MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE

2018/2019

Dissertação apresentada para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Estudo da flutuação diferencial de sulfuretos como solução para o aproveitamento dos estéreis depositados na escombreira do Cabeço do Pião

Catarina Filipa Gonçalves Mendes

Orientador: Professora Aurora Magalhães Futuro da Silva

Coorientador: Professor Rui Jorge Coelho de Sousa

Julho 2019

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

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.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Aurora Futuro pela partilha dos seus conhecimentos, pelas críticas e sugestões durante a realização deste trabalho. A sua ajuda foi fundamental tanto neste trabalho como durante os 5 anos do curso para o meu desenvolvimento como estudante e futuramente profissional.

Ao Professor Rui Sousa, um agradecimento especial, por todo o conhecimento partilhado, por toda a paciência que demonstrou comigo durante todas as fases deste trabalho e por todas as suas ajudas preciosas que para além de desenvolverem estre trabalho também me ensinaram muito. Fez-me gostar ainda mais deste tema, aprender a desafiar-me para obter mais conhecimento e aumentar a minha curiosidade.

À Engª Célia, um muito obrigada, por estar sempre disponível a ajudar, sempre que precisei de algo, e pela paciência que teve comigo durante estes meses de trabalho. Um obrigada também ao Engº Diogo Martins pela ajuda inicial com os equipamentos e o processo de flutuação.

Aos meus pais, por todo o apoio que me prestaram desde sempre, a felicidade e a confiança que me passam todos os dias, também por serem as pessoas que mais me criticam faz-me ser uma pessoa melhor a cada dia. Obrigado por estarem sempre presentes em todas as fases da minha vida.

Aos meus avós, ao meu tio, à minha irmã e ao resto da minha família que me deu sempre apoio e que compreendeu sempre as minhas ausências e ansiedades. São os meus pilares.

Aos meus amigos de Minas e Ambiente, aos gunões da Adília e às três mosqueteiras, por termos vivido tantas coisas boas e más, que me fizeram crescer enquanto pessoa e enquanto amiga, são uma segunda família sem dúvida.

Aos amigos que levo comigo desde o secundário e às minhas amigas de infância, que compreenderam sempre os momentos que não lhes dei atenção e mesmo distantes tiveram sempre um ombro amigo para me oferecer.

Aos colegas e amigos que levo deste curso, nomeadamente a Lisandra, que me acompanhou durante o mestrado e se revelou uma amiga incrível, que levo para sempre.

Finalmente agradeço às Minas Giras, vocês que partilharam todos os momentos comigo destes 5 anos de curso, os bons, os maus, as piadas, as choradeiras, as diversões. Vocês são especiais e sabem disso, que continuemos sempre a conquistar etapas juntas ao longo da nossa vida.

RESUMO

O principal objetivo desta dissertação é estudar o reprocessamento dos rejeitados da barragem de Cabeço do Pião da mina da Panasqueira por flutuação de espumas. O trabalho foi realizado no Departamento de Minas da FEUP, com amostras obtidas na barragem na sequência do Projeto de Investigação REMINE.

Este estudo é uma contribuição importante devido às atuais preocupações ambientais relacionadas com o elevado teor de arsénio destes rejeitados. O reprocessamento de rejeitados de minas antigas pode ser uma ótima alternativa para a exploração mineira da Europa. Avanços nas tecnologias de processamento de minérios proporcionam a possibilidade de recuperar minerais valiosos a partir de rejeitados resultantes de técnicas de processamento antiquadas e ineficientes.

Propôs-se inicialmente uma flutuação diferencial de três etapas, produzindo três produtos: concentrados de cobre (Cu), zinco (Zn) e arsénio (As). Os concentrados de cobre e zinco podem ser comercializados ou posteriormente adicionados à planta de flutuação atual. O concentrado de arsénio e os resíduos finais, com baixo teor em sulfuretos, podem ser adequadamente armazenados de forma a reduzir as preocupações ambientais. Após homogeneização das amostras em estudo, procedeu-se à sua análise granulométrica e química. De seguida realizaram-se ensaios preliminares, utilizando a flutuação diferencial para recuperação de Cu, Zn e As, antecedido de uma análise do tempo otimizado de moagem, 10 minutos. As condições de flutuação utilizadas foram pH=10,5, dosagens de 300 g/t, 20 g/t de coletor e 10 g/t de espumante. O insucesso da flutuação diferencial relacionado com a dificuldade em deprimir os minerais de Zn e As na flutuação do cobre conduziu a uma mudança de estratégia, concentrando os trabalhos na recuperação do cobre e depressão de zinco e arsénio. Deste modo, foram testados diversos reagentes durante o processo de moagem de forma a estudar as suas influências na depressão dos sulfuretos.

Após observação dos resultados, foi possível constatar que a depressão diferencial dos sulfuretos não era suficientemente eficaz, sendo possível obter um concentrado de cobre, no entanto, com elevado teor em Zn e As. Assim sendo, sabendo que este material está depositado na barragem há vários anos, colocou-se a hipótese de ter ocorrido uma forte ativação dos sulfuretos, irreversível apenas através da utilização de desactivadores, foi então desenvolvida uma nova fase de ensaios onde se estudou a influência das condições Eh/pH na desativação dos sulfuretos.

As alterações constantes das superfícies dos sulfuretos para obtenção de equilíbrio tornam difícil de atingir um método otimizado para tratar este material. A comparação entre os ensaios experimentais iniciais e o estudo do valor de Eh, demonstraram que existe realmente uma influência deste parâmetro na obtenção de melhores valores e que o seu aumento contribui para melhorar a seletividade de Cu/As.

ABSTRACT

The main objective of this dissertation is to study the reprocessing of the tailings from Cabeço do Pião dam of the Panasqueira mine by froth flotation. The work was carried out in the Mining Department of FEUP, using samples collected from de dam in the framework of the REMINE research project.

This study is an important contribution due to the current environmental concerns related to the high arsenic content of these tailings. Reprocessing of old mine tailings can be a great alternative to European mining. Advances in ore processing technologies provide the possibility of recovering valuable minerals from tailings produced by former mineral processing techniques.

A three-stage differential flotation was initially proposed, producing three products: copper, zinc and arsenic concentrates. Copper and zinc concentrates may be commercialized or subsequently added to the current flotation plant. Arsenic concentrate and the final tailings, with low sulfide content can be suitably stored to reduce environmental concerns. After homogenization of the samples under study, granulometric analysis and chemical assays were carried out. Preliminary tests were then conceded, using differential flotation to recover Cu, Zn and As, preceded by an optimized milling time analysis, 10 minutes. The flotation conditions used were pH=10,5, dosages of 300 g/t, 20 g/t of collector and 10 g/t of foaming. Due to lack of success in these tests, differential flotation was disregarded and the focus was the recovery of copper after depression of zinc and arsenic, using several reagents during the grinding process to study their influence on the depression of sulfides.

The results pointed out for the inefficient depression of Zn and As, meaning that the selectivity of the process was not achieved, being possible to obtain a copper concentrate, however, with high content of Zn and As. Thus, knowing that this material is stored in the dam for several years, a strong sulphides activation can be occurred, irreversible with the use of common deactivators. It was then necessary a new phase of tests where the influence of the Eh/pH condition in deactivation of the sulfides is studied.

The constant changes in the surfaces of the sulfides to obtain equilibrium make it difficult to achieve an optimized method to treat this material. The comparison between the experimental tests and the study of the value of Eh showed that this parameter allows for a better Cu recovery, enhancing the Cu/As selectivity.

ÍNDICE

1 Introdução 1
1.1 Considerações iniciais 1
1.2 Objetivo de estudo 2
1.3 Trabalhos anteriores 2
1.4 Organização do trabalho 4
2 Estado de arte 6
2.1 Reprocessamento de estéreis 6
2.1.1 Objetivo e importância 6
2.1.2 Exemplos 6
2.1.3 O caso específico do Cabeço do Pião 9
2.2 Flutuação como técnica de separação de minerais 10
2.2.1 Introdução à flutuação 10
2.2.2 Flutuação por espumas 13
2.3 O problema da ativação dos sulfuretos 18
2.3.1 Estratégias – conceito geral 18
2.3.2 Influência do pH 19
2.3.3 Influência do Eh 20
2.3.4 A utilização de depressores 21
3 Materiais e Metodologias 29
3.1 Enquadramento geológico e descrição da amostra 29
3.2 Análise Calibre Teor 31
3.3 Ensaios de Flutuação 36
3.4 Plano de ensaios 39
3.4.1 Ensaios preliminares 39
3.4.2 Ensaios experimentais 41
4 Resultados dos ensaios de Flutuação 44
4.1 Análise da moagem 44
4.2 Ensaios preliminares – identificação do problema 45

4.3 Resultados 47
4.3.1 Resultados dos ensaios com H_2O_2 47
4.3.2 Resultados dos ensaios com Na_2S 48
4.3.3 Resultados dos ensaios com MBS 49
4.3.4 Resultados dos ensaios com Carvão Ativado 50
4.4 Discussão final 52
5 Análise da influência do Eh/ph – abordagem experimental 57
5.1 Discussão final 64
6 Conclusões 68
6.1 Objetivos realizados 68
6.2 Dificuldades e trabalho futuro 68
6.3 Apreciação final 69
7 Referências bibliográficas 70
8 Anexos 73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Análise dos resultados da 1ª Fase (Ferreira 2017) 3

Figura 2 - Análise dos resultados 2ª fase (Ferreira 2017) 3

Figura 3 - Análise dos resultados da 3ª fase (Ferreira 2017) 4

Figura 4 - Resultados da flutuação com alteração da dosagem dos reagentes(Lutandula and Maloba 2013) 8

Figura 5 - Estrutura de dupla camada elétrica (Neto 2012) 13

Figura 6- Esquema representativo do contacto entre uma bolha de ar imersa e um líquido (Fuerstenau, Miller, and Kuhn 1985) 14

Figura 7 - Esquema representativo de uma célula de flutuação(Sampaio and Baltar 2007) 17

Figura 8 - Recuperação da pirite através da flutuação como uma função de pH com adição de vários xantatos de etilo (Mu, Peng, and Lauten 2016) 18

Figura 9 - Recuperação pela flutuação como função de potencial para calcosite, bornite, calcopirite e pirite a pH=9,2 (Mu, Peng, and Lauten 2016) 21

Figura 10 - Esquema de interação galvânica entre a calcopirite e a pirite(Mu, Peng, and Lauten 2016) 22

Figura 11 - Possíveis mecanismos de interação de polímeros orgânicos com superfícies minerais: atração eletroquímica (1), interação hidrofóbica (2), ligação de hidrogénio (3) e interação química (4) (Mu, Peng, and Lauten 2016) 23

Figura 12 - Co adsorção de polissacarídeos e dixantogénio na superfície da pirite (Mu, Peng, and Lauten 2016) 25

Figura 13 - Unidade estrutural de celulose e carboximetilcelulose (Mu, Peng, and Lauten 2016) 25

Figura 14 - Estrutura do quitosano (Mu, Peng, and Lauten 2016) 26

Figura 15 - Estrutura molecular da lignina sulfonada (Mu, Peng, and Lauten 2016) 26

Figura 16- Estrutura química de PAM e substitutos dos polímeros de PAM (Mu, Peng, and Lauten 2016) 27

Figura 17- Representação esquemática do complexo formado entre a molécula DETA e Cu^{2+}(Mu, Peng, and Lauten 2016) 28

Figura 18- Localização da barragem de Cabeço do Pião em Portugal (Figueiredo et al. 2018) .. 29

Figura 19 - Zona de colheita das amostras na barragem de Cabeço do Pião (Adaptado do Google Maps) 29

Figura 20 - Carta geológica e localização da Panasqueira(Gonçalves 2019) 30

Figura 21 - Filão característico da mina da Panasqueira, também designado "rabo de enguia" (Vasconcelos Pinto 2014) 30

Figura 22 - Cyclosizer pertencente ao Departamento de Minas - FEUP 32

Figura 23 - Histograma e Cumulantes superior e inferior da distribuição em estudo 33

Figura 24 - Distribuição do metal Cu e teor nas diferentes frações de calibre 34

Figura 25 - Distribuição do metal Zn e teor nas diferentes frações de calibre 34

Figura 26 - Distribuição do metal As e teor nas diferentes frações de calibre 35

Figura 27 - Distribuição do metal W e teor nas diferentes frações de calibre 35

Figura 28 - Distribuição do metal Sn e teor nas diferentes frações de calibre 36

Figura 29- Granulómetro laser presente no DEM FEUP 37

Figura 30 - Moinho de bolas e processo de desenlameamento 38

Figura 31 - Reagentes utilizados nos ensaios 38

Figura 32 - Processo de flutuação 39

Figura 33 - Distribuição do tamanho das partículas na moagem 10 min 44

Figura 34 - Distribuição do tamanho das partículas na moagem 15 min 44

Figura 35 - Distribuição do tamanho das partículas na moagem 20 min 44

Figura 36 - Esquema dos ensaios de Flutuação da 1ª Fase 45

Figura 37 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 1 e 2 46

Figura 38 - Esquema representativo da 2ª Fase de ensaios 47

Figura 39 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 3 e 4 48

Figura 40 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 5, 6 e 7 49

Figura 41 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 8, 9 e 10 50

Figura 42 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 11, 12 e 13 51

Figura 43 - Seletividade Cu/As dos ensaios experimentais 52

Figura 44 - 1º concentrado do Teste 12 53

Figura 45 - Cinco produtos resultantes da análise do Teste 12 53

Figura 46 - Condições de estabilidade dos compostos metal-xantato 55

Figura 47 - Variação do potencial redox e do pH da polpa de flutuação - Ensaio 15 59

Figura 48 – Diagrama Eh/pH representando as condições de estabilidade da água (adaptado de Gomes 1987) 60

Figura 49 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 14 e 15 61

Figura 50 - Variação do valor de Eh com quantidade de H_2O_2 adicionado – Ensaio 16..... 62

Figura 51 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos ensaios 14,15,16 e 17 63

Figura 52 - Seletividade Cu/As nos Testes 1, 4, 7, 9, 12, 14 e 17 64

Figura 53 - Diagrama Eh/pH da calcopirite e da arsenopirite (adaptado de Ferreira 2017)..... 65

Figura 55 - Diagramas Eh/pH da calcopirite e da blenda com representação dos compostos metal-xantato (adaptado de Magalhães Futuro da Silva 1999)..... 66

Figura 54 - Diagrama Eh/ph da calcopirite e da arsenopirite (adaptado de Ferreira 2017) 66

Figura 56 - Análise completa tempo de moagem 10 min 73

Figura 57 - Análise completa tempo de moagem 15 min 74

Figura 58 - Análise completa tempo de moagem 20 min 75

Figura 59 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 1 76

Figura 60 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 2 77

Figura 61 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 3 78

Figura 62 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 4 79

Figura 63 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 5 80

Figura 64 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 1 81

Figura 65 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 2 82

Figura 66 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 3 83

Figura 67 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 4 84

Figura 68 - Relatório de análises dos testes 14 a 17 - página 1 85

Figura 69 - Relatório de análises dos testes 14 a 17 - página 2 86

Figura 70 - Relatório de análises dos testes 14 a 17 - página 3 87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Principais processos de flutuação (Benvindo da Luz, Alves Sampaio, and Alves França 2010) 11

Tabela 2 - Processos mais utilizados na flutuação por espumas (Benvindo da Luz, Alves Sampaio, and Alves França 2010) 15

Tabela 3 - Características dos reagentes utilizados na flutuação 16

Tabela 4 - Calibres de corte obtidos através dos fatores de correção de um Cyclosizer 33

