, 2009).

As areias são concentradas por processos de concentração hidrogravítica. Esta é alimentada por um *hydrosizer* que faz a sua classificação granulométrica e ocorre em mesas oscilantes, resultando a separação do material mais denso, que segue para uma nova etapa de concentração, do estéril, que é depositado na escombreira. A concentração que se segue é efetuada por flutuação em mesas oscilantes, dividindo os sulfuretos, que serão enviados para o circuito do cobre, das restantes partículas, que seguem para a separação magnética. Nesta fase surge o primeiro concentrado de alto teor de volframite. Por outro lado, o circuito que recebe os sulfuretos inclui flutuação em espumas antecedida por moagem, produzindo concentrado de calcopirite e rejeitados depositados na escombreira (Martins, 2009).

O circuito das lamas é constituído por uma primeira fase de concentração gravítica em meio fluente, seguida por uma flutuação em espumas, resultando um concentrado fino de volframite de teor inferior ao concentrado grosseiro (Martins, 2009).

Toda a sequência de processos descrita é representada pelo diagrama de processos da Figura III.6.

Os concentrados produzidos são de 75 % de W, 65 % Sn e 30 % Cu.

O material rejeitado dos processos de concentração apresenta granulometria abaixo dos 100 micra e teores de 1 % a 3 % de zinco e inferiores a 1 % de cobre.

Em 2014, a Panasqueira conseguiu extrair 775 mil toneladas de minério, mas em simultâneo produziu 695 mil toneladas de escombro e 773 mil toneladas de rejeitados da Lavaria, num total de mais de 1450 mil toneladas de resíduos, incluindo o escombro da exploração e os rejeitados do processamento do minério.

Muito recentemente, foi efetuada uma pequena alteração no circuito das lamas, em ordem a melhorar o desempenho da secção hidrogravítica. Esta atualização constitui na introdução de uma etapa de flutuação, anterior à separação gravítica, da qual resultam concentrados de sulfuretos encaminhados para o circuito do cobre, onde são tratados devidamente com os sulfuretos provenientes do circuito das areias, e os estéreis, que continuam em direção à concentração gravítica.

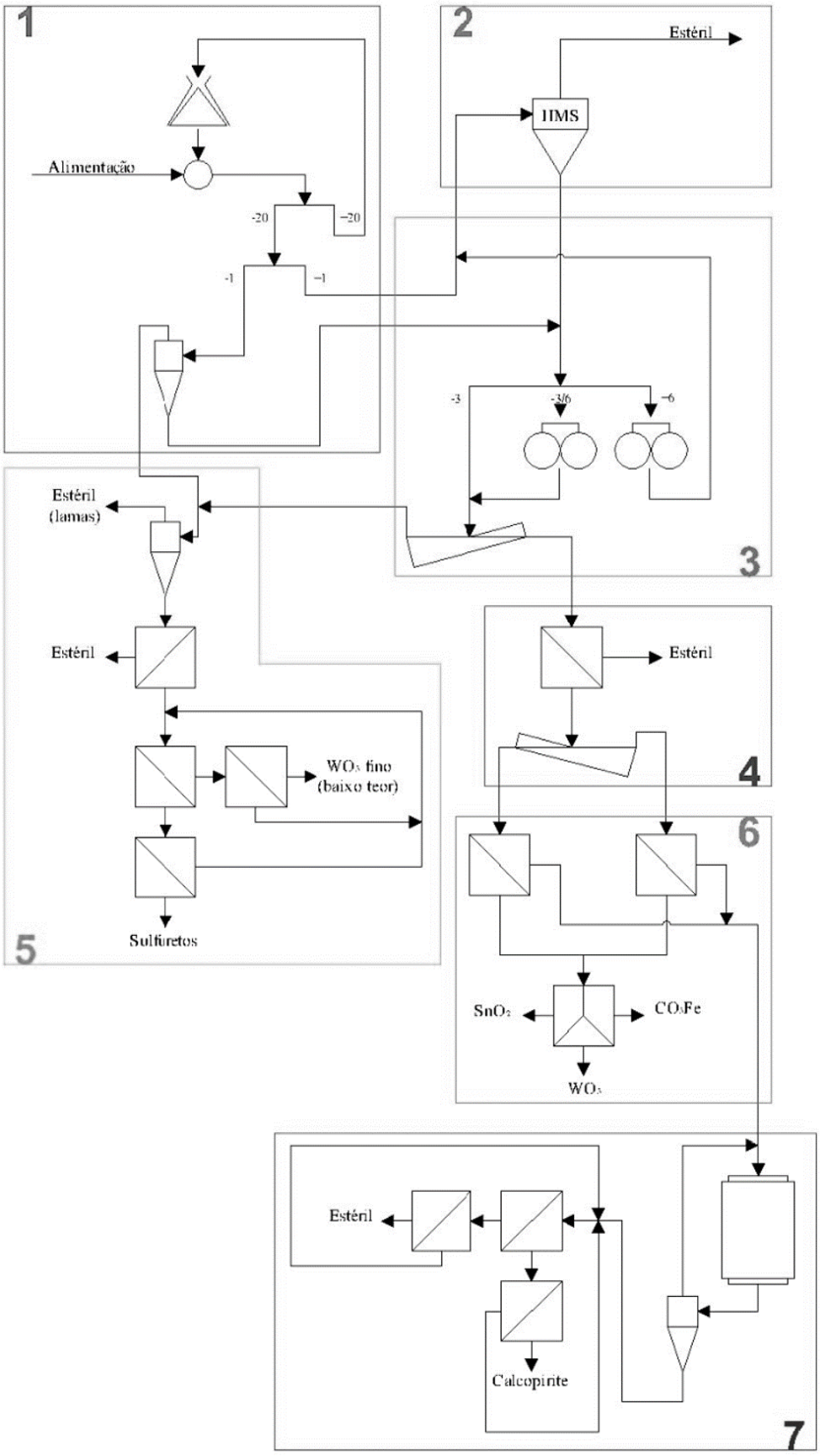


Figura III.6 – Diagrama de Processos da Lavaria de Barroca Grande, Minas da Panasqueira (Martins, 2009).

II. BARRAGEM DE REJEITOS

Atualmente a Mina da Panasqueira utiliza a Escombreira Nova, na Barroca Grande, para deposição de lamas (Figura III.7), mas há dezenas de anos atrás, no Cabeço do Pião, foi abandonada a barragem que lhe antecedeu. A nova escombreira tem capacidade para 14.500.000 m^3 de material estéril e 1.545.000 m^3 de lamas provenientes da Lavaria. Na construção desta mais recente estrutura, procedeu-se à semi-impermeabilização do fundo por formar a proteger o solo e a água subterrânea de possíveis contaminações. As águas resultantes da escorrência e drenagem ácida são enviadas e tratadas na ETA da Salgueira, juntamente com as águas provenientes do interior da mina (Antunes, 2010).

Figura III.7 – Barragem de Rejeitos da Lavaria de Barroca Grande, Minas da Panasqueira.

A Barragem do Cabeço do Pião foi deixada com taludes instáveis e sem reforço de vegetação, pelo que se tem verificado a ocorrência de deslizamento de material diretamente para o Rio Zêzere, que coloca em grande risco a conservação ambiental – Figura III.8 e Figura III.9. Hoje em dia, esta barragem pertence à Câmara Municipal do Fundão, sendo o município a entidade responsável pela sua vigilância (Antunes, 2010).

Figura III.8 – Condições atuais da antiga Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião, Mina da Panasqueira.

Figura III.9 – Mapa em 3D da antiga Escombreira do Rio, no Cabeço do Pião (Google Maps 2017).

O material contido na Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião provém da Antiga Lavaria, onde foram diversos sulfuretos metálicos (como por exemplo, calcopirite, arsenopirite, siderite, blenda), pelo que apresenta elevados teores em zinco, cobre, ferro, estanho e arsénio, como será descrito no Capítulo seguinte. A presença destes elementos é não desejável para o ambiente e perigoso para a saúde humana (Antunes, 2010; Bellenfant *et al*., 2013).

As águas provenientes da Barragem de Lamas e Escombreira Antiga (no Cabeço do Pião) eram, até há algum tempo atrás, conduzidas e tratadas na Estação de Tratamento de Águas Antiga (Antunes, 2010). Porém, esta estrutura encontra-se atualmente em mau estado de conservação e, por isso, as águas são agora diretamente escoadas para o Rio Zêzere.

i. Gestão e Impacte Ambiental dos Resíduos da Mineração

Toda a atividade mineira acarreta a produção de resíduos, sendo que os minérios de menor teor implicam a produção de maior quantidade de rejeitos.

Os resíduos gerados da atividade mineira são normalmente armazenados em pilhas, barragens ou reservatórios no terreno da exploração ou na sua proximidade, mas, embora se pretenda minimizar os impactos visuais e ambientais, nem sempre se garante a prevenção de consequências ambientais. Pela sua elevada concentração de metais pesados e outros elementos perigosos, estas estruturas representam relevantes fontes de contaminação quer para os solos, quer para a água (Bellenfant *et al.*, 2013; Marguín *et al.*, 2004).

A dispersão das partículas de menor dimensão contribui para a contaminação do ar e do solo, enquanto a infiltração dos lixiviados formados pode vir a contaminar as águas subterrâneas. Porém, o grau da contaminação dependerá da composição química e mineralógica do material rejeito, das suas propriedades físicas, volume e superfície ocupada e do método de disposição deste mesmo material (Bellenfant *et al.*, 2013).

Na presença de uma grande quantidade de sulfuretos, como é o caso da Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião, o material é muito vulnerável à alteração quando em contacto com o ar e a água meteórica originando drenagem ácida mineira (DAM). Os líquidos gerados da alteração do material são altamente propícios à contaminação de águas e solos de forma drástica, pelo que o controlo e a mitigação destes é uma das principais preocupações ambientais do armazenamento de rejeitos.

Para além das consequências diretamente relacionadas com a contaminação do meio ambiente, em termos mundiais, as barragens de rejeitos estão fortemente associadas à ocorrência de catástrofes devido à falha das suas estruturas e falta de monitorização. Os acidentes relacionados com a rutura destas barragens afetam fortemente o ecossistema, a curto e longo-prazo, as comunidades e são responsáveis pela perda de centenas de vidas.

Em 2011, foi realizado um estudo sobre o grau de contaminação da Escombreira e Barragem de Lamas do Cabeço do Pião, no qual se verificou valores das concentrações médias de arsénio, cobre, zinco, prata e níquel no material da Barragem eram superiores às estipuladas pela respetiva legislação, no Decreto-Lei 118/2006. Simultaneamente, o solo residual da base da mesma Escombreira apresentou teores em arsénio, cobre e prata mais elevados que os limites estabelecidos legalmente e as concentrações de zinco e chumbo superiores aos respetivos valores-alvo (Tabela III.1). Esta situação conduz a uma classificação do local como risco negligente e inaceitável para o ambiente, pelo que devem ser tomadas medidas mitigadoras (Antunes, 2010).

Tabela III.1 – Valores da concentração média de alguns metais pesados na Barragem de Lamas e na base da Escombreira, ambas no Cabeço do Pião (Antunes, 2010).

	Elemento	*Concentração média (ppm)*	*Valor-Alvo (ppm)*	*Valor Intervenção (ppm)*
Barragem de Lamas	As	99476	29	55
	Cu	3828	36	190
	Zn	2825	140	720
	Ag	1515	-	15[1]
	Sn	687	-	900[1]
	Ni	655	35	210
	Mn	148	-	-
	Pb	112	85	530
Base da Escombreira	As	3525	29	55
	Cu	269	36	190
	Zn	147	140	720
	Ag	63	-	15[1]
	Sn	242	-	900[1]
	Ni	-	35	210
	Mn	219	-	-
	Pb	143	85	530

[1] Valor indicativo de uma contaminação grave no solo, embora não seja possível determinar um valor exato de intervenção.

O mesmo estudo mostrou resultados quanto à caracterização dos sedimentos da margem do Rio Zêzere, para onde são drenados os líquidos provenientes da drenagem ácida da Escombreira, apresentando valores preocupantes relativamente ao teor em arsénio, classificando o local como risco inaceitável para o ambiente.

CAPÍTULO IV: METODOLOGIA

Para o estudo dos diferentes parâmetros que se pretendem validar, referidos no Capítulo I, seguiu-se uma sequência de ensaios que permitiram obter resultados para a concretização das hipóteses estipuladas.

Numa primeira fase, efetuou-se uma campanha de amostragem *in situ* na Barragem do Cabeço do Pião, cujas amostras foram transportadas até às instalações do Departamento de Minas, na FEUP. Estas mesmas amostras foram devidamente preparadas para as análises de caraterização química e física do material. Numa terceira etapa, em laboratório, desenvolveu-se um conjunto de ensaios de lixiviação dinâmica com o objetivo de estudar a cinética da reação e determinar os parâmetros que permitem a obtenção de melhores recuperações do zinco com o menor grau de impureza.

Foram efetuadas amostras superficiais e em profundidade, identificadas por S e P, respetivamente. Apesar de definidos 41 pontos de amostragem, não foram realizados ensaios laboratoriais às amostras A3_P, C6_P e D4_P por não se encontrarem disponíveis no material recebido no laboratório da FEUP.

I. MÉTODO E LOCAL DE AMOSTRAGEM

Para o estudo do material de interesse, procedeu-se à recolha de amostras superficiais e à profundidade de aproximadamente 1,5 metros na Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião, segundo o esquema ilustrado na Figura IV.1. Para este procedimento, escolheu-se uma malha de 40 metros por 20 metros e foi atribuída a nomenclatura combinada de linhas e colunas ilustrada no mapa dos pontos amostrados, de A a F e de 1 a 12. Porém, o espaçamento entre os pontos B1 e B2 não foi de 40 metros, mas sim de 26,50 metros e, no caso da amostra B1_P, a profundidade a que a recolha foi feita foi de aproximadamente 1 metro devido à baixa espessura local do depósito.

A campanha de amostragem decorreu durante dois dias, em novembro de 2016 e janeiro de 2017, e foi realizado por alguns dos professores do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP, envolvidos no Projeto, com o apoio da Câmara do Municipal do Fundão.

Dos 41 pontos, recolheu-se um total de 80 amostras, 40 superficiais e as 40 homólogas em profundidade, uma vez que as condições verificadas no ponto A3 impediram a recolha de material devido à elevada compactação da zona e da sua envolvente.

Figura IV.1 – Mapa da Barragem de Rejeitos do Cabeço do Pião com o esquema da malha de amostragem.

II. CARATERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material proveniente da Barragem do Cabeço do Pião constitui o rejeito do processamento do minério extraído na Mina da Panasqueira, resultante da atividade na Antiga Lavaria do Rio, nomeadamente do processo de flutuação. Para a caraterização química e física do material foi necessária uma preparação prévia que permitisse a sua análise.

Em primeiro lugar, das caixas de material recolhido em campo foram retiradas cerca de quatro passadas, perfazendo cerca de 400 gramas, dispostas num tabuleiro devidamente identificado e, de seguida, submetidas a secagem em estufa a 60 °C durante 6 horas.

Embora não tenha sido necessária uma etapa de moagem do material seco, graças à sua já pequena granulometria, visto ser proveniente do resíduo de uma planta de tratamento por flutuação, verificou-se, na maior parte dos casos, a formação de aglomerados desfavoráveis à sua análise, pelo que se optou por desagregar o material num moinho rotativo de martelos – Figura IV.2.

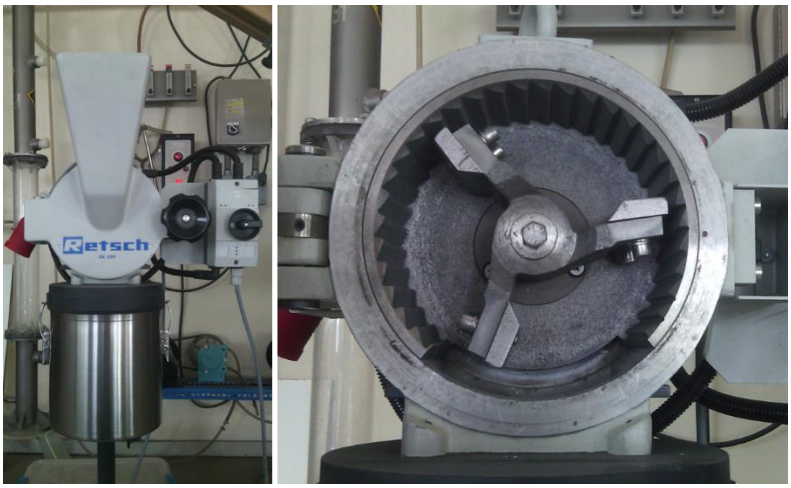


Figura IV.2 – Moinho rotativo de martelos, modelo SK 300 da Retsch, do Laboratório de Minérios do Departamento de Minas, FEUP.

No fim deste processo, o material estava seco, homogeneizado e as partículas soltas umas das outras, devidamente preparado para o início das análises química e granulométrica – Figura IV.3.

Figura IV.3 – Preparação das amostras A_P no Departamento de Minas, FEUP.

i. Caraterização Química

A descrição da composição química do material amostrado foi realizada através da análise por fluorescência de raio-X (XRF) no equipamento da *Oxford Instruments* – Figura IV.4. Este aparelho emite radiação que eleva os átomos ao seu estado de excitação temporariamente e que, de seguida, reemitem essa mesma energia absorvida. Uma vez que cada elemento tem uma energia de intensidade única, o equipamento de XRF analisa as energias emitidas e faz uma descrição qualitativa e quantitativa da composição da amostra.

Figura IV.4 – Equipamento de medição de Fluorescência de Raio-X (XRF) do Departamento de Minas, FEUP.

ii. Caraterização Física

A distribuição de calibres de um lote de partículas pode ser determinada experimentalmente através de uma análise granulométrica. Para além da curva que relaciona a quantidade de partículas existentes com o calibre, o d_{50} é um parâmetro importante de indicação do lote, representando o tamanho abaixo do qual estão metade das partículas. Neste caso, o material apresenta granulometria bastante fina, uma vez que resulta do processamento do minério, tendo passado por operações de britagem e moagem.

A granulometria do rejeito da Barragem foi determinada através de um granulómetro laser e *software Mastersizer 2000* – Figura IV.5. O *software* requer que sejam indicadas certas especificações sobre a amostra e a leitura, nomeadamente o tipo de material, o tipo de dispersante e a duração e quantidade dos ciclos.