Tabela 5 – Distribuição de calibres 33

Tabela 6 - Reagentes utilizados no Teste 1 e 2 40

Tabela 7 - Planeamento dos ensaios preliminares 41

Tabela 8- Reagentes utilizados nos ensaios experimentais 42

Tabela 9 - Planeamento dos ensaios experimentais 43

Tabela 10 - Resultados obtidos no Teste 1 46

Tabela 11 - Resultados obtidos no Teste 2 46

Tabela 12 - Resultados obtidos no Teste 3 47

Tabela 13 – Resultados obtidos no Teste 4 48

Tabela 14 - Resultados obtidos no Teste 5 48

Tabela 15 - Resultados obtidos no Teste 6 49

Tabela 16 - Resultados obtidos no Teste 7 49

Tabela 17 - Resultados obtidos no Teste 8 49

Tabela 18 - Resultados obtidos no Teste 9 50

Tabela 19 - Resultados obtidos no Teste 10 50

Tabela 20 - Resultados obtidos no Teste 11 50

Tabela 21 - Resultados obtidos no Teste 12 51

Tabela 22- Resultados obtidos no Teste 13 51

Tabela 23 - Resultados da análise no Cyclosizer do Teste 12 53

Tabela 24 - Resultados obtidos do estudo do pH e Eh de cada ensaio 54

Tabela 25 - Valores de Eh e pH medidos durante o Teste 14 57

Tabela 26 - Valores de Eh e pH obtidos no Teste 15 58

Tabela 27 - Resultados obtidos no Teste 14 60

Tabela 28 - Resultados obtidos no Teste 15 61

Tabela 29 - Valores de Eh obtidos no ensaio 17 62

Tabela 30 - Resultados obtidos no Teste 16 62

Tabela 31 - Resultados obtidos no Teste 17 63

GLOSSÁRIO/SIGLAS/ABREVIATURAS

Lista de Siglas e Abreviaturas

Alim. Flut. – Alimentação da flutuação

AMD – Acid Mine Drainage (Drenagem Ácida de Minas)

As – Arsénio

Ca(OH) – Hidróxido de cálcio

CaO (cal) – Óxido de cálcio

Co – Cobalto

Conc. – Concentrado

COO^- - Carboxilato

Cr_2O_3 – Cromite

Cu – Cobre

$CuSO_4$ – Sulfato de Cobre

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

ENE – Este-nordeste

f_1 – Fator de correção em função da temperatura

f_2 – Fator de correção em função da massa especifica

f_3 – Fator de correção em função do caudal

f_4 – Fator de correção em função do tempo de elutriação

$Fe(OH)_3$ – Hidróxido de Ferro

$FeSO_4$ – Sulfato de Ferro

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogénio

IR – Espectro de infravermelhos

KAX – Amilxantato de potássio

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MBS – Metabissulfito de sódio

Na_2CO_3 – Carbonato de sódio

Na_2S – Sulfureto de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

NaSH – Sulfito de Sódio hidratado

OH^- - Hidróxido

Pb – Chumbo

Rec. – Recuperação

Rej. – Rejeitado

Sn – Estanho

SO_3^{2-} - Sulfito

SW – Sudoeste

UV-visível – Ultra violeta visível

W – Oeste

WSW – Oeste – sudoeste

XPS – Poliestireno extrudido

Zn – Zinco

$ZnSO_4$ – Sulfato de Zinco

1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação tem como principal objetivo avaliar o potencial da flutuação diferencial de sulfuretos como solução para o reprocessamento dos estéreis depositados na barragem de Cabeço do Pião. Durante os anos 1927-1996 (Martins da Silva 2010) esta barragem recebeu os rejeitos do processamento da mina da Panasqueira, sendo identificada como potencialmente perigoso para o ambiente nas zonas envolventes, grande parte devido à elevada concentração de sulfuretos, nomeadamente arsenopirite.

Este trabalho foi elaborado para obtenção do grau de mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente, tendo por base a investigação laboratorial, orientada pelos Professores Aurora Futuro da Silva e Rui Jorge Coelho de Sousa, do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

1.1 Considerações iniciais

A exploração de recursos minerais possui uma vasta história, tendo sempre contribuído para o desenvolvimento das civilizações. Com o avanço das tecnologias e a contínua necessidade de explorar recursos minerais, as técnicas de extração e processamento de minérios têm vindo a ser aperfeiçoadas devido à existência de menores teores médios e grandes quantidades de rejeitados recuperáveis, que são armazenados em escombreiras ou barragens de lamas, de acordo com o seu calibre. As barragens de lamas são constituídas por rejeitados de calibre fino, que devido a insuficiências nas técnicas de processamento de minérios, não é possível recuperar. Por este motivo é de esperar que estas barragens possuam elementos úteis de elevado teor que ao ser economicamente vantajoso podem ser recuperados para aproveitamento comercial.

De acordo com o avanço da exploração a deposição de lamas aumenta, podendo apresentar problemas de armazenamento, estabilidade química e contaminação devido à formação de drenados ácidos que podem contaminar a água e os solos. Uma solução para reduzir esta problemática é reprocessar as lamas armazenadas nas barragens, reduzindo o impacte ambiental e reaproveitando os metais úteis, aplicando tecnologias atualizadas e mais eficazes que permitem o aproveitando dos materiais que no passado foram rejeitados, para benefício económico da empresa. No entanto, é importante recordar que este material esteve armazenado em barragens durante muitos anos, exposto à atmosfera, o que levou à provável alteração química dos principais minerais, nomeadamente os sulfuretos, podendo significar maiores dificuldades no seu reprocessamento.

No presente trabalho, optou-se pelo uso da flutuação pois é o processo mais utilizado na concentração de sulfuretos, sendo que neste caso específico o objetivo principal é separar os diferentes metais úteis, o que pode ser realizado através de flutuação diferencial.

1.2 Objetivo de estudo

As amostras utilizadas para a realização deste trabalho são estéreis de calibre predominantemente fino armazenados na, já abandonada, barragem de Cabeço do Pião, sendo estes estéreis resíduos da Mina da Panasqueira, situada no concelho de Covilhã, distrito de Castelo Branco, Portugal.

As amostras foram recolhidas pelo Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em sítios diversificados cujas características serão descritas posteriormente.

1.3 Trabalhos anteriores

Muitos são os trabalhos realizados acerca dos estéreis depositados na barragem do Cabeço do Pião devido à presença de um elevado teor em metais úteis. Atualmente, acompanhando a tendência europeia, tem vindo a ser estudado o reprocessamento de rejeitados, não só pela existência de metais úteis, mas também pelos impactes ambientais associados, uma vez que as barragens de lamas e escombreiras abandonadas há algum tempo podem significar uma fonte de contaminação para o meio ambiente.

Em 2017, foi realizado um trabalho para obtenção do grau de mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente na FEUP baseado no reprocessamento de lamas para recuperação de calcopirite na Barragem 2A que recebe estéreis de calibre fino gerados no tratamento de minérios provenientes da mina da Panasqueira (Ferreira 2017). Neste trabalho foram realizadas 3 fases de testes:

- Na 1ª fase realizaram-se ensaios baseados nos resultados de outro trabalho realizado pelo LNEG em 2015 (LNEG 1993, 2015):
- Na 2ª fase realizou-se novos ensaios com alterações nas dosagens dos reagentes;
- Na 3ª e última fase realizou-se um plano fatorial variando o pH, a dose de depressor e a dose de coletor, testando cada parâmetro em 2 níveis.

A análise dos resultados é descrita em Diagrama de Mayer e gráfico de Teor vs Recuperação:

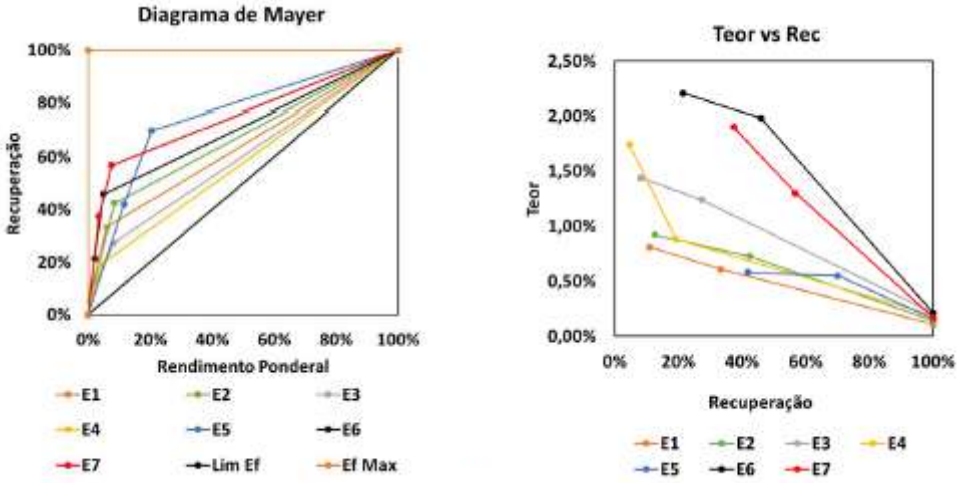


Figura 1 - Análise dos resultados da 1ª Fase (Ferreira 2017)

Nesta 1ª fase concluiu-se que: i) um estágio de desenlameamento antes da flutuação melhorava a eficácia da separação; ii) pH ácido permite que o teor e recuperação do arsénio aumentem; iii) a diminuição do pH de 12 para 11 incrementa o teor dos 3 sulfuretos e baixa as suas recuperações. Na 2ª fase de ensaios obteve-se os resultados apresentados na figura 2.

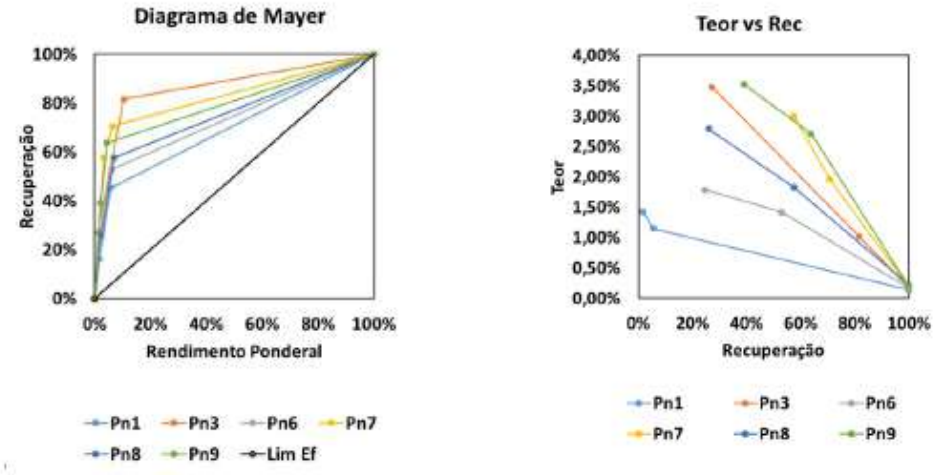


Figura 2 - Análise dos resultados 2ª fase (Ferreira 2017)

Na 2ª fase do trabalho verificaram que a adição de depressor permite que a recuperação de zinco e cobre diminuam no concentrado de cobre, o desenlameamento incrementa a recuperação e a eficiência do processo de flutuação e que a aplicação de uma fase de "scrubbing" levou a melhorias no processo. No entanto, não se observou melhoria na seletividade do processo. De seguida, foram realizados os ensaios de 3ª fase.

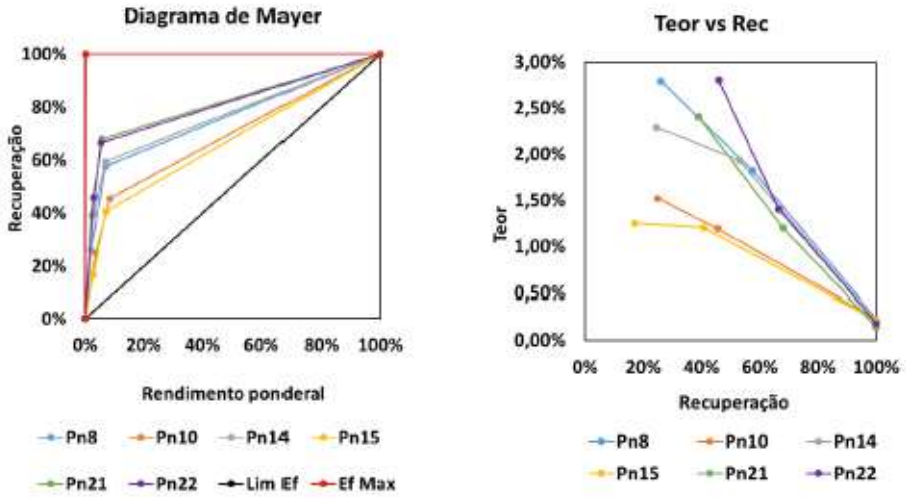


Figura 3 - Análise dos resultados da 3ª fase (Ferreira 2017)

As conclusões retiradas desta fase de trabalho foram que a flutuação apresenta melhores resultados quando realizada a pH=10; para melhor seletividade deve-se usar 400 g/t de depressor e 15 g/t de coletor; usar 400 g/t de depressor melhora o concentrado de cobre; e apesar de quando se utiliza depressor a 200 g/t a pH=10 as recuperações serem melhores não é determinante pois o objetivo nesta fase era apenas tornar o concentrado de cobre mais limpo de zinco e arsénio.

As conclusões deste trabalho foram as seguintes:

- A seletividade do processo é difícil de alcançar;
- Há diversas diferenças cinéticas nos três sulfuretos durante a flutuação;
- A diminuição do teor em água da amostra e a sua exposição ao ar, contrastando com as condições a que o material esteve submetido no interior da escombreira (sem ar e em meio aquoso ácido) pode ser possivelmente uma das variáveis físico-químicas do sistema mineral que prejudica a seletividade do processo;
- É possível que as alterações mais significantes sejam o elevado grau de oxidação dos sulfuretos ou excesso de iões metálicos na polpa;
- A flutuação não se mostrou suficientemente seletiva para obter teores de cobre elevados e por isso os resultados estão longe de atingir o sucesso, no entanto, este estudo de viabilidade técnica da aplicação da flutuação a materiais armazenados na barragem com profundidades da ordem dos 5 m foi fundamental.

1.4 Organização do trabalho

No primeiro capítulo refere-se uma breve introdução com algumas considerações primárias que contem os objetivos deste trabalho e especificações acerca deste estudo.

Este trabalho tem como principal objetivo o estudo do reprocessamento dos rejeitados presentes na escombreira do Cabeço do Pião. Deste modo, o segundo capítulo será dedicado, numa primeira fase, à discussão da importância e do conceito do reprocessamento de

rejeitados. Numa segunda fase, após identificar que a flutuação por espumas será uma possível solução técnica para recuperar alguns dos metais úteis presentes na barragem de estéreis, será efetuada uma breve revisão aos conceitos fundamentais desta técnica de concentração mineral. Finalmente, devido às dificuldades encontradas ao longo do trabalho, relacionadas com a superativação de sulfuretos, foi necessário efetuar uma breve revisão às estratégias de desativação de sulfuretos.

Já o terceiro capítulo tem como objetivo apresentar os materiais utilizados neste trabalho, efetuando o enquadramento geológico do local onde foram recolhidas as amostras, e a sua respetiva caracterização química e granulométrica. Ainda neste capítulo, são apresentadas as metodologias aplicadas na componente prática deste trabalho, contemplando também todo o plano de ensaios realizados.

No capítulo quatro estão discriminados os resultados obtidos nos ensaios experimentais iniciais de flutuação, que incluem os teores e recuperações de Cu, Zn e As e os gráficos de comparação dos ensaios através da seletividade de Cu/As e Cu/Zn. No final deste capítulo encontra-se também a discussão final dos resultados desta fase do trabalho baseados na comparação entre todos os ensaios e o estudo dos valores de pH e Eh resultantes dos mesmos.

Devido à falta de sucesso na realização dos ensaios iniciais, foram realizados novos ensaios mas desta vez tendo como objetivo o estudo dos valores de Eh obtidos antes de proceder à flutuação e a realização de dois ensaios com ajuste de um valor inicial de Eh, contemplados no capítulo cinco. No capítulo seis estão descritas as conclusões deste trabalho incluindo os objetivos realizados, as dificuldades sentidas durante a realização deste trabalho, apreciações para possíveis trabalhos futuros e uma apreciação final.

2 ESTADO DE ARTE

2.1 Reprocessamento de estéreis

2.1.1 Objetivo e importância

Atualmente, o reprocessamento de rejeitados é um processo muito importante e que tem atraído imensa atenção pois a maioria das antigas barragens de rejeitados, têm altos teores de metais pesados que representam bastantes riscos potenciais ao meio ambiente, podendo também ser uma fonte alternativa de algumas matérias-primas de interesse (Figueiredo et al. 2018).

Os resíduos provenientes de explorações minerais são atualmente encarados como matérias-primas potencialmente exploráveis e económicas, pois podem possuir metais úteis importantes. Possivelmente o interesse pelos estéreis deve-se ao facto dos recursos minerais se esgotarem nos países mais desenvolvidos e também pelo avanço da tecnologia que permite o beneficiamento dos minérios mesmo em jazigos mais pobres. O reprocessamento de metais e o reprocessamento dos estéreis podem influenciar positivamente a disponibilidade dos metais e consequentemente estabilizar os seus preços no mercado mundial (Lutandula and Maloba 2013).

Os rejeitados provenientes de explorações metálicas, como por exemplo, devido ao elevado teor de sulfuretos, podem levar ao mais indesejado, que é a contaminação causada por estes materiais através do ar ou da água para outras regiões envolventes. Outra situação de carácter importante é a existência de sulfuretos expostos às condições atmosféricas podendo sofrer meteoração gerando Drenagem Ácida de Minas (AMD), que se resume à formação consecutiva de efluentes de pH baixo com presença de vários metais tóxicos (Kagambega et al. 2014). A proveniência dos rejeitados pode ser um problema no seu reprocessamento, pois como maior parte destes estéreis provêm do tratamento de minérios, possui inúmeros reagentes que ao serem expostos ao ar livre, experimentando chuvas e incidências solares, mudam e transformam as características do material primeiramente armazenado (Figueiredo et al. 2018). Como resultado, as áreas circundantes serão afetadas pelas partículas transportadas pelo ar e pela contaminação de água, solos, vegetação e vida selvagem e consequentemente a saúde humana também pode ficar em risco (Lutandula and Maloba 2013).

2.1.2 Exemplos

2.1.2.1 Mina de cromite Etibank Üçköprü

A planta de tratamento da cromite pertencente à mina de Etibank Üçköprü opera há quase 100 anos, durante este período os rejeitados resultantes totalizaram cerca de 1 milhão de toneladas, preenchendo uma área de aproximadamente 50000 m^2. Ao analisar os rejeitados o teor médio de Cr_2O_3 é de 12 % e o tamanho do grão é maioritariamente inferior a 1 mm.

No processo de concentração de cromite os métodos hidrogravíticos têm sido geralmente utilizados, com base na diferença entre as massas específicas da cromite e os minerais da ganga, nomeadamente olivina e serpentina. No material grosseiro, a separação realiza-se em meio denso e jigas, já em relação aos calibres finos, de menos de 1 mm, são utilizados normalmente os métodos: mesa vibratória, separador magnético e a flutuação. Grãos de cromite com calibre abaixo de 0,1 mm foram beneficiados por separação magnética por via húmida de alta intensidade e por flutuação.

Neste estudo, o objetivo era obter um concentrado de cromite a partir dos estéreis da exploração da mesma, realizando testes em laboratórios e em escala piloto. O equipamento utilizado foi um separador multi-gravítico, mesa vibratória, separador magnético de Jones por via húmida, uma unidade de flutuação tipo jato livre e uma de coluna (Gallios and Matis 1998).

Os resultados deste trabalho foram os seguintes:

- Flutuação em coluna: Este teste realizou-se sob condições ótimas, onde o concentrado foi limpo três vezes sem adição de reagentes. Após o teste, um concentrado foi conseguido com um teor de 48,73 % de Cr_2O_3 e uma recuperação de 71,6 % a partir de alimentação com calibre inferior a 0,1 mm;
- Flutuação com jato livre: A maioria dos parâmetros era similar ao teste anterior exceto o tempo de flutuação que correspondia a apenas 1 minuto. Após três ensaios obteve-se um concentrado com teor de 43,26 % de Cr_2O_3 e uma recuperação de 73,2 % a partir de uma alimentação de 20,05 % de Cr_2O_3;
- Separador multi-gravítico: Os resultados obtidos indicam que um concentrado de alto teor, aproximadamente 50 % de Cr_2O_3, poderia ser obtido com uma baixa recuperação, cerca de 30-35 %.
- Separador magnético de Jones: Neste teste obteve-se um teor inferior ao anterior de Cr_2O_3 com uma recuperação de 75 % (Gallios and Matis 1998).

As conclusões são então as seguintes:

- É possível obter um concentrado de interesse económico de cromite a partir dos processos de flutuação em coluna e de jato livre. No entanto, seria mais proveitoso utilizar a flutuação de jato livre para obtenção de um melhor concentrado e a flutuação de coluna para limpeza do circuito de forma a obter um concentrado com teor superior a 47 %;
- Entre o separador multi-gravítico e o separador magnético de Jones o segundo obteve uma recuperação muito mais elevada, no entanto, a seletividade não foi muito satisfatória;
- Se uma planta de tratamento for construída para tratar 36000 toneladas de estéreis por ano, 7000 toneladas de concentrado podem ser obtidas com um teor superior a 45 % de Cr_2O_3 e com o reprocessamento destes rejeitados também se criaria um ambiente muito mais atrativo (Gallios and Matis 1998).

2.1.2.2 Minas de Kambove, República Democrático do Congo

Construída entre 1963 e 1964, a planta de processamento do Kambove foi projetada para tratar mensalmente 125000 toneladas de minérios de cobre e cobalto dos jazigos de Kamfundwa e o sul e centro de Kamoya e Kamwale.

De acordo com o código de exploração mineira, publicado em 2002, na República do Congo, os resíduos provenientes deste tipo de exploração e do tratamento de minérios pertencem a uma categoria especial de recursos minerais considerando os seus teores em metais de interesse economicamente recuperáveis, como o cobre, cobalto e zinco. Este trabalho visou a recuperação de cobre e cobalto a partir dos rejeitados provenientes da planta de tratamento de Kambove, através do processo de flutuação (Lutandula and Maloba 2013).

Os minerais oxidados existentes nos minérios processados em Kambove são hidrofílicos e não flutuam de forma ótima usando coletores como xantatos, tradicionalmente utilizados em sulfuretos. O circuito de flutuação utilizando amilxantato de potássio como coletor primário, permitia produzir um concentrado de 10 a 14 % de cobre. O minério moído é condicionado com silicato de sódio dentro de um moinho de barras em circuito fechado com hidrociclones, onde o overflow é transportado para a divisão de separação do talco e, posteriormente para o circuito primário de flutuação (Lutandula and Maloba 2013).

Os minerais de interesse retidos nos rejeitados são recuperados, como um concentrado de cobre de baixo teor, através do processo de flutuação realizada em laboratório (14 min) usando uma célula Denver D-12 a 1350 rpm. As dosagens individuais dos reagentes variaram entre 0,6 e 0,7 kg/t para NaSH-36 %, 6 a 7 kg/t para o coletor primário KAX-10 %. Durante o reprocessamento dos rejeitados utilizou-se uma mistura composta por gasóleo (90 %) e óleo (10 %) como coletor secundário. O minério foi condicionado com 0,25 kg/t de silicato de sódio (30 %) e 0,05 kg/t de carbonato de sódio (30 %) que foram introduzidos na polpa respetivamente como depressor de lamas e modificador de pH. Os rejeitados foram flutuados usando reagentes industrialmente classificados como na concentração dos minérios de cobre obtidos na planta de tratamento do Kambove (Lutandula and Maloba 2013).

Os resultados obtidos neste trabalho foram os representados na figura 4.

Concentrates grades and recoveries in copper and in cobalt versus the reagents dosage.

	KAX/NaSH = 0.60/6.0					KAX/NaSH = 0.65/6.5					KAX/NaSH = 0.70/7.0				
		Copper (%)		Cobalt (%)			Copper (%)		Cobalt (%)			Copper (%)		Cobalt (%)	
	W	*G*	*R*	*G*	*R*	*W*	*G*	*R*	*G*	*R*	*W*	*G*	*R*	*G*	*R*
Tlc	45.5	1.8	4.8	0.6	4.1	51.7	1.2	3.7	0.6	4.8	42.1	1.2	2.9	0.4	2.8
C_1	42.1	3.2	7.9	1.6	11.1	41.7	4.4	10.8	3.6	24.3	22.9	1.2	2.6	0.5	1.9
C_2	41.4	2.7	6.5	1.5	10.2	26.2	5.2	8.1	4.3	18.5	22.3	13.5	17.6	8.3	30.4
C_3	120.0	4.1	29.3	3.0	59.3	16.3	5.0	4.8	4.1	10.9	9.1	4.9	2.7	4.0	5.9
C_4	25.1	0.8	1.1	0.7	2.8	14.7	3.3	2.4	2.7	6.5	22.3	2.3	3.0	3.8	13.9
RC	229.0	3.3	44 .8	2.2	83.3	98.9	4.6	26.7	3.7	60.1	76.6	5.5	24.9	4.2	52.1

W, weight in grams; *G*, grade of copper (cobalt) in the concentrate, *R*, recovery of copper (cobalt); Tlc, Talc; RC, roughing concentrate.

Figura 4 - Resultados da flutuação com alteração da dosagem dos reagentes(Lutandula and Maloba 2013)

Os resultados obtidos revelam que a recuperação de cobre e cobalto depende da dosagem dos reagentes. É importante destacar que a maior recuperação dos metais de interesse (45 % Cu e 83 % Co) foi obtida no consumo de 0,6 kg/t KAX e 6 kg/t NaSH (Lutandula and Maloba 2013).

As conclusões deste trabalho foram as seguintes:

- Com base nos resultados obtidos, o reprocessamento de rejeitados pode ser alcançado com sucesso através da flutuação;
- Permite a identificação de novas oportunidades de recuperação dos subprodutos de interesse económico provenientes da flutuação;
- Os rejeitados provenientes do Kambove podem ser reutilizados como matérias-primas de baixo custo, considerando os teores em cobre e cobalto;
- O reprocessamento através da flutuação pode contribuir para a conservação de recursos, minimização de resíduos e consequentemente a redução de processos prejudiciais ao meio ambiente onde funciona a planta de tratamento;
- No entanto, o excesso de consumo de reagentes deve ser uma preocupação no ponto de vista técnico e económico;
- Os rejeitados secundários podem ser incorporados em materiais de construção como pastas de cimento, quanto às águas geradas pela flutuação, podem ser recuperadas e retornadas ao processo de moagem do Kambove (Lutandula and Maloba 2013).

2.1.3 O caso específico do Cabeço do Pião

Durante mais de 70 anos a barragem do Cabeço do Pião recebeu resíduos da mina da Panasqueira, dos quais o material grosseiro e as lamas. Os materiais consistem predominantemente de xistos e quartzo, com uma menor percentagem de pirite e arsenopirite (Wheeler 2016). Estima-se que mais de 8 milhões de toneladas de material foram depositados nas escombreiras desta mina. Estes resíduos possuem altas concentrações de metais, entre eles, Cu, Zn, W e principalmente As (Figueiredo et al. 2018).

Esta antiga barragem foi construída nas margens do Rio Zêzere e apresenta riscos potenciais para a área circundante e os cursos de água. O tamanho do grão principalmente de calibre fino destes materiais cria superfícies altamente disponíveis para reações químicas e geração de AMD (Figueiredo et al. 2018).

A definição das tecnologias de reprocessamento, que podem ser aplicadas a este tipo de material, baseia-se nas características físicas, químicas e mineralógicas que permitem distinguir entre minerais principais e secundários ou de baixo interesse. Como os materiais presentes nesta barragem são provenientes da planta de tratamento de minérios, principalmente do processo de recuperação do tungsténio, nomeadamente constituem o overflow dos ciclones e são os deprimidos da flutuação da calcopirite, onde ocorre a adição de diversos reagentes é esperada a predominância de minerais de baixo interesse (Wheeler 2016). Considerando a composição variável do material reprocessá-los utilizando técnicas físicas e hidrometalúrgicas tende a ser uma alternativa promissora (Figueiredo et al. 2018). O

elevado teor em sulfuretos pode constituir uma barreira para o sucesso dos processos hidrometalúrgicos, criando assim condições favoráveis à aplicação de flutuação por espumas, como processo principal de concentração – produzindo concentrados de Cu, Zn e As, ou como processo secundário - promovendo a remoção dos sulfuretos, gerando um rejeitado que pode ser mais tarde tratado por via hidrometalúrgica para a produção de concentrados de tungsténio. Como foi referido anteriormente, o objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade da flutuação por espumas para o reprocessamento dos estéreis, desse modo, o próximo subcapítulo será dedicado à revisão dos conceitos mais relevantes da tecnologia da flutuação.

2.2 Flutuação como técnica de separação de minerais

2.2.1 Introdução à flutuação

A flutuação é um processo de separação mineral que ocorre numa polpa (Metso, n.d.). Este processo baseia-se num conjunto de técnicas que permitem a concentração do minério, separando as partículas dos minerais úteis das partículas não úteis, ou seja, gangas. No caso da flutuação seletiva ocorre a separação de várias espécies de minerais úteis (Sousa 2014).

As superfícies dos minerais selecionados são hidrofóbicas, isto é, repelentes à água devido à adição de reagentes que podem melhorar a eficácia do processo de flutuação. Estas partículas ligam-se a bolhas de ar introduzidas na polpa e são então transportadas para um colchão de espumas, existente acima da polpa sendo então separadas das partículas opostas, as hidrofílicas (Metso, n.d.).

Para além dos reagentes utilizados para otimizar a eficiência da flutuação, esta depende também de dois parâmetros bastante importantes:

- O tempo de retenção necessário para que a separação ocorra determina o volume e o número de células necessárias para tratar uma amostra.
- A agitação e a aeração que levam a condições ideais para realização da flutuação determinam o tipo de mecanismo e a energia necessária ao processo (Metso, n.d.).

Este processo pode ser igualmente aplicado a minérios de baixo ou alto teor e a minérios que necessitem de moagem fina para obter libertação. A flutuação é um processo relativamente seletivo, portanto é necessário realizar uma correta separação e concentração dos minerais nos minérios complexos, como é o caso de minérios de sulfuretos de cobre, chumbo e zinco (“Flotation and Other Surface Separations,” n.d.).

Os principais processos de flutuação utilizados no tratamento de minérios são descritos na tabela 1.

Processos	Descrição
Flutuação por Espumas	Os minerais hidrofóbicos imersos no meio aquoso são colhidos por bolhas de ar e transportados até à superfície, sendo assim removidos no colchão de espumas.
Flutuação em Película	Processo que utiliza a interface líquido/gasoso, os minerais são então evacuados lentamente na superfície da água, distinguindo as partículas hidrofílicas, que ao molharem-se afundam, das partículas hidrofóbicas que permanecem na superfície e são removidas por transbordamento.
Flutuação em Óleo	As partículas minerais são agitadas numa suspensão água/óleo e após o repouso deste sistema, as partículas hidrofílicas afundam e as hidrofóbicas concentram-se na interface água/óleo.
Flutuação por Carreamento	Processo utilizado para recuperar partículas muito finas, utilizando material de calibre grosseiro hidrofobizado, sendo assim as partículas finas hidrofóbicas juntam-se às grosseiras que são transportadas pelas bolhas de ar.
Eletroflutuação	Processo onde as bolhas de gás são formadas pela decomposição eletroquímica da água.
Flutuação em floco	Processo usado para recuperar partículas finas através da agregação seletiva das mesmas, após esta agregação os flocos de partículas são flutuados do modo já conhecido.