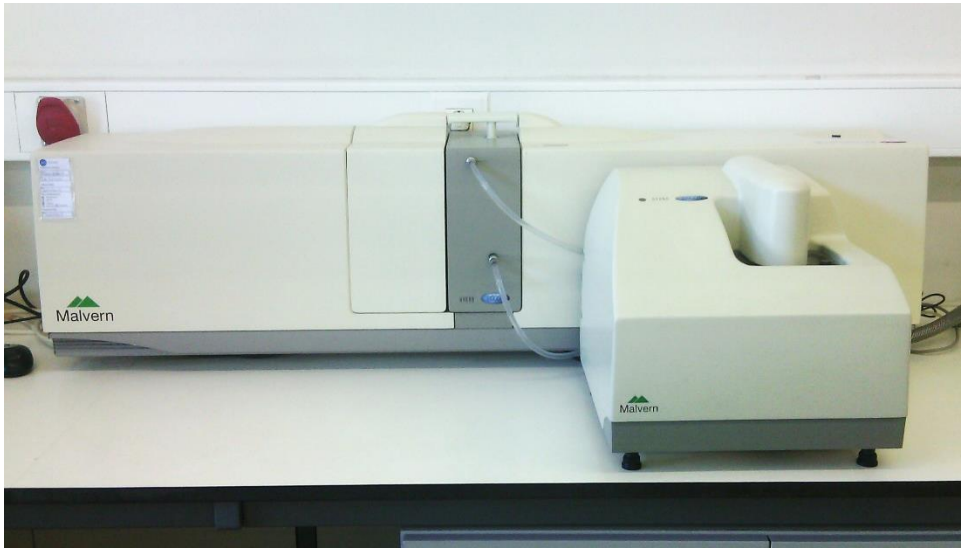


Figura IV.5 – Granulómetro Laser Mastersizer 2000, laboratório do Departamento de Minas, FEUP.

O processo implica a introdução de uma pequena quantidade de material no equipamento até atingir o intervalo predefinido pelo *software*. Em primeiro lugar deve ser realizado um ciclo de lavagem, para garantir a não contaminação da amostra, seguido pela leitura do *background*. A partir deste momento, ativando a agitação e a sucção no reservatório, a polpa que contém a amostra circula no equipamento e passa por entre duas placas de vidro, onde incide o laser que efetua a leitura do calibre de cada uma das partículas. Durante a medição é essencial que se verifique a desaglomeração das partículas por forma a impedir a ocorrência de medições erradas, sendo, por vezes, necessária a aplicação da ultrassom. O resultado baseia-se nos valores médios de 5 ciclos de leitura, tendo cada ciclo a duração de 1 minuto, e é exportado sob a forma de relatório com as informações mais relevantes e o gráfico representativo da distribuição granulométrica da amostra.

III. TRATAMENTO DO MATERIAL DA BARRAGEM DE REJEITOS

Os ensaios de lixiviação do zinco foram realizados à pressão atmosférica em meio ácido, sulfúrico e clorídrico, e em meio básico, com hidróxido de sódio, em agitação constante à velocidade de 225 rpm durante 6 horas. Com base na bibliografia estudada, consideraram-se como parâmetros experimentais padrão a temperatura de 80 °C e uma percentagem de sólidos de 40 %, correspondente a 166,7 g de material sólido a reagir com 250 mL de solução de ataque.

Posteriormente, por forma a estudar a influência da temperatura, da densidade da polpa, da concentração dos reagentes e do nível de oxidação do agente oxidante, foram

efetuados novos ensaios, todos em meio sulfúrico, em que apenas um destes parâmetros foi alterado – Figura IV.6.

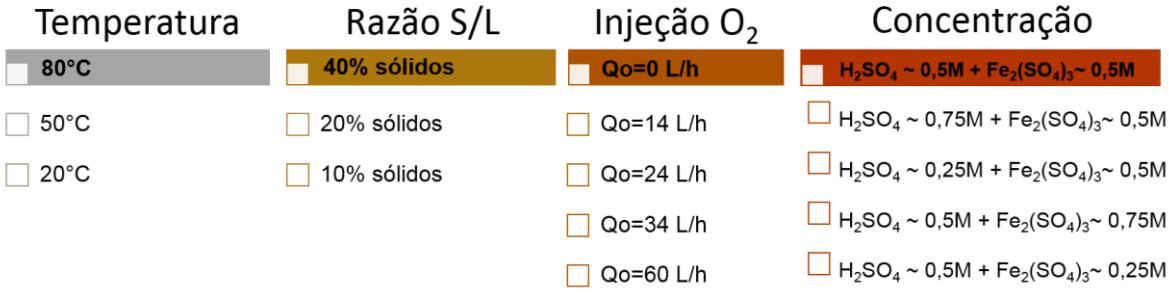


Figura IV.6 – Esquema resumo das variações efetuados para o estudo do efeito de cada um dos parâmetros.

i. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Sulfúrico

Numa primeira fase, a solução lixiviante foi uma mistura composta por soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), ambas de concentração 0,5 M. O material foi disposto num reator cilíndrico de 0,5 L de capacidade e 10 cm de diâmetro, juntamente com a mistura das soluções de reagentes. O reator foi colocado numa manta de aquecimento, por forma a manter uma temperatura média constante de 80 °C, e agitado por uma pá tipo barco revestida a *teflon* de 6,5 cm de diâmetro e 35 cm de altura, garantindo uma agitação média de 225 rpm – Figura IV.7. Estas condições foram tomadas como padrão no desenvolvimento das várias alterações para o estudo da influência de cada parâmetro.

A lixiviação é descrita pela Equação II.14, apresentada no Capítulo II, tendo como reagentes o sulfureto de zinco, o ácido sulfúrico e sulfato férrico.

Antes de cada ensaio, depois de pesado o material, foi efetuada uma análise química do material no espectrómetro de fluorescência de raio-X. Este passo irá permitir saber a constituição química da amostra de que partimos para a determinação futura de rendimentos.

Figura IV.7 – Montagem para o ensaio de lixiviação com o reator na manta de aquecimento incorporado com termómetro, sistema de agitação e condensador, no interior da hotte, laboratório do Departamento de Minas, FEUP.

Durante o ensaio foram retiradas e filtradas amostras de 20 mL após 1, 2 e 4 horas e, no fim das 6 horas, a solução restante foi também filtrada por um filtro *FilterBio* de 0,22 µm num funil Buchner e kitasato (Figura IV.8) e foi de igual modo reservada uma pequena fração para análise. Para cada uma destas amostras foram medidos o pH e o potencial oxidação-redução e, quer no momento inicial, quer no momento final, foi determinada a acidez livre da solução lixiviante.

O bolo resultante foi submetido a um processo de lavagem, com 250 mL de água destilada e agitação constante a 350 rpm, durante de 5 minutos, sendo também retirada uma amostra da solução resultante. Por último, a polpa foi filtrada seguindo o mesmo protocolo da etapa anterior e o resíduo sólido, após a sua pesagem, foi colocado num vidro de relógio para secagem em estufa, durante 2 horas, à temperatura de 60 °C. Depois de seco, o bolo foi novamente pesado, permitindo que a humidade residual fosse calculada, e analisado no equipamento de análise por XRF para determinação da sua composição química.

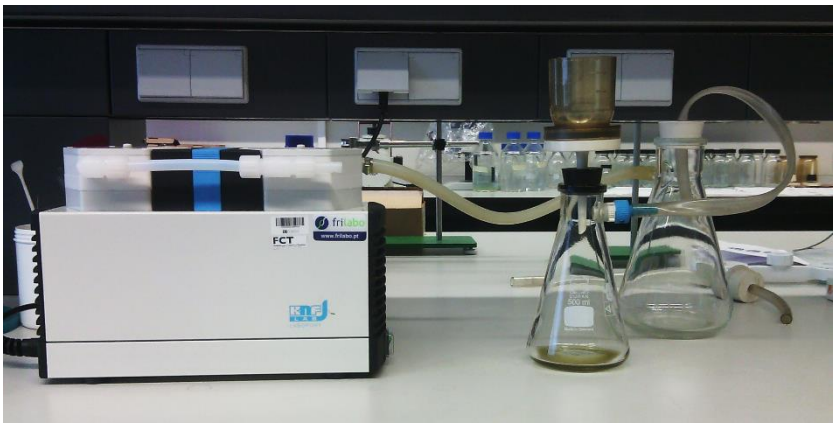


Figura IV.8 – Equipamento de filtragem das amostras: bomba de vácuo, kitasato e funil Buchner, laboratório do Departamento de Minas, FEUP.

Todas as amostras líquidas foram analisadas por espectroscopia de absorção atómica com chama no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) para a determinação do seu teor nos elementos de interesse para este estudo. É de referir que o tempo entre a tomada das amostras e a sua análise química foi variável, de 1 a 7 dias, e na maior parte dos casos, exceto nas amostras da água de lavagem, verificou-se a precipitação de partículas brancas. Para evitar a precipitação do zinco, foram adicionadas de 2 a 3 gotas de ácido nítrico puro (HNO_3), de modo a diminuir o pH.

Variação da Temperatura

Após o estudo da cinética, foram realizados ensaios de lixiviação com as mesmas condições descritas anteriormente, isto é, num meio sulfúrico com a mesma concentração de reagentes, agitação constante a 225 rpm e com uma percentagem de sólidos de 40%, mas à temperatura de 50 °C e a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C). Os resultados obtidos destas experiências permitiram inferir a influência da temperatura na recuperação e na cinética do processo de lixiviação.

Variação da Razão Sólido/Líquido

A variação da densidade da polpa foi estudada variando a quantidade de material sólido a lixiviar, por forma a fazer polpas com 10 % e 20 % de sólidos em 250 mL de solução de ataque. Por conseguinte, para o ensaio com uma polpa com 20% de sólidos utilizaram-se 62,5 g da amostra, enquanto para a densidade mais baixa apenas se lixiviaram 27,8 g de material sólido.

A lixiviação foi feita no mesmo reator, mantendo constante os restantes parâmetros.

Variação da Concentração dos Reagentes

Uma vez que a solução de ataque é composta por uma mistura, a alteração da concentração dos reagentes foi feita alternadamente, ora variando a quantidade de ácido sulfúrico, ora variando a quantidade de sulfato de ferro (III), uma de cada vez.

O ácido sulfúrico é o agente responsável pela dissolução do zinco, que é o principal objetivo das lixiviações efetuadas, descrita pela Equação IV.2. Espera-se que a variação da sua concentração na solução de ataque crie efeitos evidentes na recuperação do zinco no final do processo.

$$ZnS_{(s)} + H_2SO_{4_{(l)}} \longrightarrow ZnSO_{4_{(aq)}} + H_2S_{(l)} \qquad \textbf{Equação IV.2}$$

Por outro lado, a própria hidrólise do sulfato férrico produz acidez e é expectável que a sua concentração também seja importante no desempenho do processo, pois este reagente está também diretamente envolvido na reação de lixiviação (Souza, 2007).

$$Fe_2(SO_4)_{3_{(aq)}} + H_2S_{(l)} \longrightarrow 2FeSO_{4_{(aq)}} + H_2SO_{4_{(l)}} + S^o{}_{(s)} \qquad \textbf{Equação IV.3}$$

Numa primeira fase foram elaborados dois ensaios mantendo a concentração de $Fe_2(SO_4)_3$ a 0,5 M e variando a concentração de H_2SO_4 a 0,25 M e a 0,75 M. Posteriormente, manteve-se o H_2SO_4 a 0,5 M e variou-se a concentração de $Fe_2(SO_4)_3$ para 0,25 M e 0,75 M.

Variação do Caudal de Oxigénio – Renovação do Agente Oxidante

Os ensaios de lixiviação desenvolvidos incluíram o ferro férrico Fe(III) como agente oxidante, tal como acaba de ser referido anteriormente. Com o decorrer do processo de lixiviação, este vai sendo consumido e forma-se o Fe(II) – Equação IV.4. Foi por isso estudado o efeito da regeneração deste reagente, nomeadamente na transformação do ferro férrico Fe(II) em Fe(III) na solução ácida durante o decorrer da lixiviação, com a injeção de oxigénio, descrita pela Equação IV.5. À partida, espera-se que a oxidação do ferro permita a diminuição do consumo de reagente "fresco" (Somincor – IST, 2008).

$$ZnS + 2Fe^{3+} \longrightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{2+} + S^0 \qquad \textbf{Equação IV.4}$$

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H_3O^+ \longrightarrow Fe^{3+} + \frac{3}{2}H_2O \qquad \textbf{Equação IV.5}$$

A elaboração de ensaios de lixiviação com injeção de oxigénio na solução de lixiviação irá permitir a renovação do agente oxidante, podendo ter consequências benéficas na recuperação de elementos de interesse durante o processo.

Para o nosso estudo, foram efetuados vários ensaios de lixiviação à pressão atmosférica com a injeção de oxigénio, utilizando caudais de 14 L/h, 24 L/h, 34 L/h, e 60 L/h. Em todos os ensaios, os valores de temperatura, velocidade de agitação, concentração de reagentes e percentagem de sólidos foram mantidos aos valores estipulados inicialmente.

ii. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Clorídrico

Nos ensaios em meio clorídrico, o reagente da lixiviação foi uma mistura de soluções 0,5 M HCl e 0,5 M $FeCl_3$. O material e o reagente foram dispostos num reator cilíndrico com as mesmas caraterísticas dos ensaios anteriores. Manteve-se a temperatura média constante de 80 ˚C, por ação da manta de aquecimento, e a agitação média de 225 rpm, por uma pá tipo barco revestida a *teflon*, durante 6 horas.

A amostragem foi feita de igual modo após 1, 2, 4 e 6 horas. O bolo resultante foi submetido a uma fase de lavagem com 250 mL de água em agitação à velocidade de 350 rpm, durante 5 minutos, e a solução resultante posteriormente filtrada e recolhida. Todas as amostras foram levadas ao LNEG, onde foi efetuada a quantificação de metais por espectrofotómetro de absorção atómica com chama para a determinação da sua composição química.

iii. Ensaios de Lixiviação do Zinco em Meio Alcalino

Uma vez que a bibliografia consultada fez várias referências de alguns casos de grande sucesso em recuperações de zinco a partir de lixiviações com NaOH, decidiu-se efetuar um ensaio em condições semelhantes às anteriores, mas em meio básico.

Para a lixiviação em meio básico, utilizou-se uma solução de ataque composta por NaOH de concentração 5 M, apesar de este ser uma concentração baixa em relação aos apresentados na bibliografia revista. Trabalhou-se novamente com uma polpa de 40% de sólidos, usando 250 mL de lixiviante e 166,7 g de material sólido. Manteve-se o reator em manta de aquecimento, garantindo uma temperatura média de 80 ˚C e velocidade de agitação de 225 rpm, durante 6 horas.

Durante o ensaio, foram retiradas amostras no instante inicial e passado 1, 2, 4 e 6 horas, interrompendo o processo neste instante. O bolo foi da mesma maneira submetido a uma etapa de lavagem com 250 mL de água destilada, tendo sido também tirada uma amostra da água de lavagem. Estas amostras líquidas foram enviadas ao LNEG para análise da sua composição.

CAPÍTULO V: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Todas as amostras tiradas da solução de lixiviação e da água de lavagem foram analisadas, no LNEG, por espectrofotometria de absorção atómica com chama para a determinação da sua composição química. Por outro lado, o material sólido a lixiviar e o respetivo resíduo foram também analisados, na FEUP, no equipamento de XRF. A partir destes resultados, foram determinadas as recuperações com base nos líquidos e com base nos sólidos de todos os ensaios realizados. De igual modo, foi feita uma análise segundo o balanço de massa, partindo dos valores obtidos pela análise química feita em primeiro lugar, exemplificada no Anexo B. As condições das lixiviações efetuadas e todos os seus resultados estão coletados no Anexo C.

Foi também efetuada uma análise complementar das amostras líquidas através de leituras do pH e do potencial de oxidação-redução (ORP) e foi também determinada a acidez livre da solução de ataque, cujo procedimento é descrito no Anexo D, no momento inicial, e do licor da lixiviação.

É importante ter em conta que o tempo entre a tomada das amostras e a sua análise química foi variável, de 1 a 7 dias, e na maior parte dos casos, exceto nas amostras da água de lavagem, verificou-se a precipitação de partículas brancas. Este precipitado foi analisado, também no equipamento de análise de fluorescência de raio-X, e verificaram-se quantidades elevadas de ferro, cálcio e zinco, cujos teores atingiam valores até 8,60%, 3,88 % e 0,52 %, respetivamente. A quantidade de zinco precipitada nesta fase após a recolha das amostras apresenta uma certa influência na diminuição do rendimento da reação, que se baseia na quantidade de zinco na forma líquida recuperada no fim do da lixiviação, mas representa perdas não muito significativas para o caso de estudo.

O tratamento dos resultados obtidos foi feito à base do programa informático Excel da Microsoft Office XP, que permitiu elaborar gráficos interpretativos.

I. CARATERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

i. Caraterização Química

O material de cada amostra foi devidamente examinado no equipamento de fluorescência de raio-X e os valores dos seus componentes estão descritos nos relatórios presentes no Anexo E e apresentados na Tabela V.1[2].

[2] Teores apresentados em % de massa.

Tabela V.1 – Valores obtidos pela análise no espectrómetro de fluorescência de raio-X sobre a composição química das amostras P.