Tabela 1- Principais processos de flutuação (Benvindo da Luz, Alves Sampaio, and Alves França 2010)

A flutuação baseia-se nas diferenças entre a molhabilidade das diferentes partículas, algumas delas têm um caráter hidrofóbico, repelindo a água da sua superfície, outras comportam-se de forma hidrofílica, apresentando facilidade em serem molhadas pela água. Uma partícula ser hidrofóbica pode ser explicado como uma propriedade que se resume às espécies que têm maior afinidade pela fase gasosa do que pela fase líquida. As superfícies das partículas podem possuir estes dois tipos de propriedade simplificando a separação seletiva no processo de flutuação (Wills 1992).

A polaridade é importante e reflete-se na existência de afinidade entre substâncias polares ou apolares, não havendo normalmente afinidade entre uma substância polar e outra apolar. Atualmente é mais simples caracterizar uma partícula hidrofóbica como aquela que possui a

superfície essencialmente não polar, possuindo maior afinidade com o ar do que com água (Neto 2012).

Em geral, a passagem de um fluxo de ar na flutuação não é suficiente para transportar as partículas hidrofóbicas, por esse motivo é necessária a criação de uma espuma estável, através da ação de reagentes, mais conhecidos como espumantes. Estes espumantes diminuem a tensão superficial na interface líquido/ar e possuem ainda uma importante função de atuar na cinética da interação entre a partícula e a bolha, conseguindo assim que o afinamento e a quebra do filme líquido ocorram dentro do tempo de colisão. A elevada utilização destes produtos na indústria deve-se ao facto de que os minerais que são naturalmente hidrofílicos se poderem tornar rapidamente no oposto, hidrofóbicos, através da adsorção e concentração na sua superfície de reagentes conhecidos como coletores (Neto 2012).

Uma interface define-se como a transição de propriedades entre duas fases de forma gradual ao longo de uma região espacial, apresentando uma das suas dimensões extraordinariamente reduzida e espessuras da ordem de nanómetros. Sabendo que os três estados da matéria são: sólido, líquido e gasoso, é possível identificar cinco tipos de interfaces: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gasoso, líquido/líquido, e líquido/gasoso. Os principais tipos de ligações químicas ocorrem através da região interfacial, um átomo ou ião presente na superfície mineral pode "reagir" com espécies em solução, no entanto, estes átomos não têm tanta liberdade como as espécies em solução pois apresentam um compromisso químico com a estrutura do sólido (Neto 2012).

No processo de flutuação alguns dos reagentes utilizados são imiscíveis em água, caracterizando assim a interface líquido/líquido, de modo a facilitar o acesso destes regantes às interfaces sólido/líquido e líquido/gás é necessário a sua emulsão, que se define por uma mistura entre dois líquidos imiscíveis, em que um deles se encontra na forma de finos glóbulos no seio do outro líquido. Uma ligação secundária, com um papel bastante importante na flutuação é a ligação ou ponte de hidrogénio, pois o hidrogénio ao ionizar-se fica necessitado de nuvem eletrónica, agindo como o lado positivo de dipolos em que o limite negativo é ocupado por elementos eletronegativos como o flúor e o oxigénio, causando polimerização. Já as ligações Van-der-Waals, criadas pela natureza polar de um átomo com todas as suas camadas eletrónicas ocupadas, individualmente são consideradas de baixa energia mas regularmente pronunciam-se de forma aditiva(Neto 2012).

Todo o conhecimento obtido acerca de fenómenos interfaciais baseia-se em modelos empíricos e em medidas experimentais de três grandezas: adsorção, tensão superficial e potencial zeta. A adsorção química limita-se a monocamadas, devido ao seu mecanismo envolver transferência ou partilha de eletrões. Outra grandeza interfacial mensurável, que em sistemas de flutuação manifesta-se na interface líquido/gasoso é a tensão superficial, esta pode ser considerada como a resistência à formação de uma ligação química. A terceira grandeza interfacial é uma propriedade elétrica, designada por potencial zeta, este tipo de propriedade das interfaces é estudada através do modelo da dupla camada elétrica.

Considera-se que a carga elétrica dos sólidos suspensos numa polpa atrai uma atmosfera de iões, sendo parte dessa atmosfera propagada (Neto 2012).

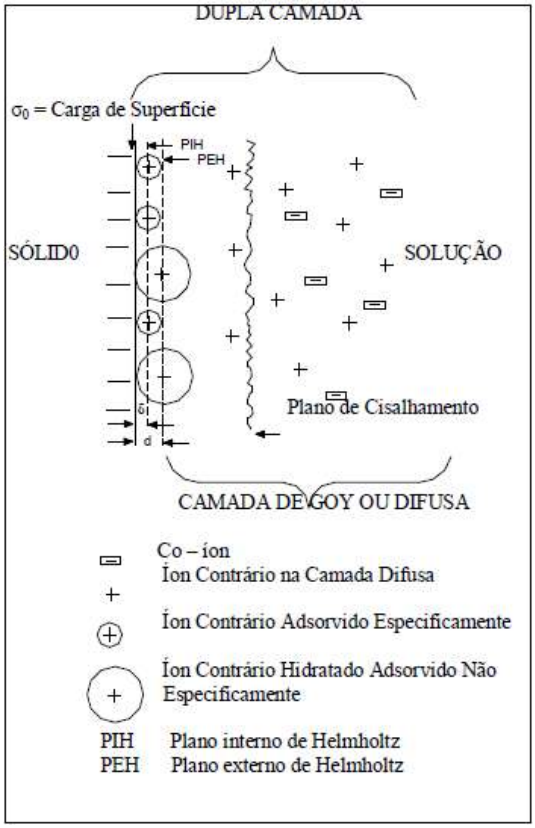


Figura 5 - Estrutura de dupla camada elétrica (Neto 2012)

Como se pode observar na figura 5 os círculos menores representam iões não hidratados, capazes de se adsorverem especificamente, com círculos maiores representam-se os iões hidratados que se limitam a adsorver-se por mecanismos eletrostáticos. O deslocamento diferencial das partes da dupla camada elétrica leva à existência de um potencial eletrocinético medido através dos quatro fenómenos eletrocinéticos:

a) Eletroforese;
b) Eletrosmose;
c) Potencial de escoamento;
d) Potencial de sedimentação (Neto 2012).

2.2.2 Flutuação por espumas

O processo de flutuação por espumas abrange a agregação de bolhas de ar e partículas minerais num meio aquoso com uma consequente subida do agregado à superfície e uma translação para uma fase de espuma, isto ocorre quando uma superfície sólida demonstra pouca afinidade com a água e uma bolha de ar une-se à superfície. Esta bolha de ar pode não deslocar a fase aquosa e o ângulo de contacto é zero, pelo contrário se este ângulo for 180º houve um completo deslocamento da água (Fuerstenau, Miller, and Kuhn 1985). A existência

do colchão de espumas desempenha um papel fundamental na obtenção de concentrados de teores elevados (Sousa 2014).

Este processo baseia-se na presença de uma propriedade diferencial que se designa por flutuabilidade, esta propriedade permite que haja uma distinção entre um grão mineral útil e os restantes (Machado Leite 1989). A flutuação por espumas permite fazer uma seleção dos grãos com maior teor, separando os restantes, e isto ocorre devido a propriedades físicas e químicas dos minerais valiosos e não valiosos para assim obter os maiores teores de concentrado do mineral mais valioso e por isso com mais interesse económico. No entanto, há uma gama de calibres que este processo está indicado a operar, entre 5 µm e 300 µm, e esta gama é esclarecida pois os calibres superiores tornam a ascensão do material difícil e os inferiores reduzem a probabilidade e colisão entre o mineral em separação e as bolhas (Sousa 2014).

A flutuação por espumas é também dependente de vários fenómenos físico-químicos, os fatores químicos abrangem as tensões das interfaces gasoso/líquido, gasoso/sólido e sólido/líquido, processos para fixação de bolhas e interações químicas em solução e na interface sólido/líquido. Já os fatores físicos, que afetam este tipo de flutuação, incluem o tamanho e a forma dos sólidos, o tamanho das bolhas de ar e a hidrodinâmica do sistema, no entanto conclui-se que os fatores químicos são os mais importantes neste processo, devido a controlarem a adsorção e, logo, a separação seletiva de um mineral do outro (Fuerstenau, Miller, and Kuhn 1985).

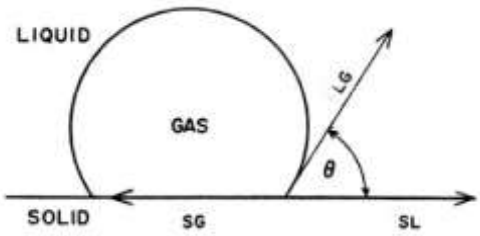


Figura 6- Esquema representativo do contacto de equilíbrio entre uma bolha de ar e um sólido imerso num líquido (Fuerstenau, Miller, and Kuhn 1985)

É fundamental prestar atenção ao facto de que na flutuação as partículas não valiosas também podem flutuar, existindo assim a necessidade de utilizar depressores. Existem dois processos essenciais à ocorrência da flutuação por espumas:

- Processo físico-químico de separação de sólidos sob calibres finos porque, como falado anteriormente, os calibres grosseiros levitam dificilmente pelas bolhas de ar produzidas;
- Processo de adesão seletiva da superfície das partículas, de acordo com o teor superficial numa espécie mineral hidrófoba às bolhas produzidas. É normalmente auxiliado através da inserção de modificadores, que possibilitam promover ou inibir a adesão (Sousa 2014).

Como é possível concluir, a flutuação por espumas é o processo mais utilizado na indústria, para concentração dos minerais, e por esse motivo apresenta alguns termos técnicos próprios. Na tabela 3 descreve-se alguns processos mais utilizados neste tipo de flutuação:

Processos	Descrição
Flutuação Direta	Os minerais valiosos são flutuados e separados por espumas, os não valiosos seguem o fluxo da polpa.
Flutuação Inversa	Os minerais não valiosos flutuam e os restantes permanecem na polpa.
Flutuação Coletiva	Um grupo de minerais com as mesmas características é flutuado em conjunto.
Flutuação Seletiva	Uma única espécie mineral é flutuada.
Flutuação Instantânea	A flutuação é realizada em curtos espaços de tempo, logo após o processo de moagem.

Tabela 2 - Processos mais utilizados na flutuação por espumas (Benvindo da Luz, Alves Sampaio, and Alves França 2010)

Os reagentes da flutuação são compostos orgânicos e inorgânicos com a função de controlar as características das interfaces envolvidas neste processo. Estes reagentes são classificados como coletores, espumantes e modificadores. As suas características são descritas na tabela 3 (Neto 2012).

Coletores	Espumantes	Modificadores
• Atuam na interface solido/líquido, passando a superfície mineral de hidrofílico para hidrofóbico; • Compatibilidade do preço e os custos de operação; • Raramente a sua composição química aproxima-se 100% da substância ativa; • Tiocompostos são coletores empregados na flutuação de sulfuretos;	• Os espumantes provêm dos compostos ionizáveis. • A forma iónica destes compostos atua como coletor e a molecula como espumante; • Obtém-se a diminuição da tensão interfacial na interface ar/solução, quando presentes em solução diluída; • Os espumantes são compostos não iónicos,	• Os modificadores têm como função: • Modulação de pH, • Modulação do Eh, • Controlo do estado de agregação da polpa através da adição de coagulantes e floculantes, • Ativação através da adição de reagentes capaz de tornar mais eficaz e/ou seletiva a ação dos coletores,

• Tiocompostos são comercializados sob a forma de sais de sódio ou potássio; • Coletores utilizados na flutuação de não sulfuretos são designados compostos ionizáveis.	pertencentes à classe dos álcoois ou dos éteres; • Entre os álcoois o mais empregado como espumante é o MIBC (metil isobutil carbinol); • Na flutuação de sulfuretos são empregados álcoois aromáticos como cresóis e xilenóis.	• Depressão através da adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor.

Tabela 3 - Características dos reagentes utilizados na flutuação

O sucesso de uma flutuação depende da composição dos minerais que são orientados para este processo de separação ou para a depressão, mesmo que se comercialize o melhor reagente possível para um determinado mineral, pode falhar se, sob determinadas condições da polpa, o valor das superfícies minerais não for o ideal para a adsorção de um reagente ou se as superfícies da ganga favorecerem a adsorção do mesmo. A principal desvantagem dos reagentes é que maioria dos coletores usados em flutuação não possui eletrões desemparelhados, o que exige a introdução de sondas de spin que não interagem com o mineral nem afetam a interação da molécula utilizada. Uma compreensão detalhada da composição das espécies minerais e o mecanismo das interações entre reagentes e superfícies minerais é de grande importância na seleção dos melhores reagentes e na otimização dos processos de separação mineral, como a flutuação (Cytec, n.d.).

Os testes de flutuação são realizados em equipamentos conhecidos como célula de flutuação (Figura 7), que são constituídas por um sistema dotado de agitação e aeração, utilizando um recipiente designado cuba, que geralmente é de vidro, alumínio ou acrílico com formatos e volumes variados (Sampaio and Baltar 2007).

As células de flutuação possuem um fluxo de entrada, que é uma polpa constituída por uma mistura entre um meio aquoso, os minerais e a ganga, e dois fluxos de saída constituídos pela espuma e pelos rejeitados. As células possuem também um sistema empregado para realização da agitação da polpa, que é constituído por um motor que aciona, devido a correias, um tubo vertical oco que termina com um impulsor ou hélice. Estes equipamentos são projetados para que criem um regime turbulento na parte inferior, que é responsável pelos choques que ocorrem entre as bolhas e as partículas, no entanto na parte superior da célula experimenta-se um regime laminar para que não se perturbe a integridade das bolhas. Uma agitação baixa da polpa pode provocar sedimentação das partículas e uma agitação elevada provoca a deformação das bolhas antes de atingir a superfície da célula, pelo que se deve estudar e procurar uma agitação ideal de modo a que não se reduza a eficiência do processo de flutuação (Sousa 2014).

O sistema de aeração da célula é obtido pela introdução de um fluxo de ar na parte superior do sistema, este fluxo passa pelo interior do tubo vertical saindo em aberturas próximas de um dispersor, a sua função é promover a formação de bolhas de ar pequenas. Existem duas formas de promover a aeração: ar comprimido ou pressão negativa gerada na parte inferior do impulsor, o mais utilizado é o ar comprimido pois torna-se possível controlar a quantidade de ar injetado na célula. Este sistema é importante pois tem como função o abastecimento de bolhas na polpa, bolhas estas que são responsáveis pelo transporte das partículas hidrofóbicas, quanto maior for a superfície específica das bolhas maior a probabilidade de contacto com as partículas e previsivelmente uma maior eficácia no processo de flutuação (Sampaio and Baltar 2007).