Amostra	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (%)
A1	1,0677 ± 0,2149	29,9406 ± 0,8022	20,6828 ± 2,4687	0,5083 ± 0,0491
A2	1,5434 ± 0,0198	29,2771 ± 0,0971	15,6927 ± 0,2273	0,5356 ± 0,0170
A3	-	-	-	-
A4	1,1312 ± 0,0928	28,0682 ± 0,3067	21,7726 ± 0,7039	0,5066 ± 0,0452
A5	1,7513 ± 0,0366	28,5506 ± 0,0534	19,1854 ± 2,2580	0,6660 ± 0,0298
A6	1,2957 ± 0,0215	27,9770 ± 0,2770	13,9097 ± 0,1906	0,4940 ± 0,0107
A7	1,1577 ± 0,0713	25,4712 ± 0,3026	15,9903 ± 0,2658	0,4625 ± 0,0341
A8	1,2540 ± 0,0579	26,9510 ± 0,2474	16,8494 ± 0,1831	0,7063 ± 0,0120
A9	2,2869 ± 0,1341	26,4226 ± 0,5516	14,7352 ± 0,3455	0,6279 ± 0,0340
A10	1,1058 ± 0,0339	26,3122 ± 0,1085	16,8825 ± 0,0802	0,7158 ± 0,0219
B1	1,2640 ± 0,0493	27,2477 ± 0,5038	18,7490 ± 0,5501	0,7873 ± 0,0243
B2	0,9482 ± 0,0621	29,6043 ± 0,3415	22,2913 ± 0,9275	0,5730 ± 0,0354
B3	1,5516 ± 0,0641	29,9250 ± 0,5473	17,1810 ± 0,5469	0,4614 ± 0,0145
B4	1,8421 ± 0,0059	30,2460 ± 0,0548	12,9006 ± 0,0942	0,8724 ± 0,0173
B5	1,5496 ± 0,0365	29,5341 ± 0,4217	14,5087 ± 0,3480	0,5463 ± 0,0016
B6	1,4231± 0,0236	31,2800 ± 0,3617	20,3628 ± 0,1324	0,7638 ± 0,0450
B7	1,4327 ± 0,0203	26,9062 ± 0,2272	15,2074 ± 0,1585	0,8608 ± 0,0089
B8	1,6278 ± 0,0235	27,0326 ± 0,2536	14,1705 ± 0,0216	0,5065 ± 0,0071
B9	1,4809 ± 0,0441	26,8838 ± 0,3748	13,8872 ± 0,3118	0,4611 ± 0,0222
B10	2,7828 ± 0,0209	26,5289 ± 0,0884	17,2543 ± 0,1156	0,8894 ± 0,0330
B11	1,5096 ± 0,0285	26,0268 ± 0,3822	13,8330 ± 0,1269	0,7800 ± 0,0220
B12	1,4060 ± 0,0540	28,4809 ± 0,2255	14,4479 ± 0,1488	0,5403 ± 0,0095
C1	1,1972 ± 0,0437	27,3674 ± 0,3079	18,8601 ± 0,2300	0,5707 ± 0,0460
C2	1,0926 ± 0,0159	29,0320 ± 0,3143	12,0584 ± 0,1695	0,3495 ± 0,0040
C3	1,5806 ± 0,0384	29,2786 ± 0,0721	12,9995 ± 0,0605	0,7885 ± 0,0096
C4	1,4839 ± 0,0137	28,8927 ± 0,0593	16,1719 ± 0,4119	0,6902 ± 0,0450
C5	1,6664 ± 0,0346	29,5808 ± 0,2528	18,5389 ± 0,0909	0,4480 ± 0,0154
C6	-	-	-	-
C7	0,8707 ± 0,0464	25,4478 ± 0,2471	15,2919 ± 0,0495	0,8013 ± 0,0353
C8	1,559 ± 0,0259	26,1333 ± 0,0163	12,3929 ± 0,0415	0,5554 ± 0,0039
C9	1,8548 ± 0,0993	27,0048 ± 1,1992	12,7177 ± 0,8755	0,3714 ± 0,0175
D1	1,1497 ± 0,3110	24,2946 ± 4,9572	10,1911 ± 2,9076	0,4098 ± 0,1118
D2	1,0227 ± 0,1959	26,6610 ± 3,4049	10,3184 ± 2,3616	0,4160 ± 0,0811
D3	1,6360 ± 0,0284	29,7572 ± 0,2301	14,2553 ± 0,1784	0,4905 ± 0,0016
D4	-	-	-	-
D5	1,0790 ± 0,0259	30,2468 ± 0,1906	16,4129 ± 0,2843	0,1994 ± 0,0193
E1	1,4688 ± 0,0059	27,4344 ± 0,1391	12,7182 ± 0,1077	0,6121 ± 0,0194
E2	1,6362 ± 0,0433	28,8128 ± 0,3944	13,9547 ± 0,1779	0,9012 ± 0,0122
E3	0,9980 ± 0,0778	27,4012 ± 13,202	15,4290 ± 1,9570	0,2690 ± 0,0268
F1	1,2918 ± 0,0286	27,4048 ± 0,1691	11,7269 ± 0,1135	0,4147 ± 0,0132
F2	0,7238 ± 0,0955	24,4480 ± 0,5433	14,5695 ± 0,5004	1,1509 ± 0,0902

Pela determinação de alguns parâmetros estatísticos, sabe-se que o material amostrado apresenta um teor médio de 1,41 % em zinco, sendo que a concentração deste reagente na Barragem varia entre 0,72 % e 2,78 %. Relativamente aos elementos que poderão prejudicar os resultados obtidos nos processos de tratamento realizados, verificam-se concentrações elevadas de ferro e de arsénio, com valores médios de 27,84% e 15,50 %, respetivamente.

Tabela V.2 – Valores do estudo estatístico do conjunto de amostras P quimicamente analisadas.

Elemento	Valor Máximo (%)	Valor Médio (%)	Valor Mínimo (%)	Desvio Padrão (%)	Variância (%)	Mediana (%)
Zn	**2,7828**	**1,4136**	**0,7238**	**0,3873**	**0,1500**	**1,4279**
Fe	31,2800	27,8386	24,2946	1,7051	2,9073	27,4196
As	22,2913	15,5027	10,1911	2,9791	8,8752	14,9713
Cu	1,1509	0,5975	0,1994	0,1988	0,0395	0,5509

A partir dos valores obtidos, as amostras A9_P e B10_P consideraram-se favoritas para a realização dos ensaios de recuperação do zinco por apresentarem os valores mais elevados em teor deste nosso elemento de estudo, nomeadamente com 2,29 % e 2,78 %. Por conseguinte, efetuou-se também a caraterização química das amostras homólogas superficiais, cujos valores, descritos na Tabela V.3, não se mostraram tão favoráveis como expectado. Por último, decidiu-se fazer uma mistura de ambas as amostras, superficial e em profundidade, A9 e B10, cujo teor em zinco, ferro, arsénio e cobre são também descritos na tabela e no relatório contido no Anexo F.

Tabela V.3 – Constituição química das amostras A9, B10 e da mistura das amostras A9_P e B10_P.

Amostra	*Zn (%)*	*Fe (%)*	*As (%)*	*Cu (%)*
A9_P	2,2869± 0,1341	26,4226 ± 0,5516	14,7352 ± 0,3455	0,6279 ± 0,0340
B10_P	2,7828 ± 0,0209	26,5289 ± 0,0884	17,2543 ± 0,1156	0,8894 ± 0,0330
A9_S	0,0834 ± 0,0048	145 ± 0,1078	14,1829 ± 0,0974	0,1092 ± 0,0045
B10_S	0,0562 ± 0,0004	161 ± 0,2831	16,1985 ± 0,2849	0,2175 ± 0,0009
A9+B10_S	0,1626 ± 0,023	20,5799 ± 3,6941	19,6562 ± 3,6627	0,3505 ± 0,0641
A9+B10_P	**2,4295 ± 0,0094**	**27,8145 ± 0,031**	**17,2558 ± 0,1032**	**0,7602 ± 0,0168**

O material submetido aos ensaios de lixiviação foi o da mistura A9+B10_P, com um teor em zinco de 2,43 % e com elevadas concentrações de ferro e arsénio.

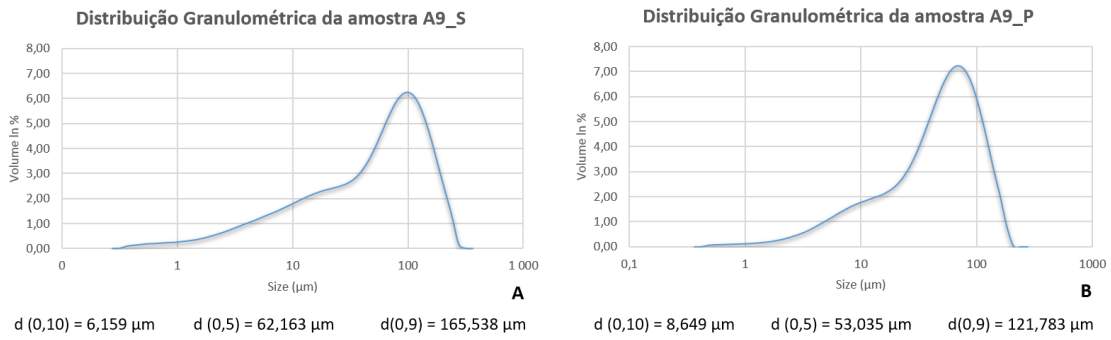
ii. Caraterização Física

Apesar de todas as amostras P terem sido analisadas no granulómetro laser, apenas os resultados referentes às amostras A9 e B10 é que foram pormenorizadamente estudadas. Os valores da distribuição dos calibres da amostra composta A9+B10_P estão descritos no relatório do Anexo G e são resumidamente apresentados na Tabela V.4.

Tabela V.4 – Constituição granulométrica da mistura das amostras A9_P e B10_P.

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0,316	0,00	4,365	1,99	60,256	3,26
0,363	0,07	5,012	2,27	69,183	3,04
0,417	0,10	5,754	2,56	79,433	2,80
0,479	0,14	6,607	2,84	91,201	2,55
0,550	0,17	7,586	3,11	104,713	2,26
0,631	0,20	8,710	3,36	120,226	1,94
0,724	0,23	10,000	3,59	138,038	1,60
0,832	0,26	11,482	3,79	158,489	1,26
0,955	0,30	13,183	3,96	181,970	0,93
1,096	0,36	15,136	4,10	208,930	0,65
1,259	0,42	17,378	4,20	239,883	0,43
1,445	0,50	19,953	4,26	275,423	0,29
1,660	0,60	22,909	4,27	316,228	0,21
1,905	0,73	26,303	4,23	363,078	0,20
2,188	0,87	30,200	4,15	416,869	0,00
2,512	1,05	34,674	4,02	478,630	0,18
2,884	1,25	39,811	3,86	549,541	0,08
3,311	1,47	45,709	3,67	630,957	0,00
3,802	1,72	52,481	3,47	724,436	0,00

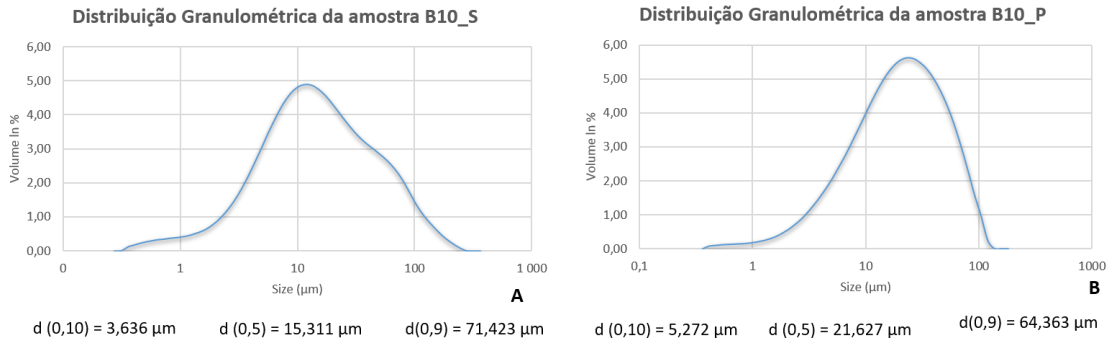
Na elaboração dos gráficos representativos da distribuição granulométrica das amostras, deve optar-se por uma escala logarítmica por forma a garantir uma visualização completa e correta dos calibres e as suas respetivas frequências relativas. A distribuição dos diversos calibres das partículas das amostras A9 e B10 está representada nos gráficos que se seguem.



d (0,10) = 6,159 µm d (0,5) = 62,163 µm d(0,9) = 165,538 µm

d (0,10) = 8,649 µm d (0,5) = 53,035 µm d(0,9) = 121,783 µm

Figura V.1 – Distribuição granulométrica das amostras A9_S (A) e A9_P (B).



d (0,10) = 3,636 µm d (0,5) = 15,311 µm d(0,9) = 71,423 µm

d (0,10) = 5,272 µm d (0,5) = 21,627 µm d(0,9) = 64,363 µm

Figura V.2 – Distribuição granulométrica das amostras B10_S (A) e B10_P (B).

Verifica-se que a granulometria da amostra A9 é superior à da amostra B10, cujo d_{50} é de aproximadamente 55 µm enquanto o do B10 ronda os 20 µm.

No que diz respeito à análise granulométrica da amostra composta, observa-se que a distribuição segue a lei normal, sendo o ponto de inflexão da parábola centrado entre a classe dos 10 µm e 100 µm e o seu d_{50} de 22,57 µm.

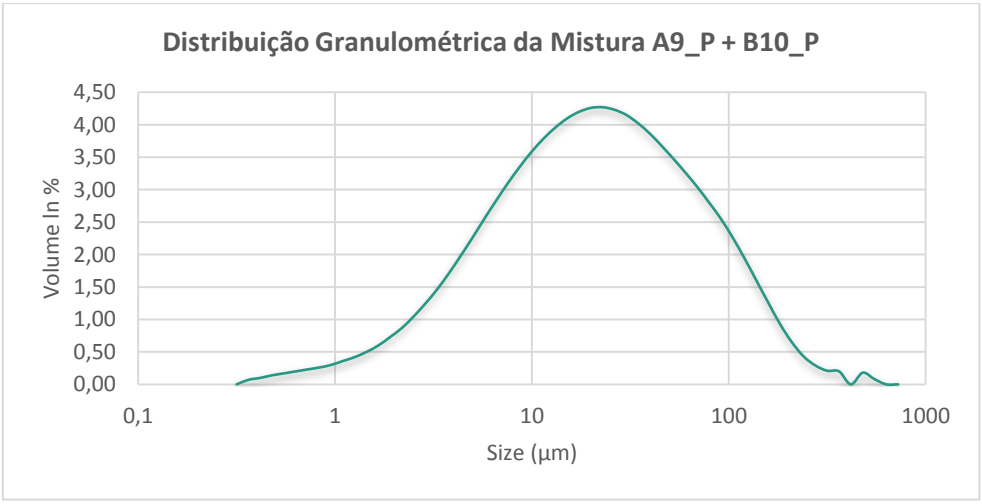


Figura V.3 – Distribuição granulométrica da mistura das amostras A9_P e B10_P.

A cumulante inferior mede a probabilidade de encontrar partículas de calibre inferior a um certo calibre **p**, podendo ser representada pela Equação V.1 (Leite, 1986).

$$F(p) = \int_0^p f(p).dp \qquad \textit{Equação IV.1}$$

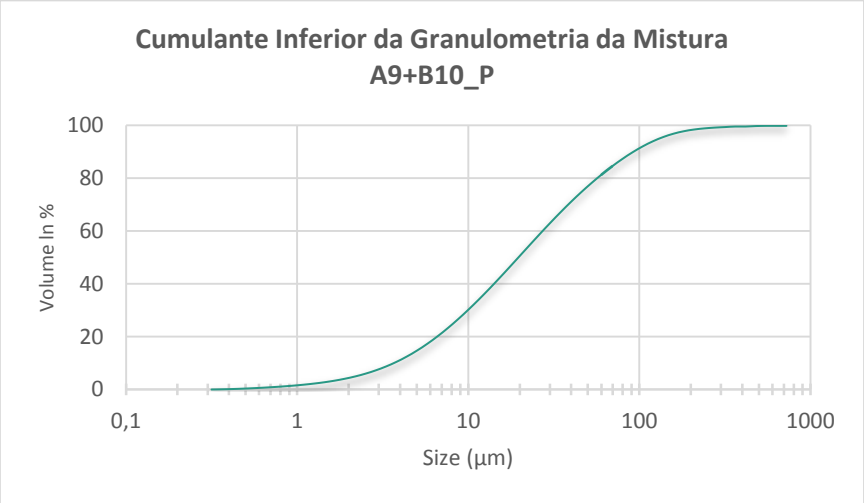


Figura V.4 – Cumulante inferior referente à distribuição granulométrica da amostra composta A9+ B10_P.

Analisando o gráfico da Figura IV.4, podemos concluir que o material apresenta uma grande diversidade granulométrica, traduzida pela baixa inclinação da curva.

O calibre médio de uma amostra de partículas é obtido pelo quociente entre o somatório do produto dos calibres pela sua frequência e a frequência máxima considerada. Matematicamente, o calibre médio é dado pela expressão da Equação V.2. Aplicando esta fórmula, para esta amostra, o calibre médio é de 39,766 µm (Leite, 1986).

$$calibre\ médio = \frac{\sum calibre \times \%\ peso}{\%\ máxima} \qquad \textit{Equação V.2}$$

II. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DO ZINCO EM MEIO SULFÚRICO

Os valores obtidos da análise química das amostras líquidas e de material sólido dos ensaios para o estudo da cinética da lixiviação são apresentados na Tabela V.5. Nos três ensaios, o material retirado da amostra composta apresentava um teor em zinco de aproximadamente 2,4 % e, após o processo de lixiviação, os bolos apresentaram teores por volta dos 0,90 % em zinco. A recuperação de zinco com base nestes valores foi de 60 % a 70 %.

Tabela V.5 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação em meio sulfúrico para o estudo da sua cinética.

Ensaio	AMOSTRA	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
#1	*feed*	2,44	27,83	17,36	7455	-
	t=1h	0,21	6,80	1,40	200	22
	t=2h	0,49	5,20	1,10	277	26
	t=4h	0,83	6,60	1,40	384	23
	t=6h	1,00	7,70	0,88	456	29
	água lavagem	0,13	1,10	0,12	63	6,2
	bolo	0,85	26,73	16,02	6747	-
#2	*feed*	2,25	27,85	16,83	7161	-
	t=1h	0,50	6,80	1,10	317	22
	t=2h	0,60	6,00	1,00	364	22
	t=4h	0,81	6,60	1,20	378	21
	t=6h	0,91	6,80	0,68	457	21
	t=7h	1,20	7,40	0,42	432	20
	água lavagem	0,09	0,67	0,04	45	5,1
	bolo	1,00	25,87	14,52	6547	-
#3	*feed*	2,52	27,87	17,05	6913	-
	t=1h	0,47	5,80	1,50	308	22
	t=2h	0,54	5,60	1,60	293	28
	t=4h	0,73	6,10	1,50	316	26
	t=6h	0,85	6,40	1,70	366	28
	t=7h	0,84	6,10	1,50	360	26
	t=8h	0,90	6,20	1,60	371	25
	t=9h	0,95	6,30	1,20	380	25
	água lavagem	0,12	0,81	0,16	49	6,3
	bolo	0,88	25,59	14,87	7018 [3]	-

Em termos da quantidade de zinco presente nas amostras líquidas, verifica-se um aumento progressivo da concentração com o avançar do tempo de residência. De um modo geral, a quantidade de zinco na fração líquida ao fim da primeira hora ronda os 0,40 %, terminando com uma concentração que ronda os 1,0 %.

Por outro lado, relativamente aos outros elementos analisados, após um aumento inicial na amostra líquida, os seus valores mantêm-se relativamente constantes, sem mostrar evidências de um aumento de teor significativo. Todavia, observa-se uma anomalia nos valores do teor de cobre no material sólido, sendo o do resíduo da lixiviação ligeiramente superior ao inicial. Este erro deverá estar relacionado com problemas na análise no equipamento de fluorescência de raio-X, uma vez que não se assegurou a

[3] Erro na análise no equipamento de XRF.

granulometria uniforme nem a compactação das amostras, como deveria ter sido feito para garantir resultados mais exatos.

No primeiro ensaio, a recuperação do zinco com base nos teores do licor da lixiviação foi de 60 %, enquanto a do segundo ensaio, realizada durante 7 horas, atingiu os 72 % (Tabela V.6). O ensaio realizado durante 9 horas foi o que apresentou menor concentração de zinco no licor final, com uma recuperação de 56 %.

Tabela V.6 – Valores de recuperação de zinco referentes aos ensaios de 6, 7 e 9 horas.

Ensaio	1 (t=6 h)	2 (t=7 h)	3 (t=9 h)
Rec total	59,27 %	72,30 %	56,13 %

Apesar destes bons resultados, verificou-se simultaneamente uma recuperação de ferro de cerca de 40 % com base nos teores do lixiviado, mas se conferirmos a recuperação dos outros metais, com base nos sólidos, repara-se que a recuperação mais alta diz respeito ao arsénio, com cerca de 12 %. Nestas circunstâncias, as elevadas concentrações de ferro no lixiviado final poderão estar diretamente relacionadas com o ferro proveniente da diluição do sulfato férrico adicionado na fase inicial, que, como já foi referido, atua como agente oxidante.

Quanto à cinética da reação, como se pode visualizar no gráfico da Figura V.5, a recuperação de zinco na solução líquida apresenta um grande crescimento desde o instante inicial até 2 horas, a partir do qual o aumento começa a ser mais lento, mas ainda notável. Por fim, verifica-se que a quantidade de zinco recuperada começa a estabilizar a partir da quinta hora.

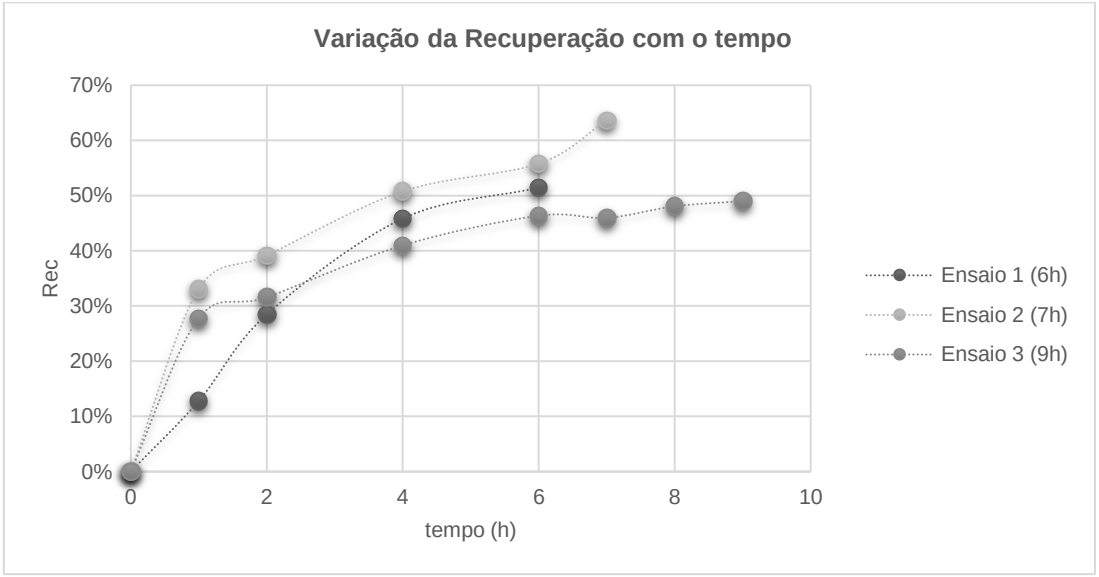


Figura V.5 – Evolução da recuperação de zinco com o tempo de reação da lixiviação em meio sulfúrico.

Conclui-se que o processo é suficientemente rentável até à sexta ou sétima hora, pelo que não será necessário mais tempo para que o zinco seja extraído do estado sólido e transferido para o líquido nas quantidades esperadas. Por conseguinte, decidiu-se prosseguir com os ensaios de lixiviação em meio sulfúrico com duração de 6 horas.

Em relação aos parâmetros de pH e ORP, no instante inicial, a solução de ataque apresentava um pH médio de 0,26 e um potencial de oxidação-redução (ORP) de 695 mV. Com o avançar do tempo, à medida que a solução reagia com o material sólido, o pH aumentou muito lentamente, enquanto o potencial de oxidação-redução diminui. Posto isto, os licores de lixiviação apresentaram valores médios de pH de 0,50 e de potencial redox de 430 mV.

No que diz respeito ao teor em ácido livre, no início do processo, a solução de ataque apresentava uma concentração de 1,5 mol/L e, no final da operação, este valor diminuiu até cerca de 0,7 mol/L. estes valores identificaram-se semelhante nos três ensaios realizados, com os diferentes tempos de residência.

i. Variação da Temperatura

Após uma primeira análise sobre a cinética da lixiviação, os resultados obtidos dos ensaios com variação de temperatura confirmam a sua forte influência no rendimento do processo. Ambos os ensaios partiram de um material com teor em zinco de aproximadamente 2,4 %, tal como no caso do ensaio-padrão. Durante o decorrer do processo, o zinco migrou do material sólido para a solução de forma progressiva, porém muito mais lenta e em menor quantidade comparativamente ao primeiro caso, como se pode verificar pelos valores registados na Tabela V.7. Consequentemente, apenas uma pequena fração do zinco presente no material inicial foi transferida para o lixiviado, como foi o caso do ensaio realizado a 50 °C, ou permaneceu quase na sua totalidade na fração sólida, no caso do ensaio à temperatura ambiente.

As recuperações totais de zinco dos ensaios realizados a 80 °C, 50 °C e 20 °C foram, respetivamente, de 60 %, 23 % e 11 % com base nos líquidos e de 65 %, 30 % e quase 3 %, com base nos sólidos.

Tabela V.7 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação da temperatura em meio sulfúrico.

Ensaio	AMOSTRA	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
T = 50°C	*feed*	2,54	28,17	17,53	7222	-
	t=1h	0,19	5,60	1,00	169	20
	t=2h	0,22	5,50	1,30	180	28
	t=4h	0,31	5,70	1,40	208	32
	t=6h	0,39	6,10	1,00	234	29
	água lavagem	0,04	0,67	0,43	28	5,7
	bolo	1,79	26,10	14,47	6791	-
T = 20°C	*feed*	2,31	27,30	16,82	7278	-
	t=1h	0,13	5,20	0,90	116	13
	t=2h	0,14	5,50	0,84	124	15
	t=4h	0,16	5,60	1,10	129	21
	t=6h	0,16	5,70	1,20	136	17
	água lavagem	0,01	0,61	0,14	17	6,4
	bolo	2,26	25,78	13,62	7011	-

Relativamente aos restantes elementos, o ferro foi aquele que foi lixiviado em maiores quantidades, atingindo valores de até 34 %, segundo os cálculos feitos com base nos líquidos. Em oposição, o rendimento determinado pelos sólidos admite uma recuperação de, aproximadamente, 7 %. Mais uma vez, este contraste estará certamente relacionado com a quantidade de ferro nas amostras líquidas proveniente do sulfato férrico adicionado inicialmente. Neste seguimento, a recuperação penalizante mais elevada é a do arsénio, com quase 20 %.

O gráfico da Figura V.6 fornece uma boa perceção da influência que a temperatura exerce na cinética e desempenho do processo de lixiviação, sendo a curva referente à temperatura de 80°C notavelmente mais acentuada e com valores de recuperação superiores, equivalendo a melhores resultados.

No que ao pH diz respeito, não se verificaram diferenças significativas em relação ao estudo anterior, apresentando-se por volta dos 0,25. O ORP obtido no ensaio à temperatura ambiente foi ligeiramente superior, com o valor de 518 mV.

Por último, os valores da acidez livre foram, igualmente, 1,48 mol/L no início e cerca de 0,71 mol/L no fim do processo.

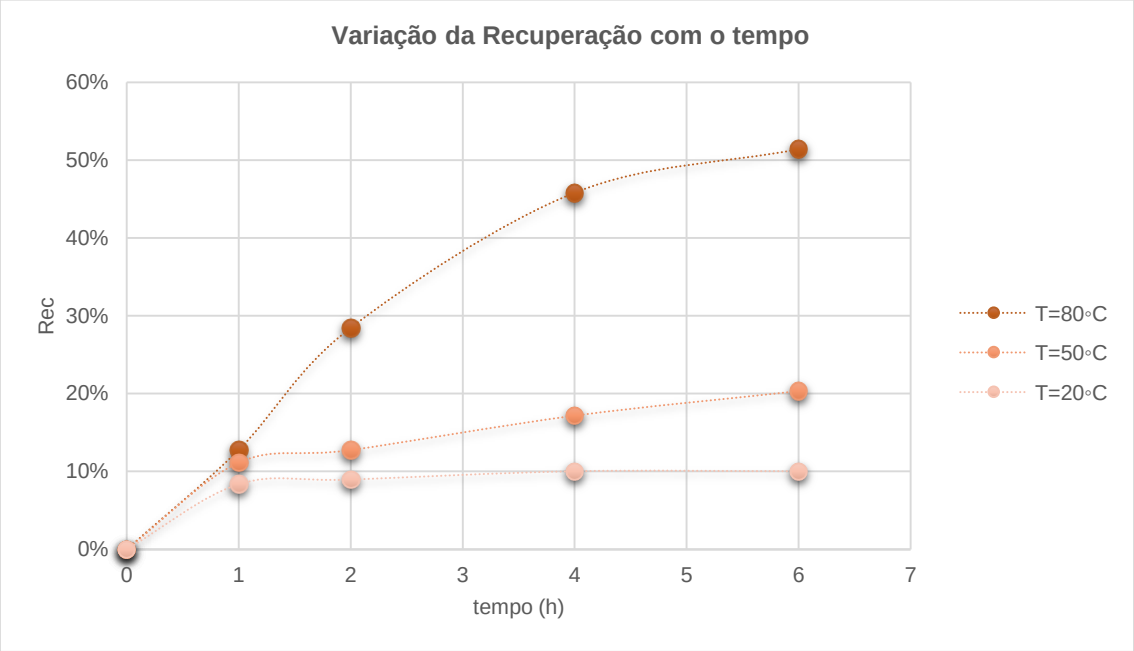


Figura V.6 – Evolução da recuperação de zinco no decorrer de lixiviações a diferentes temperaturas.

ii. Variação da Razão Sólido/Líquido

Em termos de densidade da polpa, testaram-se valores mais baixos, diminuindo a quantidade de material sólido a lixiviar, por forma a manter o volume de solução lixiviante. Em ambos os casos, este material apresentou uma concentração inicial de zinco de 2,3 %. Destas experiências laboratoriais obtiveram-se os resultados dispostos na Tabela V.8, que demonstram que, para uma percentagem de sólidos de 10 %, o aumento da quantidade de zinco na solução não cresce de modo semelhante aos casos em que existe 20 % ou 40 % de sólidos na polpa.

Segundo o ponto de vista da cinética, a recuperação de zinco durante a primeira hora de reação é bem maior no ensaio com 20 % de sólidos e pouco mais baixa que esta no caso de menor densidade de polpa, sendo o ensaio com a densidade de 40 % em sólidos a que apresenta a cinética mais lenta – Figura V.7. Após as primeiras 4 horas, o zinco recuperado é igual nos casos das percentagens de sólidos de 40 % e 10 %, enquanto o de 20 % continua a ser maior.

Tabela V.8 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação da razão sólido/líquido em meio sulfúrico.

Ensaio	AMOSTRA	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
s = 20%	*feed*	2,33	28,43	17,77	6982	-
	t=1h	0,19	5,10	0,82	150	14
	t=2h	0,22	5,10	0,70	152	15
	t=4h	0,31	5,20	0,82	178	14
	t=6h	0,36	5,40	0,98	193	15
	água lavagem	0,01	0,16	0,03	6,2	2,4
	bolo	0,97	25,94	14,55	6939	-
s = 10%	*feed*	2,34	27,58	16,60	6933	-
	t=1h	0,07	4,70	0,28	58	12
	t=2h	0,09	4,70	0,36	68	12
	t=4h	0,13	4,70	0,65	77	11
	t=6h	0,16	4,80	0,95	84	11
	água lavagem	0,00	0,08	0,01	0,88	1,1
	bolo	1,27	25,20	13,19	6490	-

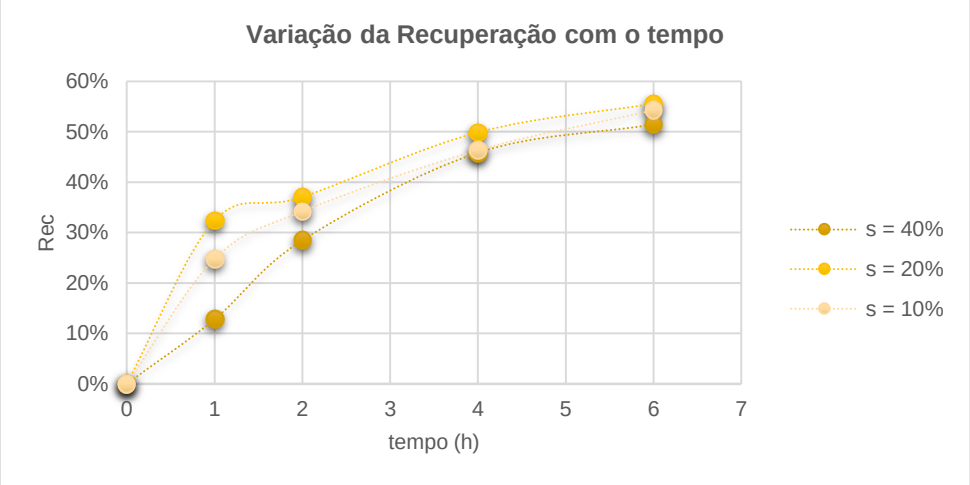


Figura V.7 – Evolução da recuperação de zinco no decorrer de lixiviações com diferentes razões sólido/líquido.

Em termos de recuperações totais de zinco, o ensaio em que a polpa apresenta uma percentagem de sólidos de 40 % é a que consegue alcançar os melhores resultados, embora o ensaio de 20 % de sólidos consiga atingir quase os mesmos valores de recuperação de zinco e a cinética seja significativamente mais rápida – Tabela V.9 e Figura V.8.

Tabela V.9 – Valores de recuperação de zinco com base nos líquidos e nos sólidos referentes aos ensaios de estudo de variação da densidade da polpa.

	s (%)	40	20	10
Rec total	líquidos	59,27 %	57,42 %	55,39 %
	sólidos	65,34 %	58,53 %	45,91 %

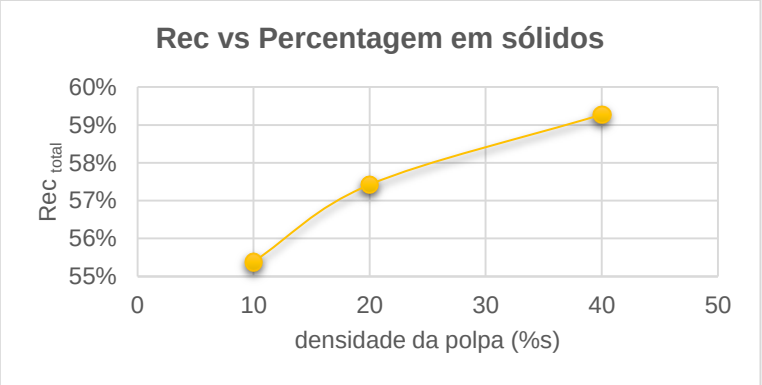


Figura V.8 – Efeito da densidade da polpa na recuperação de zinco (com base nos líquidos).

Mais uma vez, as medições de pH, do potencial de oxidação-redução e da concentração de ácido livre nas amostras líquidas estiveram dentro dos valores anteriores, embora a acidez livre final nos ensaios de menor densidade de polpa tenha sido ligeiramente superior, obtendo licores de lixiviação com 1,3 mol/L de acidez livre.

iii. Variação da Concentração dos Reagentes

Para o estudo do efeito da variação da concentração dos reagentes, cada um deles foi mantido a 0,5 M enquanto o outro foi variado para 0,25 M e 0,75 M. Os resultados obtidos dos quatro ensaios realizados com estas variações estão registados na Tabela V.10 e Tabela V.11.

Relativamente às variações da concentração de H_2SO_4, nota-se que com a maior concentração existe um maior e mais rápido enriquecimento do lixiviante em quantidade de zinco, sendo esta característica facilmente visível no respetivo gráfico (Figura V.9). As recuperações obtidas foram de 54% e 36%, respetivamente para a concentração de 0,75 M e 0,25 M.

Ainda sobre o efeito da concentração de ácido, observa-se uma pequena diminuição das quantidades de arsénio, ferro e cobre para concentrações do reagente mais elevadas, o que acaba por ser uma mais-valia o processo.

Tabela V.10 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação dos reagentes.