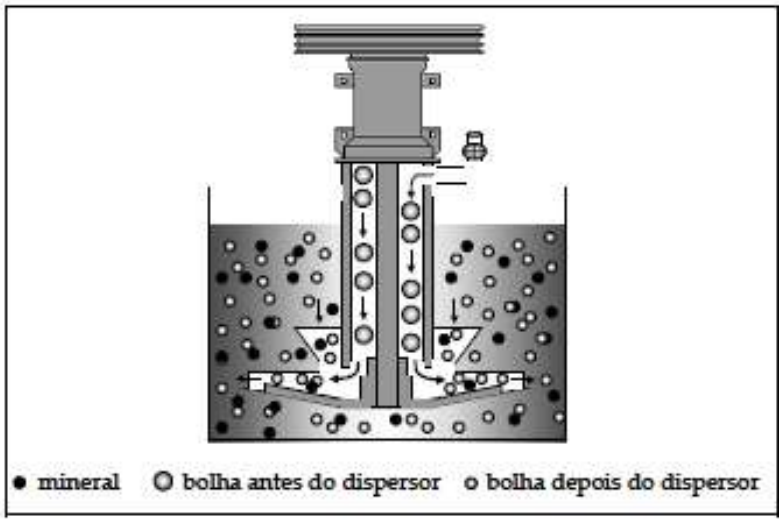


Figura 7 - Esquema representativo de uma célula de flutuação(Sampaio and Baltar 2007)

A separação de minerais de maneira individual através de minérios complexos por flutuação diferencial é um dos maiores desafios do tratamento de minérios. Em diversos casos, não foi possível uma separação perfeita, sendo necessário um estudo pormenorizado deste tipo de flutuação (Kok and Eng 1972).

No caso dos sulfuretos, as suas características são tão semelhantes que a sua separação não pode ser obtida sem o uso de depressores, mas cada minério é diferente, portanto não existe uma receita de depressores certa para todos os casos. Estruturas geométricas, como intercrescimentos ou inclusões, podem dificultar a separação na moagem, do minério total ou de produtos intermédios, para obter a libertação total ideal (Kok and Eng 1972).

Normalmente os minerais flutuam na sequência de resposta aos coletores sulfídricos solúveis, isto é, calcopirite, esfalerite e pirite, no entanto podem haver exceções dependendo do minério em estudo.

2.3 O problema da ativação dos sulfuretos

2.3.1 Estratégias – conceito geral

É difícil e problemático lidar com a flutuação diferencial, pois certos minerais não flutuam bem com o uso de apenas um coletor, mas requerem uma ativação prévia. A maioria dos minérios de cobre é extraída de jazigos do tipo porfiríticos, no entanto a escolha dos reagentes para a flutuação destes minérios deriva mais do tipo e quantidade dos minerais existentes, do que da origem do minério (Cytec, n.d.).

A pirite pode flutuar devido à hidrofobicidade natural ou hidrofobicidade induzida pelo coletor, normalmente a ação dos depressores da pirite é libertar o coletor ou ativador da superfície desta, desativar os iões ativadores e impedir a adsorção do coletor na pirite ou converter a superfície da mesma hidrofílica (Mu, Peng, and Lauten 2016). Na flutuação diferencial de sulfuretos, o extravio de pirite nos concentrados diminui o teor destes e reduz o valor económico do produto final, portanto é necessário libertar a pirite dos minerais valiosos num estágio inicial do processamento de minérios (Wang and Eric Forssberg 1991).

Xantato (ROCSS) é o coletor geralmente utilizado na flutuação de minerais de sulfuretos com base de metal (Wang and Eric Forssberg 1991), a adsorção de coletores de xantato em superfícies minerais de sulfuretos tem sido considerada como um processo eletroquímico que envolve transferências de carga na absorção química dos iões de xantato e/ou formação de xantato de metal (Miller et al. 2002). Teorias tradicionais consideram que o dixantogénio ($C_6H_{10}O_2S_4$) é a espécie geralmente responsável pela hidrofobicidade da pirite. A formação do xantato férrico também pode contribuir para a flutuação da pirite (Mu, Peng, and Lauten 2016).

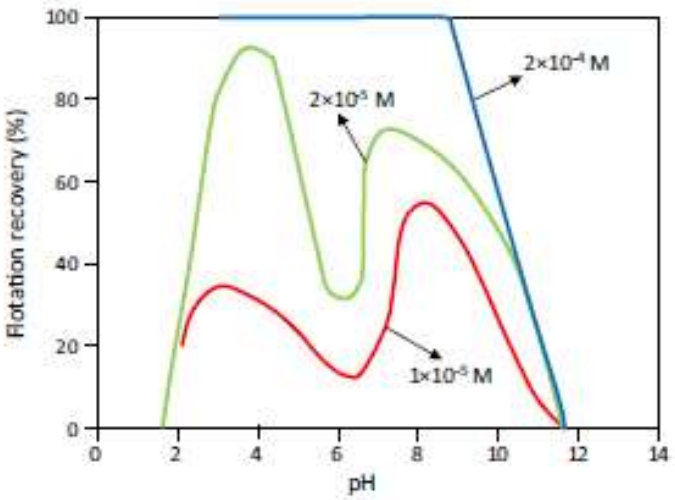


Figura 8 - Recuperação da pirite através da flutuação como uma função de pH com adição de vários etilxantatos
(Mu, Peng, and Lauten 2016)

Em soluções alcalinas a separação da pirite de outros sulfuretos de metais básicos, como Pb, Cu e Zn, é difícil devido à ativação desta por espécies metálicas como Cu^{2+} e Pb^{2+}, que se dissolvem a partir de minerais de sulfuretos complexos devido a interações galvânicas. A

ativação da pirite pelo Pb^{2+} segue um mecanismo diferente, que não envolve processos eletroquímicos, ocorre através da precipitação de complexos de chumbo, como hidróxidos ou carbonatos. A formação destas espécies depende inteiramente do valor do pH (Mu, Peng, and Lauten 2016).

Os minerais de sulfureto de zinco excecionalmente flutuam de modo ótimo sem pré-ativação através do sulfato de cobre, a adsorção do ião cobre irá ocorrer nas superfícies minerais de zinco que se irão comportar como os respetivos minerais de cobre. Os minerais de zinco normalmente sucedem à presença de pirite, logo para obter o teor de concentrado mais alto de forma mais económica, é necessário utilizar:

- Um coletor seletivo ou uma combinação destes;
- A dosagem mais adequada de sulfato de cobre;
- A dosagem mais apropriada de coletor;
- O nível de pH entre 8,5 e 12,0;
- Introduzir pela ordem correta a cal e o sulfato de cobre (Cytec, n.d.).

A ativação da pirite pode ocorrer durante o condicionamento com o sulfato de cobre, mas é simples superá-la através da adição de cal que a deprime. É regularmente utilizado um promotor AERO ou AEROFLOAT como principais coletores, podendo adicionar também xantato como auxiliar, este conjunto leva a uma recuperação máxima com a seletividade desejada (Cytec, n.d.).

A maioria dos minerais apresenta uma faixa perfeita de pH para um coletor, alguns minerais podem flutuar no seu pH natural, no entanto na maioria dos casos o pH tem de ser regulado para assim levar à máxima recuperação e seletividade. Para circuitos alcalinos os reagentes mais utilizados são a cal e o carbonato de cálcio, já para circuitos ácidos o mais empregue é o ácido sulfúrico. Geralmente estes três reguladores de pH são os mais económicos, mas quando as separações envolvidas têm um caráter mais difícil devem-se usar outros, mais competentes de forma a tornar todo o processo mais eficaz e económico (Cytec, n.d.).

2.3.2 Influência do pH

A pirite, sem ativação, apresenta pouca flutuabilidade sob condições alcalinas, portanto o uso de álcalis (NaOH, Na_2CO_3 e cal) para regular o pH da solução é um dos métodos mais utilizados na flutuação de sulfuretos. A Cal (CaO) é mais infalível para rejeitar a pirite no processo de flutuação do que NaOH em níveis mais reduzidos de pH (pH <11). A dissolução da cal na água produz dois importantes componentes, Ca^{2+} e OH^-. $Ca(OH)^+$ tem uma elevada conexão com a superfície da pirite, maior que o OH^- e por esse motivo absorve facilmente por atração eletrostática, pois a superfície da mesma encontra-se carregada negativamente em condições de pH elevado(Li et al. 2012) . A enorme seletividade da calcopirite sobre a pirite, ajustando o pH, foi devida à redução da taxa de flutuação e recuperação do cobre, este facto é explicado porque com o aumento do pH os hidróxidos de cobre ou ferro podem precipitar na superfície da calcopirite impossibilitando a adsorção do coletor (Mu, Peng, and Lauten 2016).

2.3.3 Influência do Eh

O desenvolvimento dos estudos eletroquímicos e de química-física possibilitou a compreensão acerca dos fenómenos de oxidação-redução das partículas que têm um papel fundamental no processo de flutuação, permitindo assim provar que a flutuação não é só dependente do pH mas sim do controlo produzido no meio que o mesmo realiza com o Eh. Durante um ensaio de flutuação onde existe a entrada de ar para a formação de bolhas ou o uso de reagentes ocorre continuamente a alteração das condições de oxidação-redução do meio. Com o aumento de estudos, demonstrou-se que as melhores condições de seletividade para a recuperação de Cu, obtém-se quando, através do controlo da mistura ar-azoto, se consegue impedir a subida do Eh e assim manter as condições químicas da polpa dentro do equilíbrio da calcopirite e sem atingir o campo da galena e da blenda (Magalhães Futuro da Silva 1999).

Quando um sulfureto é colocado em água, ou à superfície em contacto com a atmosfera, reage até atingir um ponto de equilíbrio. Esta reação ocorre porque os sulfuretos são instáveis em meios oxidantes, uma vez que o ambiente onde se formam é redutor, por esta razão sempre que um sulfureto é exposto ao ar, devido a processos de erosão, durante a exploração, moagem ou condicionamento numa célula de flutuação que contenha oxigénio dissolvido, é normal que ocorra a oxidação da sua superfície, de modo a atingir um novo estado de equilíbrio. Por estes motivos, o comportamento eletroquímico dos minerais sulfuretados é determinante na flutuação de espumas que envolve a adição de reagentes e injeção de ar, pois estes poderão modificar a sua superfície, podendo conferir-lhe hidrofobicidade ou impedindo-as de flutuar (Magalhães Futuro da Silva 1999).

Ocorrem dois fenómenos devido às alterações do valor de Eh através da solubilização de oxigénio do ar injetado:

- Tentativas de impedir o aumento exagerado do valor de Eh são conseguidas através do uso de sulfitos ou uma flutuação em atmosfera neutra de azoto;
- Incapacidade de controlar o pH e variabilidade do comportamento de sulfuretos em minérios complexos está relacionado com as variações do potencial de oxidação.

Na maioria dos casos, as polpas de flutuação são produzidas à saída de moinhos de tambor, onde a oxidação do ferro presente nos agentes fragmentadores, torna o meio bastante redutor, com a injeção de ar nas células ocorre uma subida progressiva do valor de Eh. A diminuição da seletividade também pode ser interpretada como um efeito da subida do valor de Eh à medida que o processo de flutuação ocorre devido à introdução contínua de ar, quando o Eh sobe são experimentados os limites de estabilidade da galena e de seguida da blenda, o que facilita a sua flutuação devido a torná-los termodinamicamente insolúveis (Magalhães Futuro da Silva 1999).

2.3.4 A utilização de depressores

2.3.4.1 Oxidantes

O Eh pode ter uma função importante pois influencia a composição superficial dos minerais sulfídricos por oxidação, este fenómeno pode influenciar positivamente a flutuação de minerais de sulfuretos criando espécies básicas de enxofre e tornando mais simples este processo sem utilização de coletores (Mu, Peng, and Lauten 2016).

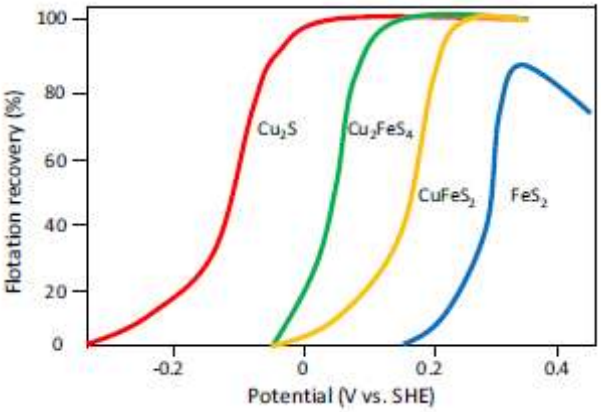


Figura 9 - Recuperação pela flutuação como função de potencial para calcosite, bornite, calcopirite e pirite a pH=9,2 (Mu, Peng, and Lauten 2016)

A interação galvânica, fator eletroquímico, influencia também a separação da pirite de outros minerais valiosos, assim como interações entre minerais durante os processos de moagem e o condicionamento, podendo assim influenciar a flutuabilidade dos minerais associados (Huang, Grano, and Skinner 2006).

A oxidação da calcopirite é acelerada pelos eletrões que fluem desta para a pirite (Figura 10), seguidos pela redução de oxigénio na superfície da pirite, pode-se então concluir que a flutuação da mesma é ampliada enquanto a flutuação da calcopirite é enfraquecida após os dois minerais serem galvanicamente associados (Ekmekçl and Demirel 1997).

Conclui-se que a chegada a um nível ótimo de oxigenação tem dois lados que merecem atenção, o primeiro melhora a recuperação de calcopirite pois a existência de oxigénio facilita a interação entre a superfície da mesma e o coletor, o outro reduz a recuperação de pirite devido à redução do oxigénio na sua superfície. Este cenário leva de novo à criação de espécies hidrofílicas, como hidróxido de cobre e de ferro, que impedem ou reduzem a probabilidade da pirite adsorver o coletor ou iões de cobre (Mu, Peng, and Lauten 2016).

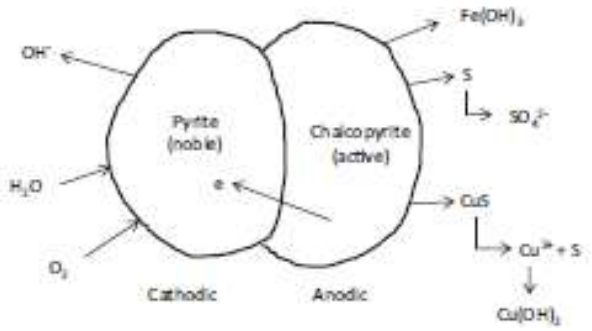


Figura 10 - Esquema de interação galvânica entre a calcopirite e a pirite(Mu, Peng, and Lauten 2016)

2.3.4.2 Cianetos

As espécies de cianetos são geralmente usadas para deprimir minerais de sulfureto de ferro na flutuação. A depressão da pirite através de cianetos pode derivar dos seguintes mecanismos:

- O cianeto deprime a pirite substituindo os iões xantato na superfície desta;
- A adsorção de cianeto pela pirite leva à geração de compostos insolúveis de cianetos de ferro, que precipitam na superfície da mesma tornando-a hidrofílica e impossibilitando a adsorção dos iões xantato;
- A adição de cianeto pode diminuir o potencial misto e inibir a atividade eletroquímica, o que pode interferir na absorção química e oxidação do xantato.

Ainda que o cianeto seja um depressor de pirite competente, tem um elevado grau de toxicidade e o seu uso provoca preocupações ambientais e riscos para a saúde humana, portanto a sua utilização tem vindo a diminuir ao longo do tempo (Mu, Peng, and Lauten 2016).

2.3.4.3 Espécies resultantes da oxidação de sulfuretos

De modo a substituir os cianetos utilizam-se espécies resultantes da oxidação de sulfuretos, como o sulfito (SO_3^{2-}), bissulfito (HSO_3^-), tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) e dióxido de enxofre (SO_2), que se utilizam na flutuação como depressores de pirite em condições de pH neutro ou ligeiramente alcalino. O sulfato de zinco, ao ser testado na separação de calcopirite e pirite, apenas funciona como depressor na presença de iões hidroxilo.