Ensaio	AMOSTRA	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
H_2SO_4 ~ 0,75M $Fe_2(SO_4)_3$~ 0,5M	*feed*	2,43	27,60	16,65	6666	-
	t=1h	0,46	6,00	1,80	300	26
	t=2h	0,60	6,30	1,80	338	28
	t=4h	0,75	6,30	1,70	343	30
	t=6h	0,88	6,30	1,70	379	31
	água lavagem	0,09	0,64	0,17	38	3,8
	bolo	1,11	26,04	14,44	6677 [4]	-
H_2SO_4~ 0,25M $Fe_2(SO_4)_3$~ 0,5M	*feed*	2,37	27,44	16,34	6495	-
	t=1h	0,31	6,50	1,40	314	22
	t=2h	0,43	6,30	1,40	348	20
	t=4h	0,53	6,40	1,40	371	26
	t=6h	0,60	6,20	1,30	387	23
	água lavagem	0,056	0,51	0,052	42	2,8
	bolo	1,54	23,56	11,45	5325	-
H_2SO_4~ 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$~ 0,75M	*feed*	2,43	27,67	16,68	6855	-
	t=1h	0,44	10	1,5	369	2,1
	t=2h	0,59	11	1,6	434	2,3
	t=4h	0,74	10	1,5	469	2,9
	t=6h	0,84	11	1,5	500	14
	água lavagem	0,087	0,97	0,15	54	4,4
	bolo	1,13	25,89	14,29	6213	-
H_2SO_4~ 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$~ 0,25M	*feed*	2,35	27,49	16,94	7013	-
	t=1h	0,43	3,8	1,6	258	18
	t=2h	0,54	3,9	1,5	300	24
	t=4h	0,69	3,6	0,74	317	20
	t=6h	0,62	3,1	1	327	16
	água lavagem	0,1	0,51	0,06	40	4,7
	bolo	1,29	25,31	14,79	6388	-

Por outro lado, os ensaios da variação da concentração de $Fe_2(SO_4)_3$ conduziram a resultados praticamente iguais aos das condições originais, com a exceção de uma maior recuperação de ferro, que aumentou consideravelmente no ensaio em que foi usada a concentração de 0,75 M para este reagente oxidante. Esta ocorrência poderá ajudar a justificar os valores de teor em ferro constantemente superiores nas amostras

[4] Erro na análise no equipamento de XRF.

líquidas comparativamente às sólidas, comprovando que uma grande parte do ferro presente nos lixiviados tem origem no sulfato férrico dissolvido.

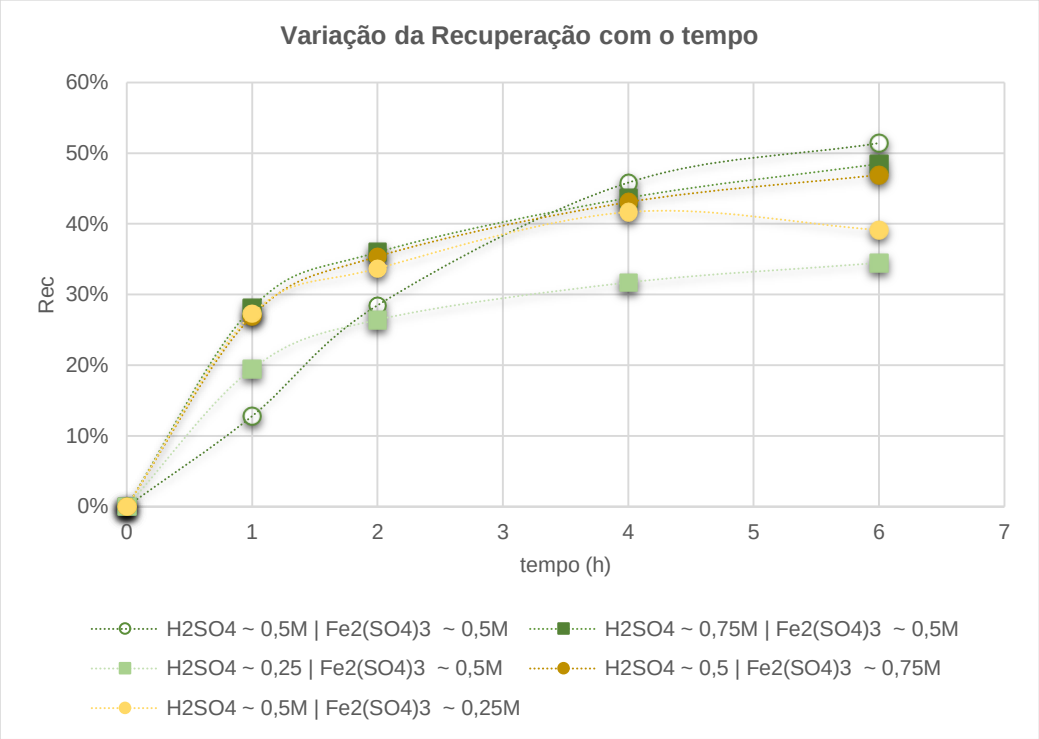


Figura V.9 – Evolução da recuperação de zinco para as variações de concentração de reagentes efetuadas.

Analisando novamente o gráfico, nota-se que a cinética da lixiviação realizada, quer com 0,75 M, quer com 0,25 M de sulfato férrico, acompanham a cinética da reação com as condições originais, embora a recuperação em zinco, ao fim de 6 horas, no caso de menor concentração deste reagente seja o mais baixo.

Com a variação das concentrações dos reagentes, foi possível observar a alteração das variáveis pH e acidez livre, enquanto o potencial de oxidação-redução não mostrou grandes oscilações. O pH inicial desceu até 0,07 e 0,08 nas soluções de ataque com 0,75 M de H_2SO_4 e 0,75 M de $Fe_2(SO_4)_3$, terminando os seus lixiviantes com pHs de 0,43. Já no caso em que se utilizou a menor concentração de ácido, o pH variou de 0,6 a 0,9, enquanto para a concentração de 0,25 M do oxidante começou em 0,35 e foi até 0,78, ou seja, pHs ligeiramente superiores aos das maiores concentrações. Em concordância com estes resultados, a acidez livre inicial atingiu o seu máximo, com 2,45 mol/L, quando utilizada a solução de máxima concentração de ácido, tendo sido consumido em cerca de 50%, pelo que a concentração de ácido livre na solução final era de 1,27 mol/L. Verificou-se um efeito semelhante para o ensaio com concentração máxima de sulfato de ferro (III). Por fim, em relação ao estudo das concentrações mais baixas, os valores não mostraram alterações importantes.

iv. Variação do Caudal de Oxigénio – Renovação do Agente Oxidante

A injeção de oxigénio diretamente na polpa foi feita de maneira a verificar os possíveis benefícios da regeneração do agente oxidante, que neste caso é o ferro. A partir dos resultados das análises líquidas verifica-se que a quantidade de zinco presente em solução é progressivamente maior com o avançar do tempo, sendo os valores sucessivamente menores consoante a diminuição do caudal de oxigénio – Tabela V.11. O teor em zinco em solução a cada instante é extremamente semelhante nos casos em que é injetado oxigénio a um caudal de 60 L/h e em que não há injeção. Porém, nestes dois ensaios, o teor dos outros elementos na fase líquida é superior quando existe oxigénio na polpa.

Tabela V.11 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação para o estudo do efeito da variação da injeção de diferentes caudais de oxigénio.

Ensaio	AMOSTRA	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
Qo=60L/h	*feed*	2,43	28,37	17,43	7012	-
	t=1h	0,40	6,70	1,50	284	39
	t=2h	0,60	6,80	1,60	329	40
	t=4h	0,82	7,40	1,30	381	37
	t=6h	1,00	8,20	1,70	445	34
	água lavagem	0,12	0,94	0,12	49	6,2
	bolo	1,28	25,06	12,54	53	-
Qo=34L/h	*feed*	2,37	27,72	16,66	7354	-
	t=1h	0,41	5,90	1,40	269	22
	t=2h	0,56	6,10	1,70	304	28
	t=4h	0,76	6,60	1,70	314	29
	t=6h	0,92	6,90	1,90	402	28
	água lavagem	0,10	0,73	0,15	43	5,9
	bolo	1,20	25,57	13,86	6376	-
Qo=24L/h	*feed*	2,49	27,72	16,66	7354	-
	t=1h	0,29	6,30	1,50	241	26
	t=2h	0,49	6,20	1,50	296	33
	t=4h	0,75	7,00	1,70	353	35
	t=6h	0,89	7,20	1,60	384	30
	água lavagem	0,09	0,72	0,19	41	5,6
	bolo	1,19	25,57	13,86	6376	-
Qo=14L/h	*feed*	2,36	27,60	16,52	6843	-
	t=1h	0,55	6,20	1,40	329	32
	t=2h	0,62	6,00	1,30	337	36
	t=4h	0,72	5,90	1,60	349	34
	t=6h	0,77	5,70	1,50	398	31
	água lavagem	0,09	0,67	0,13	40	5,7
	bolo	1,03	25,28	13,67	6450	-

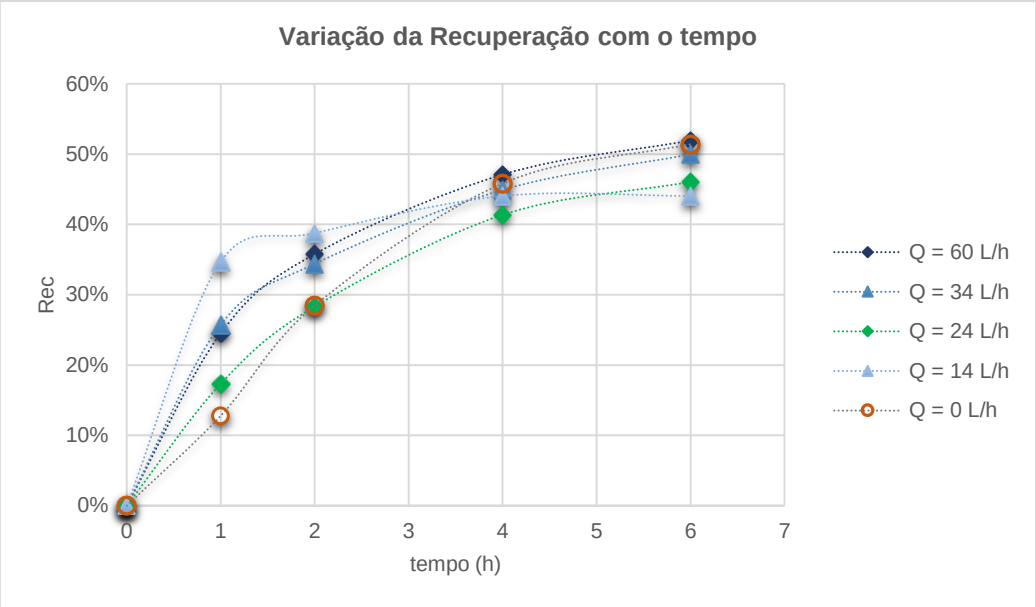


Figura V.10 – Evolução da recuperação de zinco durante os ensaios com injeção de oxigénio a diferentes caudais.

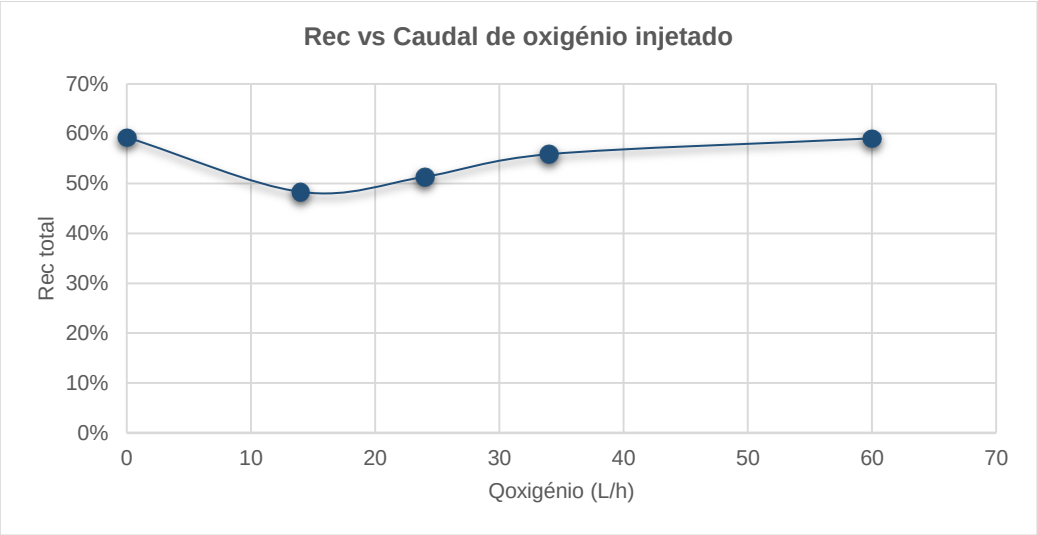


Figura V.11 – Efeito do caudal de oxigénio injetado na polpa na recuperação de zinco (com base nos líquidos).

III. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DO ZINCO EM MEIO CLORÍDRICO

Foram realizados apenas dois ensaios de lixiviação em meio ácido com ácido clorídrico, pois os resultados obtidos não se mostraram rentáveis o suficiente para prosseguir com o procedimento para estudos mais pormenorizados.

As amostras retiradas durante os dois ensaios feitos para o estudo da cinética da reação foram igualmente analisados por espectrofotometria de absorção atómica pelo

LNEG. Pela observação da composição química das amostras retiradas durante o decorrer do ensaio, descrita na Tabela V.12, verifica-se que não existe um aumento progressivo da quantidade de zinco presente na solução ácida. Em ambos os ensaios, o material a ser lixiviado apresenta um teor de 2,5 % de zinco e, no final da reação, continha 1,75 % e 1,62 % de zinco.

Tabela V.12 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação em meio clorídrico para o estudo da sua cinética.

Ensaio	AMOSTRA	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
#1	*feed*	2,47	28,36	17,58	7212	-
	t=1h	0,41	4,70	0,64	1913	138
	t=2h	0,45	4,40	0,72	7,7	160
	t=4h	0,41	3,90	0,61	1,8	131
	t=6h	0,47	4,50	0,49	1,7	160
	água lavagem	0,07	0,62	0,06	0,23	12
	bolo	1,75	24,67	14,04	5929	-
#2	*feed*	2,50	27,98	17,34	0,73	-
	t=1h	0,36	4,90	1,30	673	171
	t=2h	0,35	4,00	1,30	711	149
	t=4h	0,58	4,60	0,53	413	213
	t=6h	0,66	5,10	0,87	2,9	122
	água lavagem	0,06	0,50	0,07	5,3	8
	bolo	1,62	23,28	12,38	0,58	-

A partir dos valores supracitados, seria expectável que a recuperação de zinco não fosse muito satisfatória. Contudo, a cinética da reação é rápida, sendo que até ao fim da primeira hora o zinco recuperado corresponde a mais de metade do zinco recuperado ao fim das 6 horas – Figura V.12. No fim das lixiviações em meio clorídrico obtiveram-se recuperações totais de 31,54 % e 39,19 %, com base nos líquidos, e de 29,23 % e 35,30 %, com base nos sólidos.

No início da reação, as soluções de ataque apresentavam um pH médio de 0,14 e um potencial de oxidação-redução de 620 mV. Durante o ensaio, os valores de pH aumentaram até 1,0 e os de ORP foram diminuindo até atingir o valor de 300 mV.

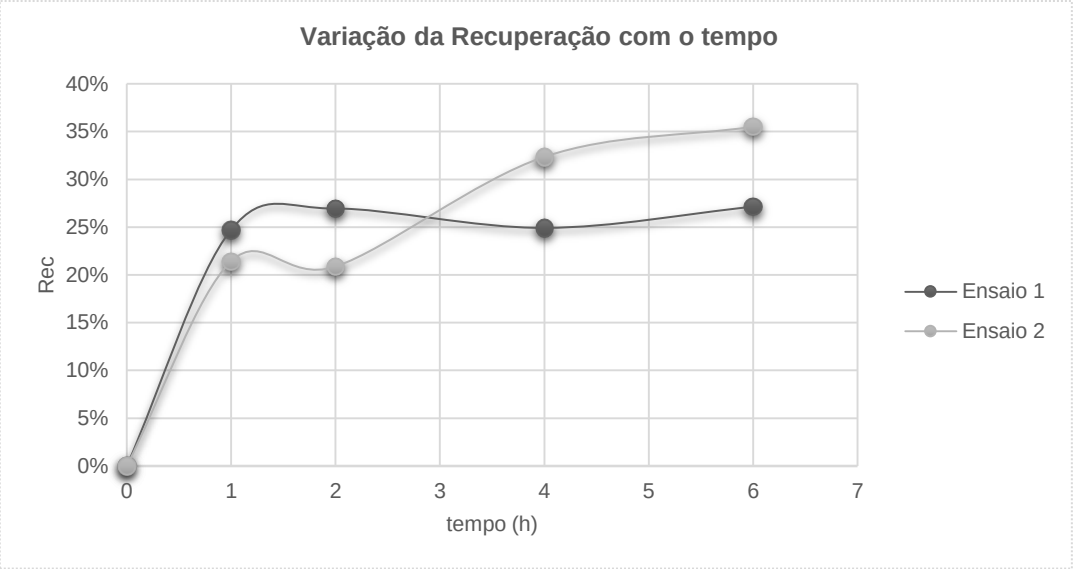


Figura V.12 – Evolução da recuperação de zinco com o tempo de reação da lixiviação me meio clorídrico.

IV. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DO ZINCO EM MEIO ALCALINO

No ensaio realizado em meio alcalino, decidiu-se efetuar um ensaio em condições semelhantes às anteriores, mas utilizando como reagente NaOH de concentração 5 M. O pH inicial da solução era de 12,5 e o seu potencial redox de -119 mV.

Desafortunadamente, a composição química das amostras líquidas, representada na Tabela V.13, demonstrou que estas condições não eram nada favoráveis à extração de zinco, uma vez que não se verificou a sua transferência do material sólido para a fase líquida, que é o objetivo essencial da lixiviação.

Dados os resultados, decidiu-se não investir em mais estudos relacionados com a lixiviação de zinco, a partir de sulfuretos, em soluções de ataque de pH básico.

Tabela V.13 – Análise química das amostras recolhidas durante os ensaios de lixiviação em meio básico para o estudo da sua cinética.

Ensaio	AMOSTRA	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
#1	*feed*	**2,31**	27,50	16,20	0,67	-
	t=1h	**0,0021**	0,0027	0,55	0,29	0,56
	t=2h	**0,0025**	0,0017	1,3	0,25	0,47
	t=4h	**0,0019**	0,0014	0,51	0,24	0,5
	t=6h	**0,00075**	0,00089	0,51	0,24	0,49
	água lavagem	**0,0015**	0,00011	0,16	0,20	0,2
	bolo	**2,36** [5]	28,55 [5]	13,25	0,64	-

[5] Erro na análise no equipamento de XRF.