A depressão seletiva da pirite na flutuação da calcopirite é derivada da adsorção seletiva de hidróxido de zinco na pirite devido a interações eletrostáticas entre o hidróxido de zinco – e o férrico em condições de pH ligeiramente alcalino. Por outro lado, a depressão da pirite na flutuação pelo sulfato de zinco é dependente do valor de Eh, pois este não funciona bem a um valor baixo deste parâmetro devido à inexistência de grupos de hidróxidos formados na superfície da pirite para fixação do hidróxido de zinco (He, Skinner, and Fornasiero 2006).

A maioria dos reagentes, acima descritos, funciona através da inibição da adsorção do coletor na superfície da pirite devido a uma das seguintes ações:

I. Utilizar um valor de pH elevado que leve à degradação de dixantogénio;

II. Controlar o valor de Eh, facultando uma condição prejudicial à formação de dixantogénio;
III. Criar uma barreira hidrófila na superfície da pirite, formada por hídricos metálicos – por arejamento ou complexos de cianeto;
IV. Atenuar a ativação de pirite através da remoção de iões ativadores desta;
V. Empregar os coletores apropriados para obter uma melhor seletividade (Mu, Peng, and Lauten 2016).

2.3.4.4 Orgânicos

Os depressores orgânicos de natureza biodegradável e preço relativamente barato estão a atrair grande atenção e possuem o poder de funcionar como depressores alternativos. Os depressores de pirite mais estudados incluem polímeros de polissacarídeos (amido, dextrina, goma de guar, carboximetilcelulose e quitosano), poliacrilamidas (PAM), extratos de madeira (bio polímeros à base de lignossulfato) e dietilenetriamina (DETA) (Bulatovic 1999). Os depressores orgânicos possuem as seguintes características semelhantes nas suas estruturas:

- Uma estrutura de hidrocarboneto ou um segmento que é capaz de adsorver em superfícies minerais hidrofóbicas;
- Na maioria dos casos, um grande número de grupos hidroxilo que são distribuídos ao longo das estruturas poliméricas capazes de ionização ou ligação de hidrogénio;
- Grupos polares fortemente hidratados como SO_3^{2-} e COO^-, que também são frequentemente dispersos pelas moléculas (Pugh 1989).

As funcionalidades hidrofílicas promovem o caráter hidrofílico da superfície, facilitando a depressão do mineral através da possibilidade reduzida de fixação entre partículas e bolhas. As interações entre polímeros e superfícies minerais são delicadas devido às estruturas poliméricas complexas e às superfícies minerais heterogéneas. A depressão mineral induzida por um polímero depende muito das características químicas deste, como a configuração dos grupos funcionais, a densidade da carga e o peso molecular (Mu, Peng, and Lauten 2016).

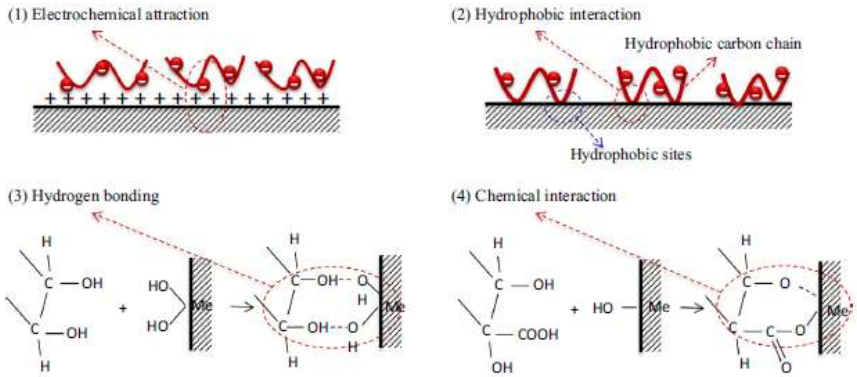


Figura 11 - Possíveis mecanismos de interação de polímeros orgânicos com superfícies minerais: atração eletroquímica (1), interação hidrofóbica (2), ligação de hidrogénio (3) e interação química (4) (Mu, Peng, and Lauten 2016)

Polímeros polissacarídeos

Polissacarídeos naturais são polímeros de condensação com elevado peso molecular e as suas unidades estruturais básicas são monossacarídeos monómeros (açúcares). Polissacarídeos produzidos a partir de diferentes fontes oferecem propriedades poliméricas significativamente diferentes, como comprimentos de cadeia, configuração de cadeia, pesos moleculares e teores de impurezas.

- **Amido, dextrina e goma de guar**

A dextrina deriva do amido por degradação térmica parcial sob condições ácidas. Este processo provoca a quebra da cadeia e a ligação aos fragmentos das cadeias existentes, formando moléculas de baixo peso molecular que apresentam mais ramificações. A goma guar é um polissacarídeo ramificado no qual o galactomanano é a unidade básica. Estes polissacarídeos têm a capacidade de formar complexos com hidróxidos / iões metálicos, através de pontes de hidrogénio que são fortemente dependentes do pH. Tem sido estudado que a seleção de depressores com o espaçamento correto entre grupos hidroxilo aumenta significativamente a seletividade (Mu, Peng, and Lauten 2016).

A depressão da pirite na flutuação através de polissacarídeos é devida à adsorção seletiva de polímeros de polissacarídeos na superfície da mesma. O efeito do amido na depressão da pirite provou que este é bastante eficaz em baixas doses, o que confirma a adsorção de amido em superfícies minerais através da interação com espécies hidroxiladas. Mas, quando aplicado num minério de cobre-pirite, o amido também deprime cobre (Bulut et al. 2011). A depressão da pirite com dextrina em flutuação com xantatos é dependente do nível de oxidação da superfície desta. O pH ótimo para a adsorção da dextrina ocorre por volta de 6, próximo ao ponto isoelétrico da pirite devido ao oxihidróxido férrico. O amido e a dextrina mostraram uma ação de depressão mais eficaz e seletiva com uma dosagem mais baixa de reagente. A depressão da pirite com goma de guar é mais eficiente em pH elevado e esta goma exibe alta afinidade de adsorção em relação à superfície da pirite, com boa depressão na flutuação desta, independentemente da presença de iões de cálcio (Mu, Peng, and Lauten 2016).

Os polissacarídeos atuam como depressores de pirite na flutuação devido à formação de um revestimento superficial hidrofílico. O dixantogénio forma-se na superfície da pirite através de um processo eletroquímico e é um composto oleoso que se espalha na área superficial hidrofóbica por meios físicos. Devido à natureza heterogénea da superfície da pirite, a co-adsorção de polissacarídeos e xantato ocorre na superfície desta (Mu, Peng, and Lauten 2016).

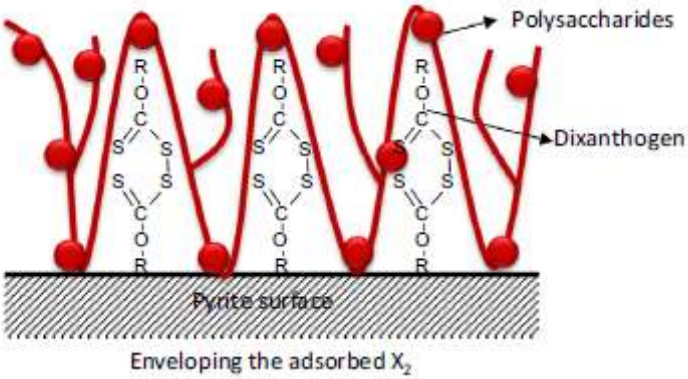


Figura 12 – Co-adsorção de polissacarídeos e dixantogénio na superfície da pirite (Mu, Peng, and Lauten 2016)

A perceção em relação à aplicação de polissacarídeos como depressores de pirite é que a sua adsorção na flutuação diferencial não é tão específica quanto depressores inorgânicos, isto é ainda mais complicado por contaminação cruzada das superfícies minerais na polpa onde estão presentes iões metálicos de diferentes minerais (Mu, Peng, and Lauten 2016).

- **Carboximetilcelulose (CMC)**

O CMC é um polímero aniónico produzido a partir da eterificação da celulose. A celulose é um polissacarídeo linear com os monómeros básicos da unidade b-D-glicose unidos pelas conexões C-1 e 4. A principal diferença entre a CMC e os polissacarídeos naturais é a presença de grupos carboxílicos carregados negativamente na estrutura desta que podem aumentar a seletividade. Os grupos hidroxilo interagem apenas com espécies metálicas equivalentes, enquanto os grupos carboxilo podem interagir com várias espécies metálicas em superfícies minerais. À semelhança do caso do amido e da dextrina, a presença de cálcio fortalece a capacidade de adsorção e depressão da CMC na pirite, particularmente a HDS CMC em pH=9. A força repulsiva eletrostática entre a CMC carregada negativamente e a superfície da pirite é diminuída. Além dos efeitos eletrostáticos, as espécies de hidróxido de cálcio que precipitam na superfície da pirite aumentam a quantidade de locais de hidróxido de metal, facilitando a ligação de hidrogénio entre os grupos hidroxilo na CMC e na superfície da pirite. Ao contrário do amido e da dextrina, a depressão da pirite pela CMC ocorre através da adsorção competitiva de CMC e xantato (Mu, Peng, and Lauten 2016).

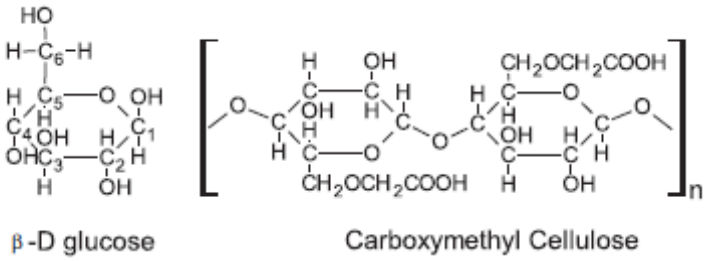


Figura 13 - Unidade estrutural de celulose e carboximetilcelulose (Mu, Peng, and Lauten 2016)

- **Quitosano**

O quitosano é um polissacarídeo linear que contém grupos amina, hidroxilo e acetamida. O quitosano e os seus derivados têm sido muito usados como adsorventes para remover iões que pertencem a metais pesados de efluentes industriais. O quitosano é também utilizado para separar seletivamente pirite e galena na flutuação com etilxantato de potássio (KEX) como coletor. O quitosano deprime a pirite e a galena, no entanto a depressão de pirite é mais intensa e as recuperações de pirite e galena diminuíram com o aumento do pH da solução. Isto pode ser esclarecido por existir mais quitosano adsorvido na pirite devido à maior afinidade dos iões metálicos de pirite (Fe^{3+}/Fe^{2+}) do que na galena (Pb^{2+}) (Mu, Peng, and Lauten 2016).

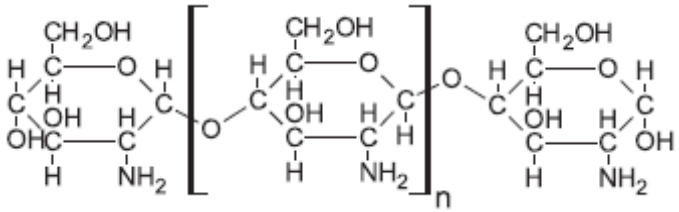


Figura 14 - Estrutura do quitosano (Mu, Peng, and Lauten 2016)

Biopolímeros à base de lignossulfonato

Lignossulfonatos são polímeros polieletrolíticos aniónicos solúveis em água, produzidos como subprodutos do processo de polpação de sulfito na produção de celulose. São usados como depressores, dispersantes e floculantes no processamento mineral. Os lignossulfonatos não modificados não são depressores eficazes na flutuação de sulfuretos, o efeito depressor dos lignossulfonatos depende do grau e tipo de modificação (Bulatovic 1999).

Três biopolímeros à base de lignossulfonato (DP-1775, DP-1777 e DP-1778), diferentes no peso molecular e na química do polímero deprimem a pirite não ativada na flutuação (em pH=5), pirite ativada por cobre (em pH=9) e calcopirite (em pH=9). As recuperações de pirite e calcopirite diminuíram com a dosagem dos três biopolímeros, mas a depressão da calcopirite foi menos significativa na mesma dosagem. No entanto, grandes dosagens foram necessárias para obter uma depressão efetiva da pirite. Na flutuação da pirite não ativada a pH=5, o dixantogénio é a espécie responsável, cuja formação é acompanhada pela redução de oxigénio ou hidróxidos férricos na superfície da pirite (Mu, Peng, and Lauten 2016).

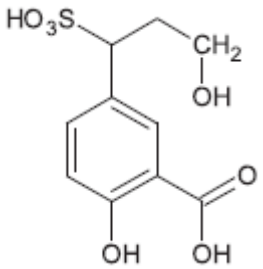


Figura 15 - Estrutura molecular da lignina sulfonada (Mu, Peng, and Lauten 2016)

Os grupos funcionais hidrofílicos de biopolímeros adsorvidos aumentam a hidrofilicidade da superfície da pirite, o que facilita a depressão da mesma. O peso molecular dos biopolímeros determina a densidade de adsorção na superfície da pirite, os de peso molecular mais elevado, têm uma maior capacidade de adsorção e maior depressão da mesma (Mu, Peng, and Lauten 2016).

A depressão seletiva da pirite na flutuação de misturas de calcopirite-pirite deve-se à adsorção preferencial do lignossulfonato de cálcio (LSC) na superfície da pirite e à pouca adsorção na calcopirite. A adsorção seletiva de LSC na pirite ocorre devido às interações entre as espécies oxidadas, $Fe(OH)_3$ na superfície da pirite e de SO_3^{2-} na LSC. A adsorção de biopolímeros na superfície da pirite diminui com o pH devido à repulsão eletrostática cada vez mais carregada negativamente e os grupos funcionais (Liu et al. 2009).

Polímeros Poliacrilamida (PAM)

Poliacrilamida (PAM) é um polímero sintético solúvel em água com fórmula química geral - $CH_2CHCONH_2$ -, é amplamente utilizado como floculante para partículas finas e ultrafinas na indústria de processamento de minérios. Nas condições de pH examinadas, PAM-C e PAM-S são carregados negativamente, enquanto PAM-H e PAM-T são polímeros neutros. Todos os PAMs deprimem a pirite com pouca depressão da blenda. Entre os PAMs, o PAM-H apresenta o mais forte efeito depressor, enquanto o PAM-C exibiu a melhor seletividade (Mu, Peng, and Lauten 2016).

A interação de PAMs é mais forte com a pirite do que com a blenda isto porque a natureza da pirite é mais catódica, resultando na formação de mais hidróxidos de ferro na superfície da mesma. Num estudo realizado sobre a separação seletiva de minerais de cobre e ferro, a depressão efetiva de pirite também foi alcançada por PAMs modificados (PAM-H, PAM-C e PAM-S). No entanto, os PAMs diminuíram a taxa de flutuação do cobre para cerca de metade do seu valor original na maior concentração de PAM (Boulton, Fornasiero, and Ralston 2001).

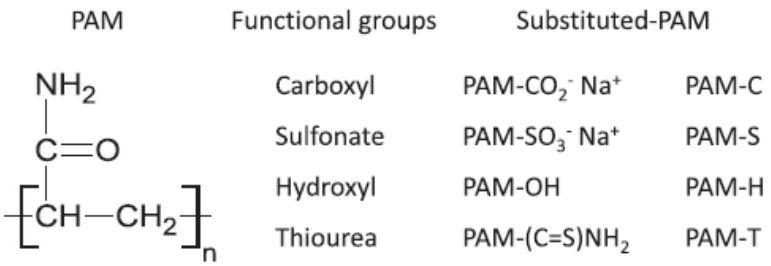


Figura 16- Estrutura química de PAM e substitutos dos polímeros de PAM (Mu, Peng, and Lauten 2016)

Dietilenetriamina (DETA)

DETA (NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2) é uma poliamina com o peso molecular de 103,1 que foi recentemente introduzida como um depressor de pirite e pirrotite na flutuação. No sistema binário de espécies de metal Cu-Pb, o P-DETA exibe seletividade na captação de iões de cobre

sobre os iões de chumbo. Os átomos de azoto nos grupos amina do DETA podem formar ligações com iões metálicos em solução.

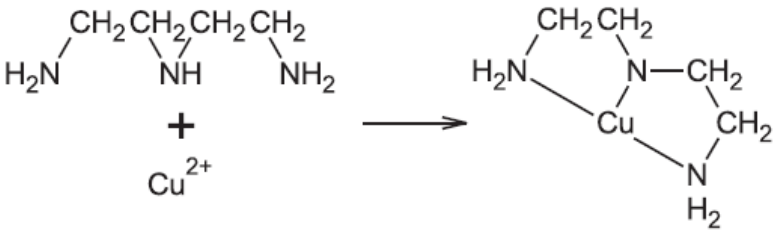


Figura 17- Representação esquemática do complexo formado entre a molécula DETA e Cu^{2+}(Mu, Peng, and Lauten 2016)

Estudos de XPS, EDTA e UV-visível indicaram que o DETA removeu o cobre da superfície da pirite ativada, provavelmente através da formação de um complexo solúvel de $Cu(DETA)^{2+}$. O deslocamento do xantato e a formação de complexos como Cu (I) -DETA na superfície da pirite também são possíveis. Testes de flutuação provaram que o DETA tem o maior efeito depressor na pirite sobre condições arejadas (Agorhom, Skinner, and Zanin 2014).

O efeito de DETA na pirite contaminada com Pb segue mecanismos semelhantes ao caso da pirite ativada por cobre. Isto pode ser explicado devido a um menor potencial de repouso da pirite contaminada com Pb, na presença de DETA, que reduz a força motriz para a oxidação de xantato. Embora não se detete nenhum traço de DETA usando os espectros IR na superfície de pirite contaminada com Pb, uma medição do potencial zeta mostra claramente a adsorção de DETA na pirite contaminada com Pb, provavelmente através da formação do complexo Pb-DETA (Mu, Peng, and Lauten 2016).

3 MATERIAIS E METODOLOGIAS

3.1 Enquadramento geológico e descrição da amostra

A área de estudo está localizada no couto mineiro da Mina da Panasqueira, no centro de Portugal (Figura 18). A mina localiza-se no distrito de Castelo Branco, mais propriamente nos limites dos concelhos da Covilhã, Fundão e Pampilhosa da Serra, com uma área total de 21 Km^2. Situa-se na vertente Sul da Serra da Estrela e a Oeste da depressão da Cova da Beira. Localiza-se a cerca de 30 Km a WSW da vila do Fundão, 40 Km a ENE da vila de Pampilhosa da Serra, 120 km a Este de Coimbra, 300 km a Noroeste de Lisboa e 200 km a Sudeste do Porto (Gonçalves 2019).

Figura 18- Localização da barragem de Cabeço do Pião em Portugal (Figueiredo et al. 2018)

A barragem de Cabeço do Pião foi construída nas margens do Rio Zêzere, que tem sentido Este-Oeste, sendo a principal via de drenagem da região e apresenta riscos potenciais para a área circundante e para os cursos de água. As altitudes médias variam entre 350 e 1080 m.

Figura 19 - Zona de colheita das amostras na barragem de Cabeço do Pião (Adaptado do Google Maps)

A Mina da Panasqueira localiza-se na Zona Centro Ibérica do Maciço Hespérico e integram uma das províncias metalogénicas estano-volframíticas mais importantes da Europa (Gonçalves 2019).

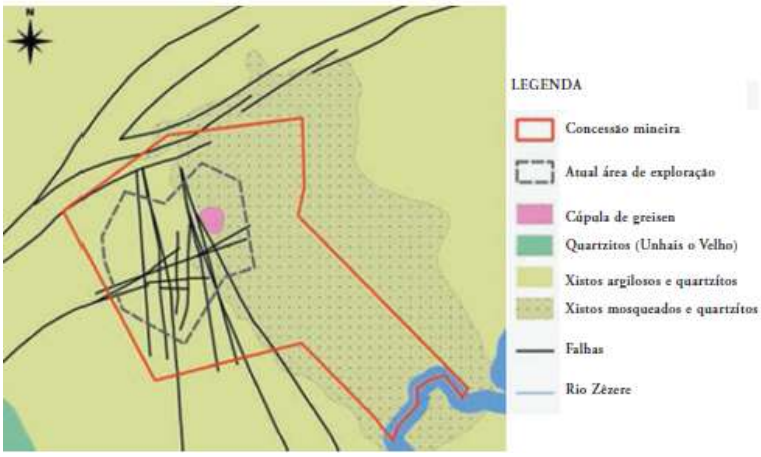


Figura 20 - Carta geológica e localização da Panasqueira (Gonçalves 2019)

A mineralização ocorre em filões sub-horizontais de possança média de 30-40 cm, e uma inclinação média de 8 a 10º SW que evidencia um desenvolvimento helicoidal (Kelly, C. 1979). A sobreposição de filões, que ocorrem em fendas de tração próximas, leva à ocorrência de uma estrutura característica designada por "rabo de enguia", designação muito utilizada na Panasqueira (Ferreira 2017).

Na mina em estudo o minério explorado é a volframite, mas o mineral mais importante dos filões é o quartzo que existe em três tipos principais:

- Quartzo leitoso;
- Quartzo límpido;
- Quartzo euédrico.

Estes três tipos de quartzo diferem na sua cor e textura. Como subproduto da mina da Panasqueira também é extraída a cassiterite e a calcopirite (Ferreira 2017).

Figura 21 - Filão característico da mina da Panasqueira, também designado "rabo de enguia" (Vasconcelos Pinto 2014)

3.2 Análise Calibre Teor

Para iniciar este trabalho foi necessário desenvolver um estudo sobre o material que se iria tratar. A colheita das amostras foi feita pelo Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, tendo sido selecionadas cerca de seis amostras para serem utilizadas durante este estudo. As amostras encontravam-se armazenadas em caixas plásticas que possuíam aproximadamente 9 kg e apresentavam um elevado grau de agregação. De modo a simplificar o estudo foi necessário homogeneizar as amostras, o que trouxe inúmeras dificuldades, pois o material estava muito agregado devido às suas características e ao tempo de armazenamento na barragem, portanto foi imprescindível misturar com água durante 24 horas, para de seguida, dividir em lotes para que se tornasse mais simples manipulá-lo. Depois de dividido foi seco em estufa a baixa temperatura. Depois de seco foi finalmente possível dividir a amostra em lotes de 1 kg. Com um dos lotes foi possível proceder à sua análise granulométrica.

Inicialmente a análise granulométrica foi realizada em crivos por via seca, o que se revelou impossível de concretizar pois o material fino agregava-se no primeiro crivo, não permitindo a sua passagem para o infracrivo. Foi então realizada a crivagem, por via húmida, até ao calibre de 0,075 mm, abaixo deste calibre a crivagem torna-se menos eficiente (Ferreira 2017).

O material de calibre inferior a 0,075 mm foi separado num equipamento designado Cyclosizer. Este equipamento faz a classificação granulométrica do material utilizando um conjunto de cinco hidrociclones ligados em série (Figura 22). Os hidrociclones, de igual diâmetro, são ligados entre si por tubagens de diâmetro decrescente na direção do fluxo. Estas características favorecem a classificação pois existem maiores velocidades da suspensão e intensas forças centrífugas. A entrada tangencial e a forma cilíndrica do ciclone fazem com que as partículas minerais experimentem uma aceleração centrífuga que obriga as partículas de maior diâmetro a atingir a parede externa de forma mais rápida, descarregando-as pela abertura circular na parte terminal da secção cónica, designada apex, já o líquido restante que possui as partículas mais finas será descarregado por um tubo que se destaca do corpo, chamado vortex. Assim, conclui-se que para cada hidrociclone existe uma dimensão limite de separação, ou seja, um calibre de corte, como se se tratasse de um crivo (Fernando et al. 2007).

Figura 22 - Cyclosizer pertencente ao Departamento de Minas - FEUP

O cyclosizer operou nas seguintes condições:

- Caudal (L/min) =185
- Tempo elutriação (minutos) =20
- Temperatura (ºC) =18

Estes valores são importantes pois permitem determinar os fatores de correção, observando as tabelas existentes no manual do Cyclosizer, e através da seguinte equação:

$$\boldsymbol{f = f1 \times f2 \times f3 \times f4} \qquad \textbf{Equação 1}$$

Sendo:

f – Fator de correção global

f_1 – Fator de correção em função da temperatura

f_2 – Fator de correção em função da massa especifica

f_3 – Fator de correção em função do caudal

f_4 – Fator de correção em função do tempo de elutriação

Os calibres efetivos obtidos foram calculados a partir de d_x= Dimensão limite (x) x f;

Tendo em conta todos estes fatores foram obtidos os seguintes resultados, para cada um dos ciclones:

Ciclone	Calibre (µm)	Calibre (mm)
1	37	0,037
2	28	0,028
3	19	0,019

4	13	0,013
5	9	0,009

Tabela 4 - Calibres de corte obtidos através dos fatores de correção de um Cyclosizer

A série de crivos utilizada foi a série de Tyler, que tem uma ordem de sequência que tem como referência o crivo de abertura 0,075 mm ou 200 malhas, esta sequência é calculada multiplicando ou dividindo este valor por $\sqrt{2}$ para obter o valor da abertura do crivo seguinte. Consequentemente a estes dois processos obteve-se os seguintes resultados:

Calibre (mm)	Massa (g)	Massa (%)
0,3	4,59	1,10
0,212	5,17	1,23
0,15	9,91	2,37
0,105	21,05	5,03
0,075	27,48	6,56
0,037	25,22	6,02
0,028	58,14	13,88
0,019	44,13	10,54
0,013	36,43	8,70
0,009	22,07	5,27
Infra	164,62	39,31

Tabela 5 – Distribuição de massa pelos diferentes calibres

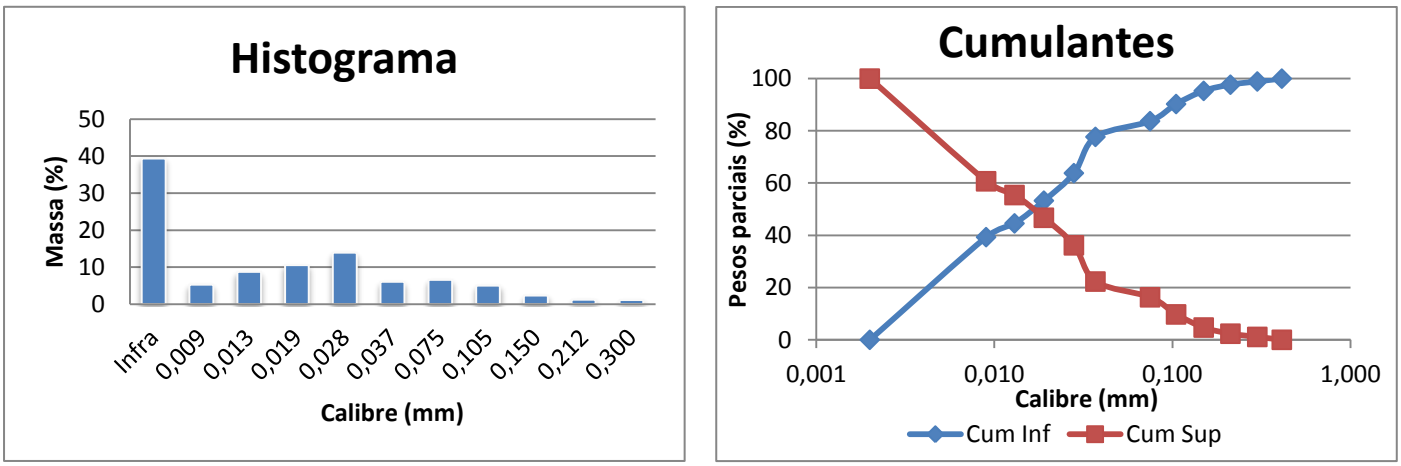


Figura 23 - Histograma e Cumulantes superior e inferior da distribuição granulométrica em estudo

Com a realização desta análise verifica-se que aproximadamente 40% do material tem calibre inferior a 9 µm e que 80% do material encontra-se abaixo do calibre 75 µm. Pode-se então concluir que cerca de 40% do material poderá ser rejeitado no processo de desenlameamento

que se realiza antes da flutuação, para aumentar a eficiência deste processo visto que este está indicado a operar com uma gama de calibres, entre 5 µm e 300 µm.

A análise química do minério segue-se à sua análise granulométrica para conhecer os teores de Cu, Zn, As, W e Sn de cada uma das frações de calibres, estes resultados foram obtidos através de fluorescência de raio-X, presente no laboratório do Departamento de Minas na FEUP.

Nas figuras seguintes mostram-se as distribuições de teores nas diferentes frações de calibre e, com base nestas, foi possível calcular as distribuições de metais nas respectivas frações, também representadas.