CAPÍTULO VI: MODELAÇÃO DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO

A representação dos processos hidromineralúrgicos é normalmente feita por modelos de reações heterogéneas não catalíticas, mais especificamente segundo o modelo do núcleo encolhedor – shrinking core model (SCM). Como já foi devidamente explicado no Capítulo II, este modelo admite a formação progressiva de uma camada de produto da reação, ou de substância inerte, na parte exterior ao núcleo que vai reagindo, razão pela qual as partículas mantêm a sua forma e o seu tamanho semelhantes ao estado original (Somincor – IST, 2008).

O passo controlador da velocidade do processo permite definir o passo que apresenta maior resistência no decorrer da lixiviação.

Alguns autores afirmam a coexistência de controlo químico e difusional durante uma reação, especialmente em ensaios de lixiviação me meio clorídrico (Leão, 2007). Esta análise implica uma pesquisa mais complexa, que necessita de um estudo mais pormenorizado da origem dos elementos existentes nos intervenientes da lixiviação, nomeadamente do enxofre elementar e da constituição da camada que se cria na periferia do núcleo durante o decorrer da reação.

Segundo o SCM, as expressões matemáticas que definem o controlo difusional, reacional e misto são, respetivamente, as Equações II.6, II.7 e II.8, abordadas anteriormente. A partir destas, é possível encontrar uma relação entre a concentração de zinco na solução e o tempo de lixiviação que, consoante a maior compatibilidade observada, permite identificar o tipo de controlo da operação.

As equações utilizadas nesta análise foram formuladas para a aplicação de conjuntos de partículas com uma só dimensão. Como o nosso estudo incide sobre material com grande diversidade granulométrica, será considerado o calibre médio de 39,766 μm, determinado na caraterização física da amostra. Simultaneamente, será admitido que as partículas apresentam forma esférica.

I. APLICAÇÃO DO *SHRINKING CORE MODEL* PARA O ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO EM MEIO SULFÚRICO

No caso de controlo difusional, a quantidade de reagente ou produto dissolvida através do produto sólido da reação a cada instante é descrita pela Equação VI.1.

$$k_d \cdot t = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \qquad \textbf{Equação VI.1}$$

Em que **t** corresponde ao tempo, **α** à concentração de fração de metal extraída e $\mathbf{k_d}$ à constante cinética aparente numa reação controlada pela difusão, determinada por

$$k_d = \frac{2 \cdot a \cdot D_{Zn} \cdot C_a}{\rho \cdot {r_0}^2} \qquad \textbf{Equação VI.2}$$

Sendo $\mathbf{D_{Zn}}$ a difusividade molecular do zinco, $\mathbf{C_a}$ a concentração de ácido, **ρ** a densidade do minério de zinco, $\mathbf{r_0}$ o raio inicial da partícula e **a** o coeficiente estequiométrico.

Por outro lado, na presença de um controlo pela reação química, verifica-se que a quantidade de zinco reagido a cada instante é dada pela Equação VI.3. A constante cinética aparente neste caso $\mathbf{k_r}$ é calculada pela fórmula da Equação VI.4, onde $\mathbf{k_s}$ é a constante cinética da reação.

$$k_r \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{Equação VI.3}$$

$$k_r = \frac{a \cdot k_s \cdot C_a}{\rho \cdot r_0} \qquad \textbf{Equação VI.4}$$

Existe ainda uma forma de representar cinéticas que apresentem controlo misto, isto é, em que se evidencie a ocorrência faseada de ambas as situações anteriormente descritas. A constante da cinética aparente $\mathbf{k_m}$ é determinada a partir da Equação VI.5 e descrita pela Equação VI.6.

$$k_m \cdot t = \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right] + \frac{k_s \cdot r_0}{2D} \cdot \left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}\right] \qquad \textbf{Equação VI.5}$$

$$k_m = \frac{a \cdot k_s \cdot C}{\rho \cdot r_0} \qquad \textbf{Equação VI.6}$$

No procedimento da modelação, foram utilizados os valores experimentais referentes ao primeiro ensaio de lixiviação em meio ácido, com uma solução de ataque constituída por H_2SO_4 e $Fe_2(SO_4)_3$ de concentração 0,5 M para ambos os reagentes, numa polpa de 40 % de sólidos. Este ensaio decorreu durante 6 horas a uma temperatura de 80 °C e velocidade de agitação de 225 rpm. O programa informático Excel da Microsoft Office XP serviu como base para a aplicação de cada um destes modelos ao conjunto de dados coletados.

A escolha do melhor ajuste foi feita com base no método dos mínimos quadrados, que consiste em determinar o quadrado da diferença entre os valores experimentais e os valores teóricos. A expressão teórica corresponde à linha de tendência do gráfico que relaciona $k_r \cdot t$, ou $k_d \cdot t$, com o tempo.

i. Ajuste ao Controlo Difusional

Aplicando a Equação VI.1 aos valores referentes à concentração de zinco no lixiviado obtidos no primeiro ensaio ao longo do tempo, construiu-se a Figura VI.1.

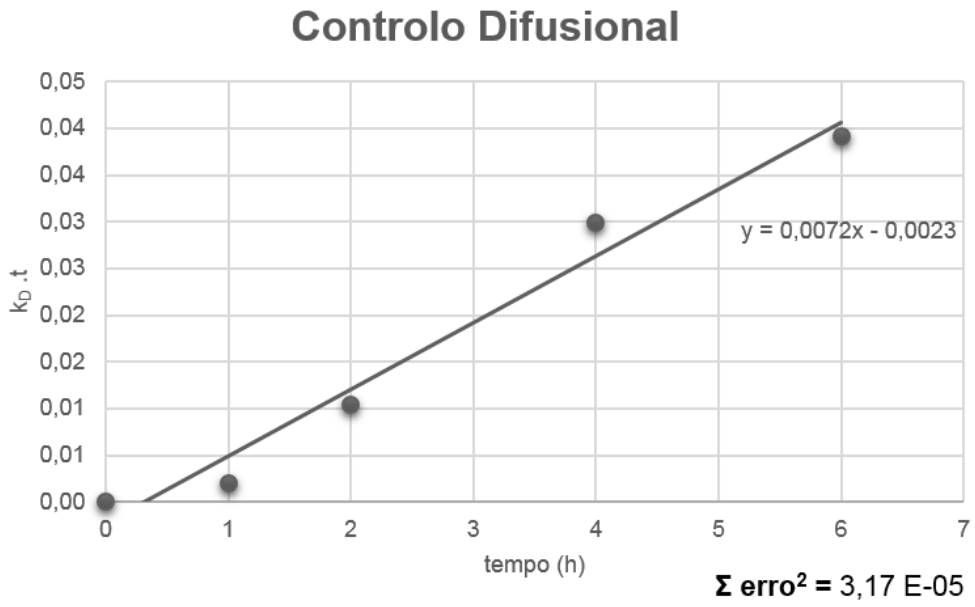


Figura VI.1 – Aplicação do SCM admitindo um controlo difusional para o primeiro ensaio de lixiviação em meio sulfúrico.

A partir da expressão matemática gerada pela linha de tendência do Excel, foram calculados os valores teóricos do teor de zinco nos lixiviados e comparados com os valores obtidos experimentalmente. Posteriormente, pela aplicação do critério dos mínimos quadrados, obteve-se um erro global muito baixo.

ii. Ajuste ao Controlo Reacional

Os teores de zinco obtidos no primeiro ensaio de lixiviação foram também aplicados à Equação VI.3 e relacionados com o tempo, dispostos no gráfico da Figura VI.2.

A linha de tendência desenhada permitiu o cálculo dos valores teóricos que serviram de comparação com os valores obtidos experimentalmente. Em último lugar, foi de igual modo aplicado o método dos mínimos quadrados, resultando num baixo somatório dos erros de 0,0015.

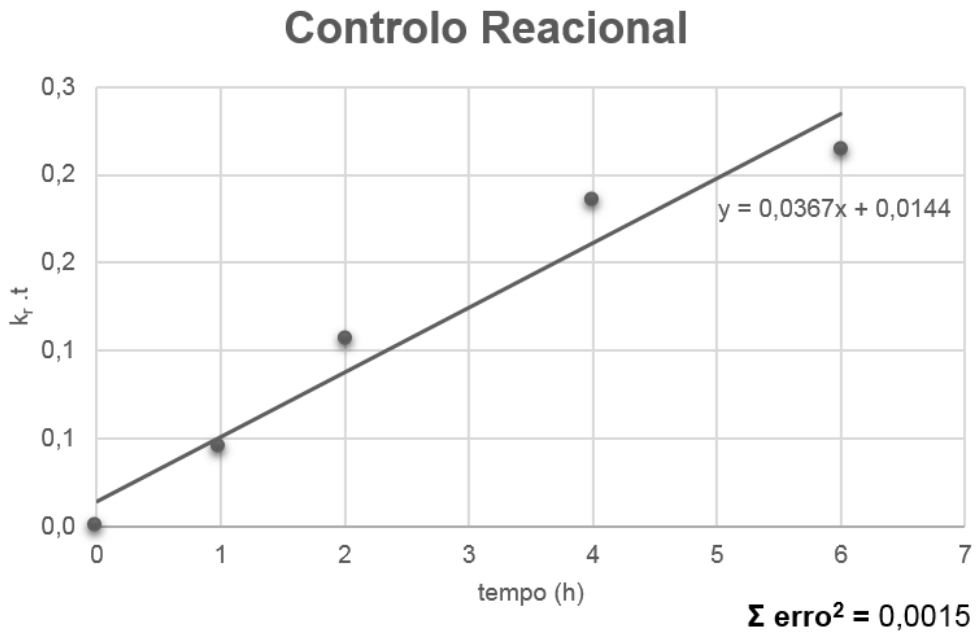


Figura VI.2 – Aplicação do SCM admitindo um controlo reacional para o primeiro ensaio de lixiviação em meio sulfúrico.

II. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO EM MEIO SULFÚRICO

A Equação II.9, derivada da Lei de Arrhenius, relaciona as constantes cinéticas com a temperatura da reação e permite calcular a energia de ativação do processo.

O valor de k_s para cada temperatura pode ser determinado a partir do declive das retas do gráfico na Figura VI.3, que descreve a aplicação do modelo de controlo difusional para os ensaios realizados a diferentes temperaturas. A partir das retas ajustadas aos valores, foram atribuídos valores de k_s para a reação a cada uma das temperaturas ensaiadas. Por sua vez, estes resultados permitiram traçar o gráfico de Arrhenius, em que se apresentam os valores de **ln k_s** *vs* **1/T** – Figura VI.4.

O declive da reta deste gráfico equivale a $-\left(\frac{E}{R}\right)$ da equação de Arrhenius. Sendo R igual a 8,314 $Jmol^{-1}K^{-1}$, a energia de ativação associada ao processo de lixiviação de sulfureto de zinco em meio sulfúrico com sulfato férrico é de 50 kJ/mol.

Este resultado assume que, neste caso de estudo, a lixiviação tem um controlo reacional, uma vez que energias de ativação superiores a 40 kJ/mol correspondem a velocidades condicionadas pela ocorrência da reação química. Este resultado acaba por ser contraditório e oposto ao obtido no estudo ao ajuste difusional, pelo que se optou por fazer a mesma análise admitindo o controlo reacional.

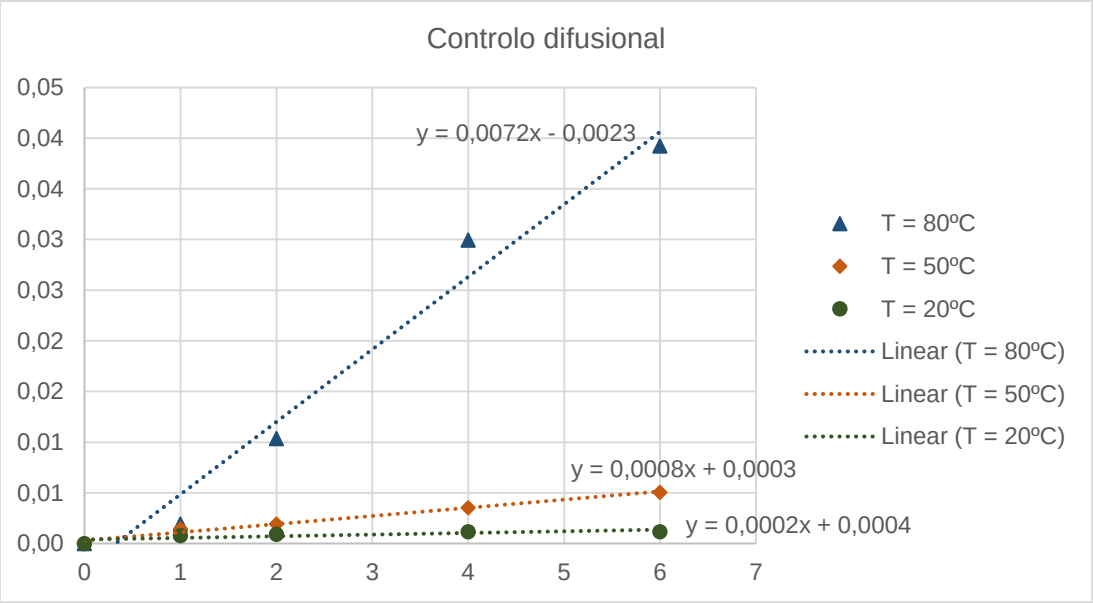


Figura VI.3 – Aplicação do SCM e controlo difusional para os ensaios de lixiviação em meio sulfúrico às temperaturas de 80 ºC, 50 ºC e 20 ºC.

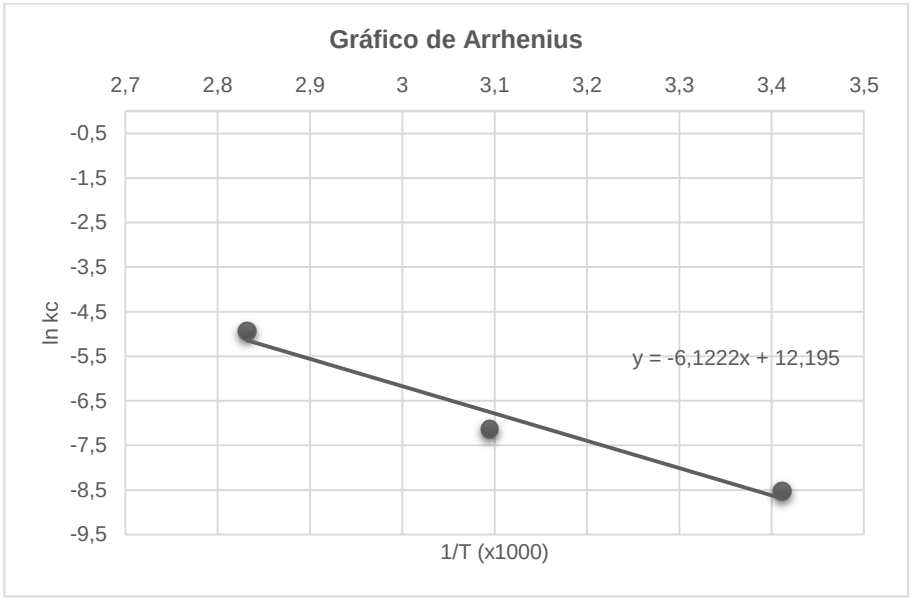


Figura VI.4 – Gráfico de Arrhenius admitindo controlo difusional: ln ks vs 1/RT.

A partir desta sequência de cálculos, a energia de ativação foi também determinada admitindo que o melhor ajuste da etapa anterior foi verificado para o controlo por parte da reação química. Neste caso, os gráficos da Figura VI.5 e Figura VI.6 conduziram a um resultado para a energia de ativação de 30 kJ/mol, o que significa que a energia de ativação corresponde a um controlo misto da lixiviação.

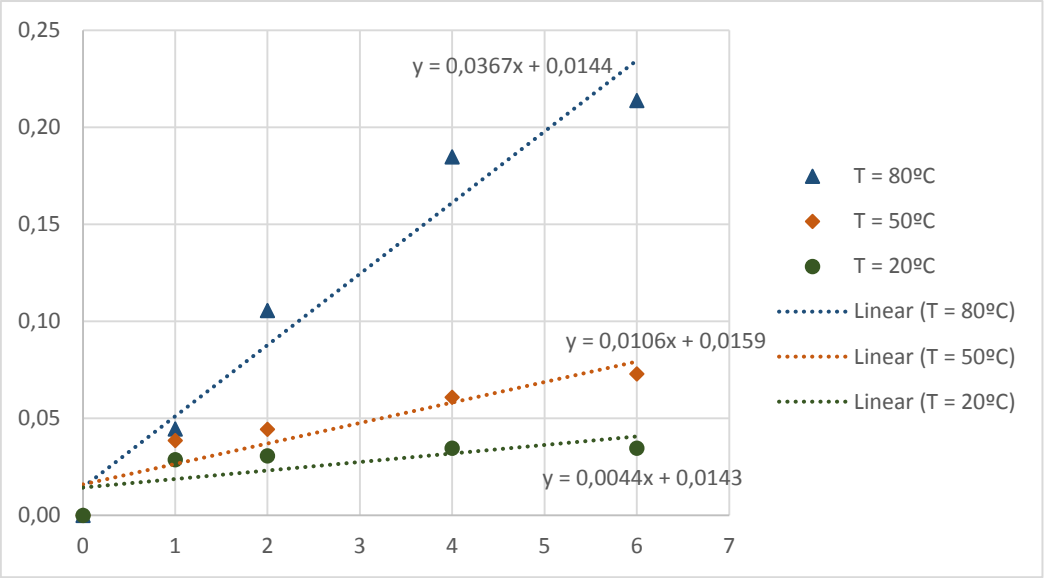


Figura VI.5 – Aplicação do SCM e controlo reacional para os ensaios de lixiviação em meio sulfúrico às temperaturas de 80 ºC, 50 ºC e 20 ºC.

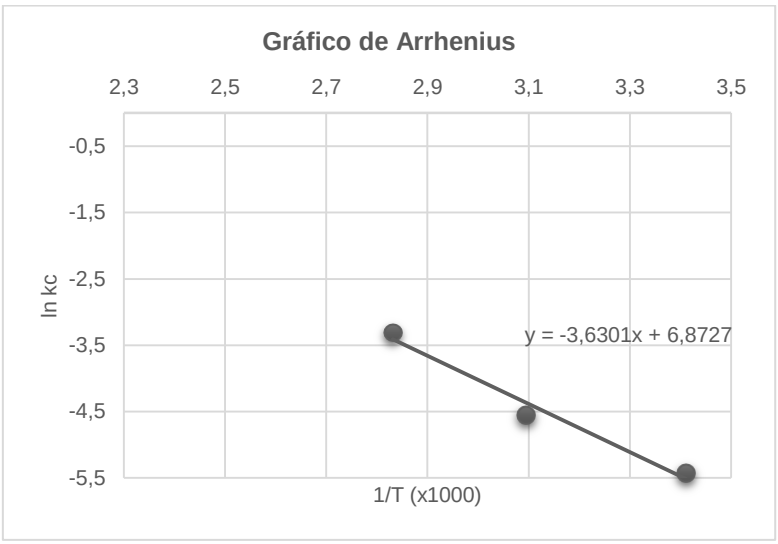


Figura VI.6 – Gráfico de Arrhenius admitindo controlo reacional: ln ks vs 1/RT.

CAPÍTULO VII: CONCLUSÃO

A diminuição continuada de minérios acessíveis de zinco e outros metais de grande interesse tem vindo a forçar a invenção (e reinvenção) de métodos e técnicas de exploração e aproveitamento. Muitos estudos têm comprovado que os processos mineralúrgicos conseguem ser bastante rentáveis quando aplicados a minérios de baixo teor em zinco ou de rejeitados do processamento de minérios para a produção de diversos concentrados. O reprocessamento dos resíduos poderá de facto apresentar-se como uma potencial forma de exploração de elementos de interesse, aliado à resolução das questões de gestão e proteção ambiental.

Neste contexto, o material da Barragem do Cabeço do Pião comprovou ser um ótimo candidato para o estudo da possível reciclagem e uma nova fonte de metais de interesse económico, nomeadamente do zinco. A sua breve caraterização permitiu descrever a sua constituição, definida por 1,4 % de zinco, 27,8 % de ferro, 15,5 % de arsénio e 0,6 % de cobre, apresentando granulometria muito fina, maioritariamente abaixo dos 300 µm, e com um calibre médio de quase 40 µm. Porém, as amostras escolhidas apresentavam o teor em zinco máximo, com quase 2,8 %.

No desenvolvimento do trabalho laboratorial, foram efetuadas lixiviações em condições distintas. Os resultados obtidos nos ensaios realizados com ácido clorídrico e hidróxido de sódio ficaram demasiado aquém do esperado, pelo que se optou por não dar continuidade ao seu estudo. Em contrapartida, os ensaios realizados em meio sulfúrico conduziram a resultados otimistas, com recuperações entre 70 % e 60 %, que poderão significar uma boa solução concretamente para o caso de estudo.

O estudo realizado sobre o efeito dos parâmetros experimentais permitiu concluir que:

- A temperatura de 80 °C é a que consegue maiores recuperações de zinco e cinética mais rápida;
- Apesar de a cinética ser mais rápida utilizando uma densidade de polpa de 20 % de sólidos, a maior recuperação é alcançada com 40 % de sólidos;
- O aumento da concentração de H_2SO_4, tal como a de $Fe_2(SO_4)_3$, favorece o processo de transferência do zinco do material sólido para a solução, mas a concentração de 0,5 M permite atingir os melhores resultados finais;
- A injeção de oxigénio permite uma cinética mais rápida, mas, para o caudal máximo (de 60 L/h), a recuperação final é a mesma que na lixiviação sem oxigénio.

Posto isto, pode-se admitir que as condições que permitem atingir as maiores recuperações de zinco são as adotadas desde o princípio – lixiviação em meio sulfúrico e com sulfato férrico como agente oxidante, ambos com concentração de 0,5 M, em constante agitação a 225 rpm e à temperatura de 80 °C, operando com uma densidade de polpa de 40 %. Por conseguinte, admite-se que o principal objetivo do trabalho foi bem conseguido, indicando a possibilidade de que o zinco pode ser recuperado, com sucesso, a partir do material da Barragem do Cabeço do Pião.

Todo o processo de lixiviação em meio sulfúrico está associado a uma energia de ativação de entre 30 kJ/mol e 50 kJ/mol, admitindo um controlo misto tendencialmente reacional, pelo que a velocidade da reação química será a maior condicionante da cinética da lixiviação.

I. LIMITAÇÕES E TRABALHOS FUTUROS

Uma das grandes limitações que surgiram ao longo do trabalho desenvolvido para esta Dissertação foi a precipitação de substâncias brancas entre o momento da toma das amostras líquidas e o momento da sua análise, tal como foi anteriormente referido. Estes precipitados continham zinco na sua constituição, pelo que é uma perda que tem interesse para o nosso estudo, podendo levar à subestima dos valores de recuperação. Juntamente com isto, durante o processo das tomas de amostras dos lixiviados houve sempre a perda de material sólido de granulometria muito fina, não muito bem quantificáveis.

Outro obstáculo foi a falta de material adequado à realização de ensaios com a injeção de oxigénio a caudais superiores a 60 L/h, o que impediu o estudo mais completo e pormenorizado do seu efeito nos resultados finais. Neste sentido, este seria, sem dúvida, um dos trabalhos a desenvolver futuramente, por forma a completar as conclusões retiradas desta pesquisa.

Posteriormente, seria interessante a realização de estudos de recuperação de zinco e outros metais por processos de lixiviação em autoclave, submetidos a pressões superiores à pressão atmosférica.

Por último, seria apropriado a realização do estudo da viabilidade económica da aplicação industrial do processo de reaproveitamento do material da Escombreira e Barragem do Cabeço do Pião, de modo a pôr em prática esta ideia inovadora e sustentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almonty Industries. Disponível em: http://www.almonty.com/projects/panasqueira/. Acesso em Junho de 2017.

Altundoğan, H.S. *et al.* (2004). *Recovery of zinc and lead from zinc plant residue*. Hydrometallurgy, 75, pp. 169-176.

Antunes, S.M.P. (2010). *Levantamento do Estado de Contaminação da Barragem de Lamas e Escombreira da Mina da Panasqueira*. Dissertação em Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente. Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

Bellenfant, G., Guezennec, A.G.,Bodènan, F., D'Hugues, P. et Cassard, D. (2013). *Reprocessing of mining waste: Combining environmental management and metal recovery?*. Mine Closure 2013, Set 2013, Cornwall, UK, pp. 571-582.

Brookins, D.G. (1988). "*Eh-pH Diagrams for Geochemistry"*. Department of Geology, University of New Mexico, Albuquerque, USA.

Cantarino, M.V. (2011). *Estudo da Remoção de Zinco e de Álcalis Contidos em Lama de Aciaria LD*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade federal de Minas Gerais, Brasil.

Clesceri, L.S.,Greenberg, A.E., Eaton, A.D (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th Edition). American Public Health Association. Washington, DC, USA.

Espiari, S. *et al*. (2006). *Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content*. Hydrometallurgy, 82, pp. 54-62.

Ferreira, J.M.P. (2015). *Estudo de um Circuito de Moagem: Linha #1 da Lavaria de Cobre*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

Fiúza, A. (2011). *Hidromineralurgia*. Texto-base para uma Disciplina do 4º Ano do Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente. Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

Leão, V.A., Souza, A.D., Pina, P.S., Silva, C.A., Siqueira, P.F. (2007). *The leaching of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate*. Hydrometallurgy, 89, p.p. 72-81.

Leite, M. R. M. (1986). *Fragmentação e Classificação Tecnologias de Tratamento*. Um curso para o 3º ano da Licenciatura em Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Lourenço, A. (2008). *As Minas da Panasqueira.* Reitoria da Universidade do Porto, Centro de Geologia da Universidade do Porto, Portugal.

Marguín, E, *et al.* (2004). *Comparison of three-staged sequential extraction and toxicity characteristic leaching testes to evaluate metal mobility in mining wastes*. Analytica Chimica Acta, 524, pp. 151-159.

Martins, C.J.A. (2009). *Estudo da Viabilidade de Instalação de um Crivo de Scalping na Lavaria de Mina da Panasqueira*. Dissertação em Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente. Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

Mostoufi, N., Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F. (2009). *A shrinking particle – shrinking core model for leaching of a zinc ore containing sílica*. Int. J. Miner. Process, 93, p.p. 79-83.

Pinto, F.M.V. (2014). *O Estudo da distribuição do Estanho na Mina da Panasqueira*. Dissertação em Mestrado em Geologia. Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal.

Quin, W.-q. *et al.* (2007). *Simulated small-scale pilot plant heap leaching of low-grade oxide zinc ore with integrated select extraction of zinc*. Minerals Engineering, 20, pp. 694-700.

Silveira, M.S.C. (2008). *O Interesse do Tungsténio (W) e Estanho (Sn) da Mina da Panasqueira*. Dissertação de Mestrado em Matemática e Ciências da Natureza para o Ensino, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (Vila Real), Portugal.

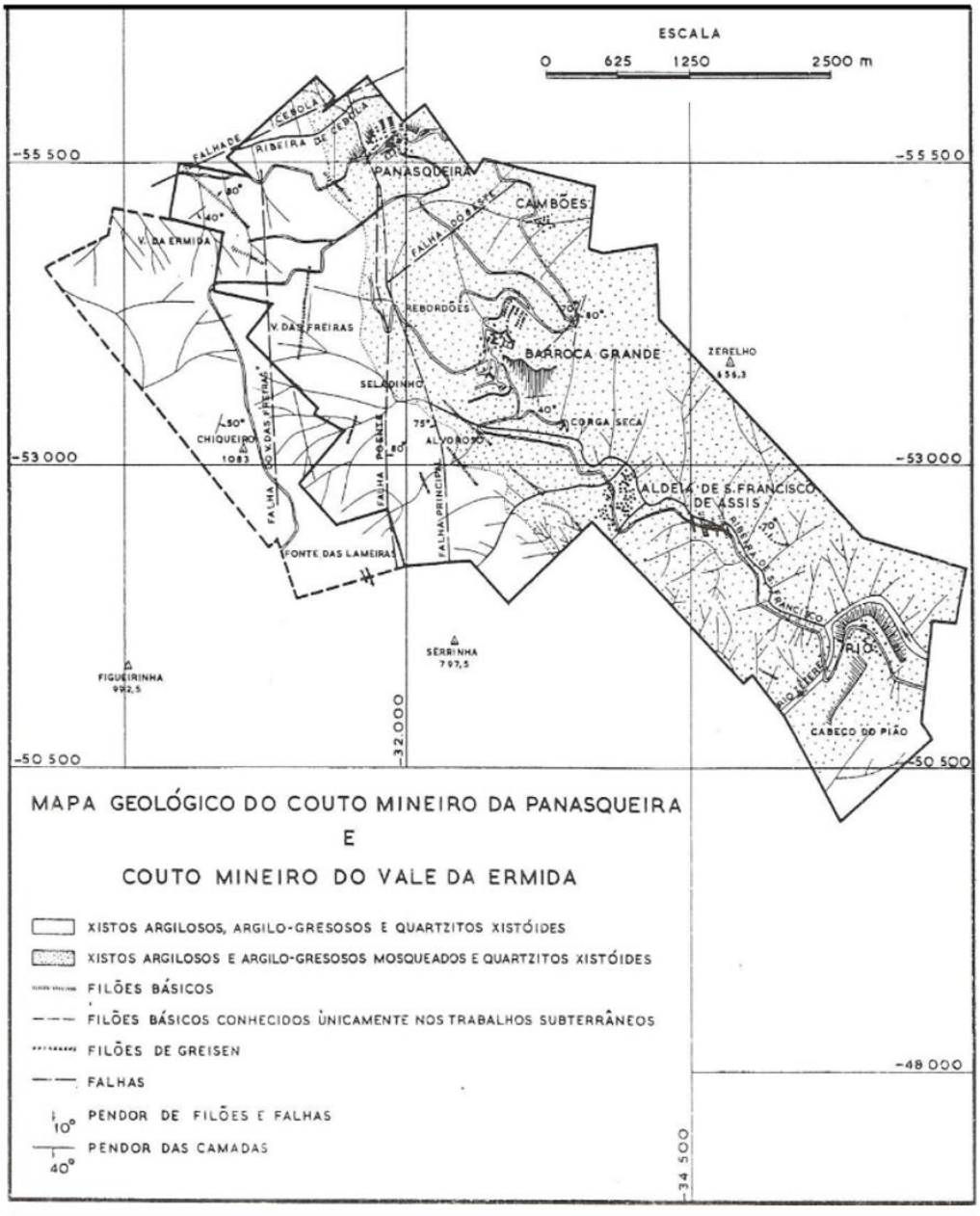
Somincor IST (2008). *Projeto Zinco – Tratamento de Concentrados de Zinco*. Relatório Técnico – Científico. Outubro 2008.

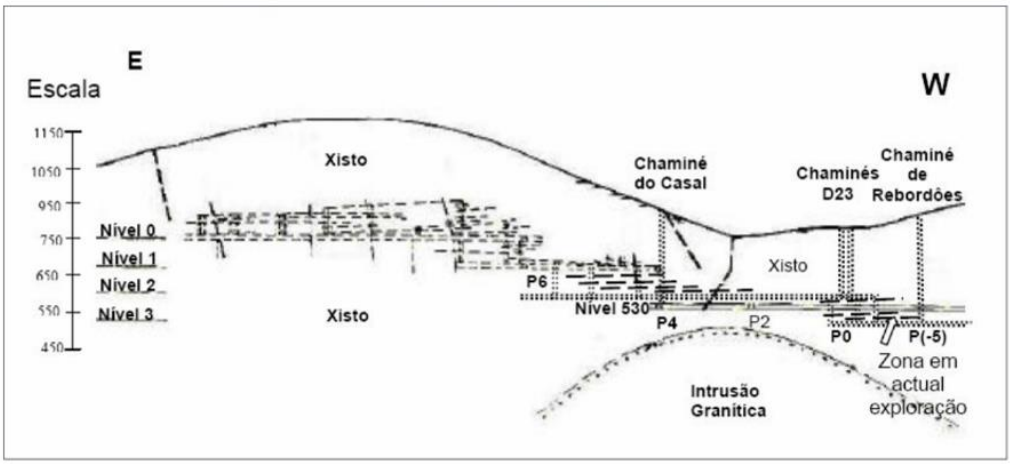
Souza, A.D. (2007). *Cinética* de *Lixiviação dos Concentrados de Zinco Utilizados na Votorantim Metais*. Tese de Doutoramento em Engenharia de Materiais. REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Brasil.

Zhao, Z. *et al.* (2009). *Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore.* Hydrometallurgy, 97, pp. 228-232.

ANEXOS

ANEXO A – CARTA GEOLÓGICA SIMPLIFICADA E CORTE GEOLÓGICO DAS ZONAS DE EXPLORAÇÃO DAS MINAS DA PANASQUEIRA (REIS, 1971).





ANEXO B – EXEMPLO DOS CÁLCULOS APLICADOS AOS VALORES EXPERIMENTAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE ZN, AS, FE E CU.

Os cálculos aplicados aos valores referentes à composição química das amostras retiradas durante os ensaios seguiram as equações básicas de caudal, massa e teor, balanço de massas e de recuperações.

O programa Excel foi utilizado como ferramenta para sistematizar e simplificar todos os cálculos efetuados. Apresenta-se, de seguida, as tabelas associadas a cada um dos elementos analisados minuciosamente.

Tabela B.1 – Cálculos aplicados aos teores em zinco das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico.

Zn	**Q $_i$ (mL)**	**teor z_i (%)**	**M_i (g)**	**Mi por etapa (g)**	**Mi Rec (g)**	**Rec (%) (a.q.)**	**Rec (%) (b.m.)**
Feed *(análise química)*	166,70	2,4431	4,0726	-	-	-	-
Feed *(balanço de massa)*	166,70	2,2949	3,8256	-	-	-	-
t = 0h	250,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,00%
t = 1h	248,00	0,2100	0,5208	0,0420	0,5208	12,79%	13,61%
t = 2h	228,00	0,4900	1,1172	0,0980	1,1592	28,46%	30,30%
t = 4h	208,00	0,8300	1,7264	0,6142	1,8664	45,83%	48,79%
t = 6h	134,00	1,0000	1,3400	1,3400	2,0942	51,42%	54,74%
Wash	246,00	0,1300	0,3198	0,3198	2,4140	59,27%	63,10%
Resíduo	166,70	0,8468	1,4116	-	-	65,34%	63,10%

Tabela B.2 – Cálculos aplicados aos teores em arsénio das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico.

As	Q $_i$ (mL)	teor z_i (%)	M_i (g)	Mi por etapa (g)	Mi Rec (g)	Rec (%) (a.q.)	Rec (%) (b.m.)
Feed *(análise química)*	166,70	17,3552	28,9311	-	-	-	-
Feed *(balanço de massa)*	166,70	17,8278	29,7189	-	-	-	-
t = 0h	250,00	-	-	-	-	0,00%	0,00%
t = 1h	248,00	1,4000	3,4720	0,2800	3,4720	12,00%	11,68%
t = 2h	228,00	1,1000	2,5080	0,2200	2,7880	9,64%	9,38%
t = 4h	208,00	1,4000	2,9120	1,0360	3,4120	11,79%	11,48%
t = 6h	134,00	0,8800	1,1792	1,1792	2,7152	9,39%	9,14%
Wash	246,00	0,1200	0,2952	0,2952	3,0104	10,41%	10,13%
Resíduo	166,70	16,0219	26,7085	-	-	7,68%	10,13%

Tabela B.3 – Cálculos aplicados aos teores em ferro das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico.

Fe	Q $_i$ (mL)	teor z_i (%)	M_i (g)	Mi por etapa (g)	Mi Rec (g)	Rec (%) (a.q.)	Rec (%) (b.m.)
Feed *(análise química)*	166,70	27,8333	46,3981	-	-	-	-
Feed *(balanço de massa)*	166,70	38,9155	64,8721	-	-	-	-
t = 0h	250,00	0,0000	0,0000	0	0	0,00%	0,00%
t = 1h	248,00	6,8000	16,8640	1,3600	16,864	36,35%	26,00%
t = 2h	228,00	5,2000	11,8560	1,0400	13,216	28,48%	20,37%
t = 4h	208,00	6,6000	13,7280	4,8840	16,128	34,76%	24,86%
t = 6h	134,00	7,7000	10,3180	10,318	17,602	37,94%	27,13%
Wash	246,00	1,1000	2,7060	2,7060	20,308	43,77%	31,30%
Resíduo	166,70	26,7331	44,5641	-	-	3,95%	31,30%

Tabela B.4 – Cálculos aplicados aos teores em cobre das amostras analisadas referentes ao ensaio 1 em meio sulfúrico.

Cu	**Q_i (mL)**	**teor z_i (%)**	**M_i (g)**	**Mi por etapa (g)**	**Mi Rec (g)**	**Rec (%) (a.q.)**	**Rec (%) (b.m.)**
Feed *(análise química)*	166,70	0,7455	1,2427	-	-	-	-
Feed *(balanço de massa)*	166,70	0,7361	1,2270	-	-	-	-
t = 0h	250,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,00%
t = 1h	248,00	0,0329	0,0816	0,0066	0,0816	6,57%	6,65%
t = 2h	228,00	0,0337	0,0768	0,0067	0,0834	6,71%	6,80%
t = 4h	208,00	0,0349	0,0726	0,0258	0,0859	6,91%	7,00%
t = 6h	134,00	0,0398	0,0533	0,0533	0,0925	7,44%	7,54%
Wash	246,00	0,0040	0,0098	0,0098	0,1023	8,23%	8,34%
Resíduo	166,70	0,6747	1,1247	-	-	9,50%	8,34%

ANEXO C – ESPECIFICAÇÕES DOS ENSAIOS REALIZADOS E RESPETIVAS RECUPERAÇÕES DE ZN, AS, FE E CU.

Reagentes	V_{liq} (mL)	$m_{minério}$ (g)	s (%)	T (ºC)	Q_{oxig} (L/h)	T (h)	v (rpm)	Zn		As		Fe		Cu	
								Rec sól (%)	Rec liq (%)	Rec sól (%)	Rec liq (%)	Rec sól (%)	Rec liq (%)	Rec sól (%)	Rec liq (%)
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	65,34%	59,27%	7,68%	10,41%	3,95%	43,77%	9,50%	8,23%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	80±5	0	7	225	65,56%	72,30%	34,84%	5,80%	33,50%	37,67%	29,53%	8,84%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	80±5	0	9	225	69,97%	56,13%	12,78%	14,13%	8,20%	56,62%	0,00%	13,36%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	50±5	0	6	225	29,49%	22,80%	17,42%	12,92%	7,35%	34,95%	5,97%	5,11%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	20	0	6	225	2,48%	10,74%	19,02%	11,22%	5,58%	34,16%	3,67%	3,05%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	62,5	20	80±5	0	6	225	58,53%	57,42%	18,14%	21,15%	8,76%	76,43%	0,62%	10,79%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	27,8	10	80±5	0	6	225	45,91%	55,39%	20,53%	43,64%	8,65%	156,69%	6,39%	10,36%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	80±5	60	6	225	47,34%	59,06%	28,03%	13,93%	11,65%	44,87%	24,04%	9,43%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	80±5	34	6	225	49,49%	55,89%	16,83%	17,19%	7,74%	39,61%	13,30%	8,02%

Reagentes	V_{liq} (mL)	$m_{minério}$ (g)	s (%)	T (°C)	Q_{oxig} (L/h)	T (h)	v (rpm)	Zn		As		Fe		Cu	
								Rec sól (%)	Rec liq (%)	Rec sól (%)	Rec liq (%)	Rec sól (%)	Rec liq (%)	Rec sól (%)	Rec liq (%)
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$,5M	250	166,7	40	80±5	24	6	225	61,59%	51,36%	13,93%	15,61%	7,22%	41,09%	0,00%	2,65%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$,5M	250	166,7	40	80±5	14	6	225	56,45%	50,08%	17,23%	14,22%	8,42%	33,43%	5,74%	8,62%
H_2SO_4 0,75M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	54,40%	53,78%	13,25%	16,86%	5,66%	37,27%	0,00%	8,90%
H_2SO_4 0,25M $Fe_2(SO_4)_3$,5M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	35,08%	38,02%	29,94%	12,65%	14,17%	36,80%	18,01%	9,55%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,75M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	53,67%	50,12%	14,32%	14,26%	6,41%	60,72%	9,37%	11,07%
H_2SO_4 0,5M $Fe_2(SO_4)_3$ 0,25M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	44,80%	45,49%	12,68%	9,48%	7,92%	20,92%	8,91%	7,57%
HCl ~ 0,5M $FeCl_3$ ~ 0,5M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	29,23%	31,54%	20,18%	5,12%	13,00%	26,19%	17,79%	3,23%
HCl ~ 0,5M $FeCl_3$ ~ 0,5M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	35,30%	39,19%	20,18%	5,05%	13,00%	26,24%	17,79%	3,23%
NaOH 5M	250	166,7	40	80±5	0	6	225	0,00%	0,18%	18,25%	6,77%	0,00%	0,01%	3,51%	0,01%

ANEXO D – PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ LIVRE EM SOLUÇÕES DE $Fe_2(SO_4)_3$.

Reagentes

- Solução de H_2SO_4 e $FeSO_4$;
- Iodeto de potássio (KI);
- Solução de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,1 N;
- Alaranjado de metilo;
- Solução de NaOH 0,5 M.
-

Procedimento

1. Retirar uma amostra de 2 mL da solução de H_2SO_4 e $FeSO_4$;
2. Colocar a amostra num balão volumétrico de 50 mL, com um pouco de água destilada, e perfazer até à marca;
    a. Agitar 3 vezes e perfazer novamente, se necessário.
3. Transferir a solução aquosa para um balão de Erlenmeyer e adicionar de 1 a 2 colheres de KI, até a solução apresentar uma coloração acastanhada/amarelada escura;
4. Adicionar gota a gota $Na_2S_2O_3$ até a solução ficar incolor;
5. Adicionar 2 a 3 gotas de alaranjado de metilo;
6. Titular a solução com NaOH até ficar com coloração amarelada (ponto de viragem);
7. Medir e anotar o volume de NaOH gasto.

Cálculos

A concentração total de ácido, em M (igual a mol/L), é determinada pela expressão

$$C_{\mathrm{H2SO4}} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{V_{amostra}}$$

Em que C_{H2SO4} é a concetração de ácido livre, C_{NaOH} e V_{NaOH} são a concentração e o volume do titulante, sendo a concentração deste especificamente 0,5 M, e $V_{amostra}$ é o volume da amostra inicial, ou seja, 2 mL.

ANEXO E – RELATÓRIOS DA ANÁLISE QUÍMICA DA AMOSTRA COMPOSTA P EFETUADA NO EQUIPAMENTO DE XRF (FEUP).

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente
Projeto REMINE | Caraterização do Rejeito da Barragem do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
A1_P	Mining Mode	02/03/2017	15:22:04	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.02	29.94	0.51	1.07	20.68	0.09	0.24	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
A2_P	Mining Mode	02/03/2017	15:24:29	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.15	29.28	0.54	1.54	15.69	0.08	0.01	0.18	0.04
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
A4_P	Mining Mode	02/03/2017	15:26:58	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.02	28.07	0.51	1.13	21.77	0.09	0.27	0.06
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
A5_P	Mining Mode	02/03/2017	15:29:50	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.10	28.55	0.67	1.75	19.19	0.09	0.26	0.06
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
A6_P	Mining Mode	02/03/2017	15:32:31	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.18	27.98	0.49	1.30	13.91	0.08	0.01	0.38	0.04
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
A7_P	Mining Mode	02/03/2017	15:35:38	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.09	25.47	0.46	1.16	15.99	0.07	0.33	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
A8_P	Mining Mode	02/03/2017	15:39:12	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.09	26.95	0.71	1.25	16.85	0.09	0.39	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
A9_P	Mining Mode	02/03/2017	15:42:29	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.14	26.42	0.63	2.29	14.74	0.11	0.38	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
A10_P	Mining Mode	02/03/2017	15:44:56	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.06	26.31	0.72	1.11	16.88	0.08	0.01	0.38	0.06
Reference:									

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente
Projeto REMINE | Caraterização do Rejeito da Barragem do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
B1_P	Mining Mode	01/03/2017	12:17:04	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.01	27.25	0.79	1.26	18.75	0.09	0.15	0.04
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B2_P	Mining Mode	01/03/2017	12:20:32	30.5 s

Element	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	29.60	0.57	0.95	22.29	0.07	0.12	0.06
Reference:							

Name	Class	Date	Time	Duration
B3_P	Mining Mode	01/03/2017	12:23:23	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.13	29.93	0.46	1.55	17.18	0.08	0.24	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B4_P	Mining Mode	01/03/2017	12:27:06	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.24	30.25	0.87	1.84	12.90	0.12	0.47	0.04
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B5_P	Mining Mode	01/03/2017	12:29:57	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.23	29.53	0.55	1.55	14.51	0.09	0.44	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B6_P	Mining Mode	01/03/2017	12:33:06	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.11	31.28	0.76	1.42	20.36	0.10	0.54	0.07
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B7_P	Mining Mode	01/03/2017	12:35:55	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.07	26.91	0.86	1.43	15.21	0.09	0.47	0.06
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B8_P	Mining Mode	01/03/2017	12:38:38	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.21	27.03	0.51	1.63	14.17	0.09	0.01	0.47	0.04
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
B9_P	Mining Mode	01/03/2017	12:41:30	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.22	26.88	0.46	1.48	13.89	0.08	0.46	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B10_P	Mining Mode	01/03/2017	12:44:05	30.5 s

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.17	26.53	0.89	2.78	17.25	0.12	0.38	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
B11_P	Mining Mode	01/03/2017	12:46:35	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.13	26.03	0.78	1.51	13.83	0.09	0.01	0.44	0.04
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
B12_P	Mining Mode	01/03/2017	15:56:56	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.23	28.48	0.54	1.41	14.45	0.07	0.50	0.05
Reference:								

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente
Projeto REMINE | Caraterização do Rejeito da Barragem do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
C1_P	Mining Mode	02/03/2017	12:10:34	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.01	27.37	0.57	1.20	18.86	0.08	0.06	0.04
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
C2_P	Mining Mode	02/03/2017	12:13:10	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.27	29.03	0.35	1.09	12.06	0.07	0.34	0.04
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
C3_P	Mining Mode	02/03/2017	12:15:40	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.23	29.28	0.79	1.58	13.00	0.11	0.49	0.04
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
C4_P	Mining Mode	02/03/2017	12:18:13	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.14	28.89	0.69	1.48	16.17	0.11	0.43	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
C5_P	Mining Mode	02/03/2017	12:21:02	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.13	29.58	0.45	1.67	18.54	0.09	0.01	0.34	0.06
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
C7_P	Mining Mode	02/03/2017	12:23:45	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.05	25.45	0.80	0.87	15.29	0.09	0.50	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
C8_P	Mining Mode	02/03/2017	12:26:31	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.21	26.13	0.56	1.56	12.39	0.08	0.01	0.50	0.05
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
C9_P	Mining Mode	02/03/2017	12:29:48	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.20	27.00	0.37	1.85	12.72	0.07	0.38	0.04
Reference:								

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente
Projeto REMINE | Caraterização do Rejeito da Barragem do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
D1_P	Mining Mode	02/03/2017	14:09:50	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.22	24.29	0.41	1.15	10.19	0.08	0.00	0.37	0.03
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
D2_P	Mining Mode	02/03/2017	14:12:56	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.23	26.66	0.42	1.02	10.32	0.08	0.01	0.38	0.03
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
D3_P	Mining Mode	02/03/2017	14:18:04	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.25	29.76	0.49	1.64	14.26	0.11	0.57	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
D5_P	Mining Mode	02/03/2017	14:21:43	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.19	30.25	0.20	1.08	16.41	0.06	0.01	0.40	0.05
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
E1_P	Mining Mode	02/03/2017	14:31:24	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.22	27.43	0.61	1.47	12.72	0.10	0.47	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
E2_P	Mining Mode	02/03/2017	14:33:52	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.23	28.81	0.90	1.64	13.95	0.12	0.59	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
E3_P	Mining Mode	02/03/2017	14:36:30	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.13	27.40	0.27	1.00	15.43	0.06	0.44	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
F1_P	Mining Mode	02/03/2017	14:44:57	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.25	27.40	0.41	1.29	11.73	0.08	0.41	0.04
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
F2_P	Mining Mode	02/03/2017	14:47:35	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.04	24.45	1.15	0.72	14.57	0.10	0.01	0.59	0.05
Reference:									

ANEXO F – RELATÓRIO DA ANÁLISE QUÍMICA DA AMOSTRA COMPOSTA A9+B10_P EFETUADA NO EQUIPAMENTO DE XRF (FEUP).

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente
Projeto REMINE | Caraterização do Rejeito da Barragem do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
A9+B10_S	Mining Mode	15/03/2017	17:58:12	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	Sb %	W %	Hg %
Average	0.04	20.58	0.35	0.16	19.66	0.10	0.01	0.35	0.07
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
A9+B10_P	Mining Mode	15/03/2017	18:00:35	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.15	27.81	0.76	2.43	17.26	0.12	0.43	0.05
Reference:								

16/03/2017 - Page 1

ANEXO G – RELATÓRIO DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA COMPOSTA A9+B10_P EFETUADA NO GRANULÓMETRO *MASTERSIZER 2000*.

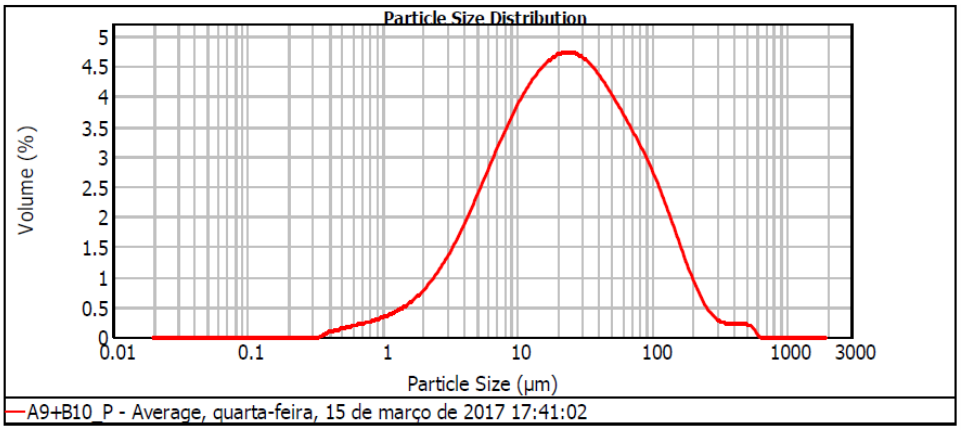
MALVERN INSTRUMENTS

MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name: A9+B10_P - Average	**SOP Name:**	**Measured:** quarta-feira, 15 de março de 2017 17:41:02	
Sample Source & type:	**Measured by:** Administrator	**Analysed:** quarta-feira, 15 de março de 2017 17:41:04	
Sample bulk lot ref:	**Result Source:** Averaged		
Particle Name: Zinc Sulphide	**Accessory Name:** Hydro 2000G (A)	**Analysis model:** General purpose	**Sensitivity:** Normal
Particle RI: 2.360	**Absorption:** 0.1	**Size range:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 16.31 %
Dispersant Name: Water	**Dispersant RI:** 1.330	**Weighted Residual:** 0.591 %	**Result Emulation:** Off
Concentration: 0.0199 %Vol	**Span :** 4.515	**Uniformity:** 1.47	**Result units:** Volume
Specific Surface Area: 0.647 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2]:** 9.277 um	**Vol. Weighted Mean D[4,3]:** 43.427 um	

d(0.1): 4.226 um **d(0.5):** 22.570 um **d(0.9):** 106.130 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.36	11.482	3.79	120.226	1.94	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.42	13.183	3.96	138.038	1.60	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.50	15.136	4.10	158.489	1.26	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.60	17.378	4.20	181.970	0.93	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.73	19.953	4.26	208.930	0.65	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.87	22.909	4.27	239.883	0.43	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	1.05	26.303	4.23	275.423	0.29	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	1.25	30.200	4.15	316.228	0.21	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	1.47	34.674	4.02	363.078	0.20	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.07	3.802	1.72	39.811	3.86	416.869	0.20	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.10	4.365	1.99	45.709	3.67	478.630	0.18	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.14	5.012	2.27	52.481	3.47	549.541	0.08	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.17	5.754	2.56	60.256	3.26	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.20	6.607	2.84	69.183	3.04	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.23	7.586	3.11	79.433	2.80	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.26	8.710	3.36	91.201	2.55	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.30	10.000	3.59	104.713	2.26	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		

Operator notes:

ANEXO H – RELATÓRIO DA ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS SÓLIDAS E LÍQUIDAS DO ENSAIO #1 EFETUADA NO EQUIPAMENTO DE XRF (FEUP).

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente
Projeto REMINE | Caraterização do Rejeito da Barragem do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1	Mining Mode	01/01/2011	12:04:11	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.15	27.83	0.75	2.44	17.36	0.12	0.42	0.05
Reference:								

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_liqt1	Mining Mode	01/01/2011	16:57:35	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Mo %	Hg %
Average	0.13	22.60	0.06	0.69	4.97	0.01	0.01
Reference:							

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_liqt2	Mining Mode	01/01/2011	17:00:13	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Mo %	Hg %
Average	0.15	22.94	0.10	1.98	5.26	0.01	0.01
Reference:							

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_solt2	Mining Mode	01/01/2011	16:55:13	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Au %	Hg %
Average	0.10	23.26	0.54	1.18	13.26	0.10	0.50	0.00	0.06
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_liqt4	Mining Mode	01/01/2011	17:24:26	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Mo %	Hg %
Average	0.14	21.48	0.09	2.39	4.65	0.01	0.00
Reference:							

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_solt4	Mining Mode	01/01/2011	18:58:54	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Mo %	Ag %	Sn %	W %	Au %
Average	0.05	6.23	0.10	0.43	2.46	0.01	0.02	0.05	5.91	0.01

Element	Hg %
Average	0.08
Reference:	

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_licor	Mining Mode	01/01/2011	19:53:12	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Mo %	Sb %
Average	0.18	24.06	0.13	3.25	3.88	0.01	0.01
Reference:							

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_lavag A9B10_P_ENS1_lavag	Mining Mode	01/01/2011	20:26:04	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Mo %	Ag %	W %	Hg %
Average	0.05	8.60	0.10	0.92	1.75	0.02	0.02	0.04	0.01
Reference:									

Name	Class	Date	Time	Duration
A9B10_P_ENS1_bolo	Mining Mode	07/01/2011	12:59:15	30.5 s

Element	Mn %	Fe %	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %	Hg %
Average	0.08	26.73	0.67	0.85	16.02	0.13	0.44	0.05
Reference:								

30/03/2017 - Page 1