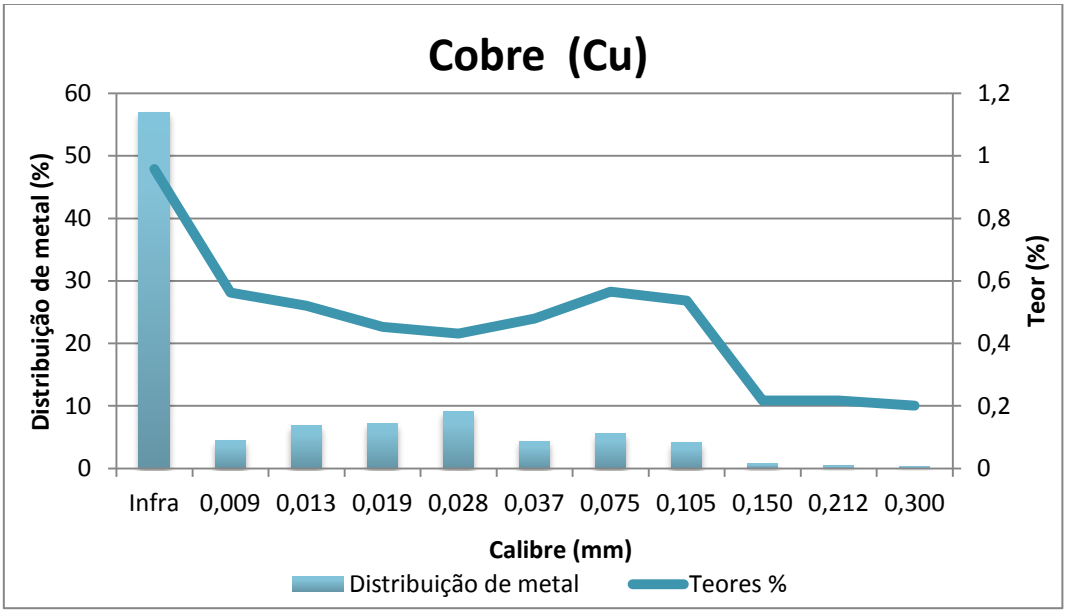


Figura 24 - Distribuição do metal Cu e teor nas diferentes frações de calibre

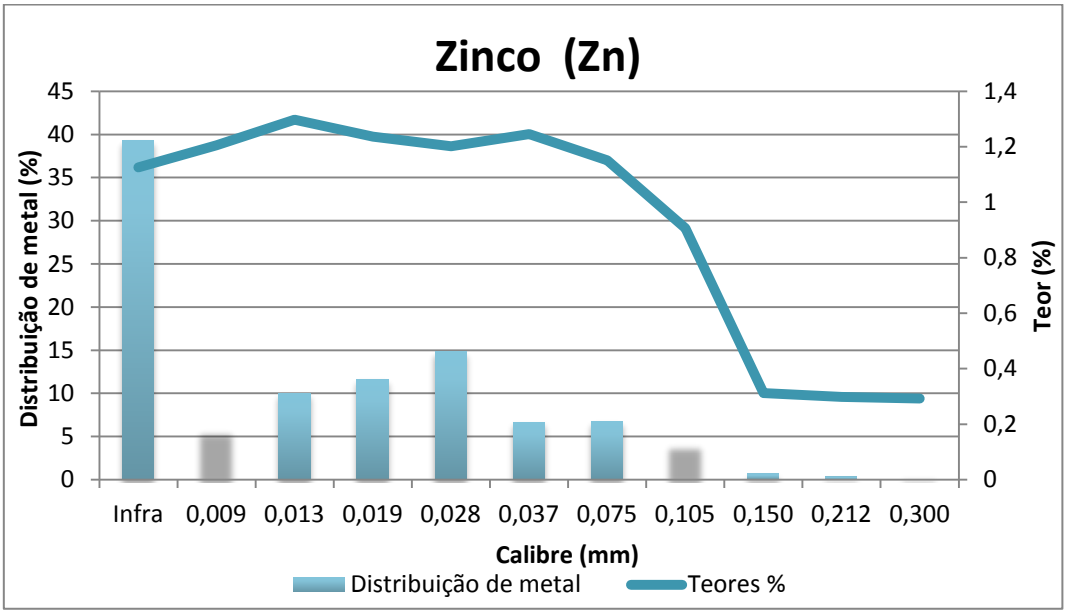


Figura 25 - Distribuição do metal Zn e teor nas diferentes frações de calibre

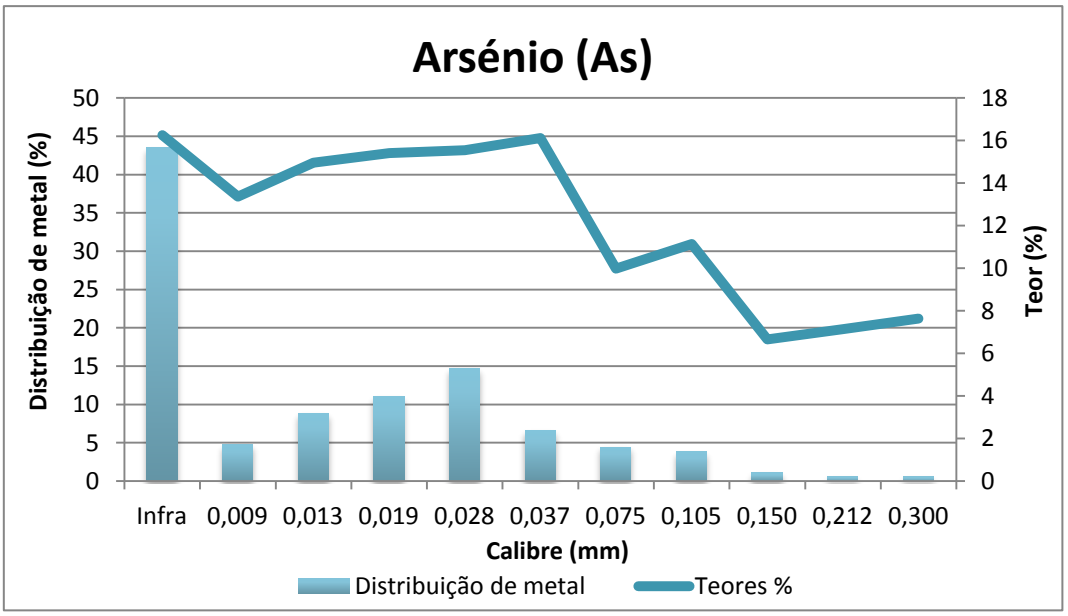


Figura 26 - Distribuição do metal As e teor nas diferentes frações de calibre

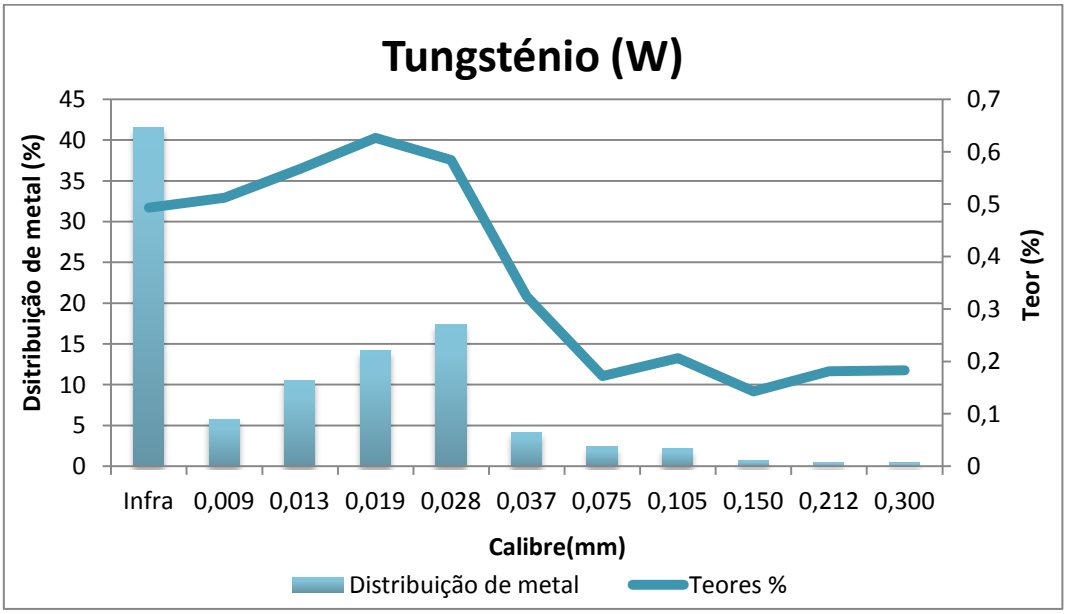


Figura 27 - Distribuição do metal W e teor nas diferentes frações de calibre

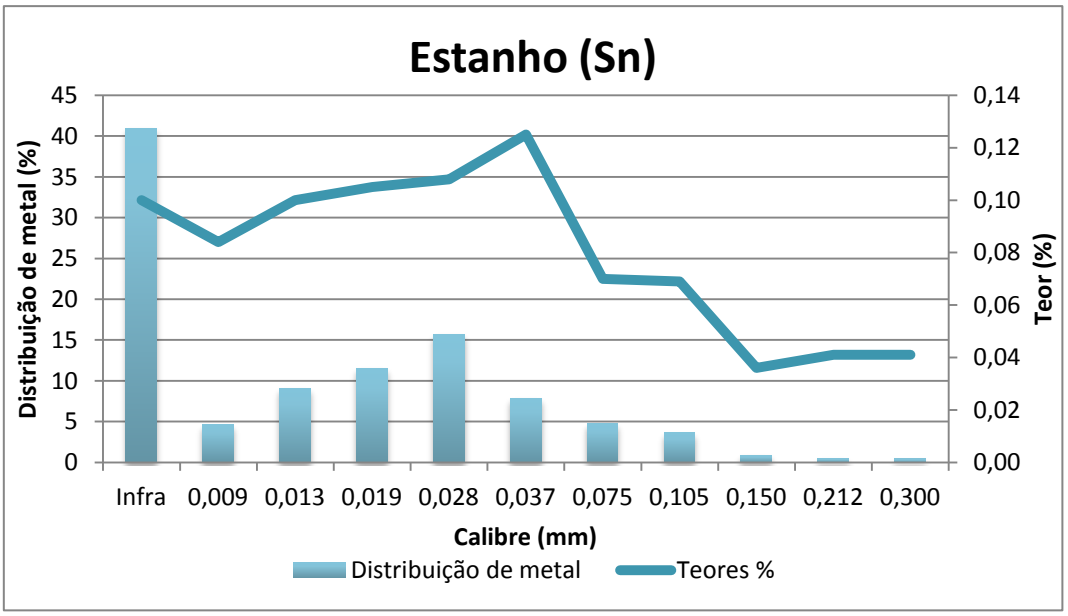


Figura 28 - Distribuição do metal Sn e teor nas diferentes frações de calibre

Em relação às figuras acima apresentadas pode-se retirar algumas conclusões:

1. Os metais Cu e Zn apresentam uma menor variação de teor, no entanto o Zn diminui bastante a partir da fração 0,150 mm e o teor de Cu mantém-se sempre muito diminuto exceto nas frações ultrafinas;
2. O W, Sn e As apresentam elevadas variações ao longo das frações de calibre.
3. O teor de As destaca-se, pois a sua ordem de valores (6,0 – 16,0 %) é muito mais elevada que qualquer outro dos restantes (0,02 – 1,2 %);
4. Todos os metais apresentam variações nas suas distribuições de metal e todos eles possuem valores mais elevados nos calibres mais finos;
5. As frações mais grosseiras quase não apresentam distribuição dos metais Cu e Zn;
6. Como é possível ver na Figura 24 aproximadamente 60 % do Cu encontra-se nos calibres ultrafinos, de onde se pode concluir que este valor será perdido no processo de desenlameamento;
7. Os restantes metais também estão muito presentes nas frações ultrafinas, nomeadamente o As, que tem uma percentagem aproximada de 45 % de distribuição, também se poderá perder no processo de desenlameamento.

3.3 Ensaios de Flutuação

Antecedendo os ensaios de flutuação fez-se um estudo do processo de moagem, com o objetivo de determinar o tempo de moagem. Este procedimento é necessário pois cria superfícies minerais frescas para maior eficiência dos processos químicos. Foram moídas 3 amostras, cada uma com um tempo de moagem diferente (10, 15 e 20 min), e de seguida foram analisadas no granulómetro laser, existente num dos laboratórios do Departamento de

Minas da FEUP, para se decidir qual era o tempo de moagem mais indicado, isto é, aquele que criava novas superfícies frescas sem excessiva produção de finos.

O granulómetro laser mede a variação da intensidade luminosa em função do tamanho das partículas devido a varrimento laser. Ocorrem duas situações durante a interação de um feixe de laser com as partículas dispersas da amostra:

1. As partículas maiores dispersam a luz em ângulos pequenos;
2. As partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes, em relação ao feixe de laser.

Os valores da intensidade da dispersão angular são analisados para calcular o tamanho das partículas com a função de desenvolver o padrão de dispersão (Ferreira 2017).

Figura 29- Granulómetro laser presente no DEM FEUP

Após este estudo prévio seguiram-se os testes de flutuação, realizados numa célula de flutuação (Modelo Denver) sendo utilizada uma cuba de acrílico de aproximadamente 2,5 L.

As condições foram idênticas para todos os ensaios:

- Agitação realizada a 1250 rpm com função de promover o contacto bolha-mineral e manter todas as partículas em suspensão. Com a velocidade adequada evita-se a sedimentação das partículas ou a quebra das bolhas antes de se elevarem à superfície, problemas que ocorrem quando a velocidade de agitação é baixa ou alta respetivamente;
- A aeração/adição de ar ocorre na parte superior da célula de flutuação, passando pelo interior do impulsor saindo em aberturas próximas do dispersor. A injeção de ar comprimido na célula é controlada através de um sistema que se encontra acima do impulsor. A aeração é necessária pois é responsável pela formação de bolhas na polpa que tem como função transportar as partículas hidrofóbicas (Sampaio e Baltar 2007);
- Os reagentes utilizados na flutuação foram pesados de forma cuidadosa, para que fosse possível controlar devidamente as quantidades adicionadas cumprindo as doses desejadas. Os reagentes foram disponibilizados pelo Departamento de Minas e encontram-se discriminados nos diferentes ensaios pois variam entre testes;

- O condicionamento foi realizado na própria célula em agitação de forma a impulsionar o contacto dos reagentes com os minerais e sem introdução de ar. O tempo deste processo foi escolhido de acordo com experiências e estudos anteriores.
- Os tempos e os tipos de flutuação são descritos mais adiante pois variaram entre testes.

Os equipamentos e algumas fases do processo descrito anteriormente são representados nas seguintes figuras.

Figura 30 - Moinho de bolas e processo de desenlameamento

Figura 31 - Reagentes utilizados nos ensaios

Figura 32 - Processo de flutuação

3.4 Plano de ensaios

3.4.1 Ensaios preliminares

Os ensaios experimentais resumiram-se à realização de treze ensaios diferentes, de modo a explorar alguns métodos de depressão de Zn e As para otimizar o desempenho da flutuação do Cu.

Na primeira fase de ensaios aplicou-se a modalidade de Flutuação Diferencial, flutuando primeiro a calcopirite, deprimindo a blenda e a arsenopirite, em segundo lugar ativou-se a blenda e numa terceira fase a arsenopirite para recuperar Cu, Zn e As, respetivamente.

Desta maneira, serão gerados 4 produtos: os concentrados de cobre e de zinco, que se possuírem teores elevados, podem ser comercializados; o concentrado de arsénio, devido ao seu carácter contaminante pode ser colocado num local apropriado de modo a não comprometer as condições ambientais envolventes; o estéril resultante da flutuação diferencial, pobre em sulfuretos, pode ser armazenado mais facilmente e com reduzido impacto ambiental.

Os reagentes utilizados neste ensaio estão contemplados na tabela 6.

Depressores	Coletores	Espumantes
$ZnSO_4$	Aerophine 3418 A	Aerofroth
$FeSO_4$		
$CuSO_4$		

Tabela 6 - Reagentes utilizados no Teste 1 e 2

O procedimento utilizado nos ensaios preliminares é a seguinte:

1. O desenlameamento realizado antes da flutuação, de modo a não comprometer a eficiência do processo de flutuação, ocorre nas seguintes condições:
   1.1. 6 L de água para o 1 kg de material moído, 6 L que incluem a água de lavagem do moinho;
   1.2. Após 3-4 minutos de sedimentação, retira-se 4,5 L do volume existente, que se reserva para mais tarde analisar se existem grandes diferenças em teores dos metais de interesse;
   1.3. Nesta etapa retira-se aproximadamente 20 g de material, ou seja, 2 % do material inicial da amostra;
   1.4. O restante material foi inserido na célula de flutuação para se iniciar o processo de flutuação.
2. Procede-se ao início do processo de flutuação diferencial da seguinte forma:
   2.1. Flutuação da calcopirite:
      2.1.1.O pH deve ser corrigido com cal, no primeiro minuto de condicionamento;
      2.1.2.Depressão da blenda com $ZnSO_4$, entre o primeiro e segundo minuto;
      2.1.3.Depressão da pirite com $FeSO_4$, entre o segundo e o quarto minuto;
      2.1.4.Adição do coletor Aerophine 3418 A, entre o quarto e o quinto minuto;
      2.1.5.Adição do espumante Aerofroth e aguardar um minuto;
      2.1.6. Recolha do concentrado de Cu, durante 3-4 minutos.
   2.2. Flutuação da blenda:
      2.2.1.Acertar o pH com cal durante um minuto;
      2.2.2.Ativação da blenda com $CuSO_4$, entre o primeiro e o terceiro minuto;
      2.2.3.Adição do coletor, aguardar um minuto;
      2.2.4.Recolha do concentrado de Zn, durante 3-4 minutos.
   2.3. Flutuação da arsenopirite:
      2.3.1.O pH deve tornar-se ácido, utilizando H_2SO_4, no primeiro minuto;
      2.3.2.Adição de coletor, aguardando um minuto;
      2.3.3.Colocar o espumante, durante mais um minuto;
      2.3.4.Recolher o concentrado de As, durante 3-4 minutos.

Tendo em conta o fraco desempenho na depressão dos sulfuretos, no segundo ensaio foi adicionada cal na moagem, de forma a conseguir elevar o pH da amostra logo neste processo prévio.

As especificações destes dois ensaios preliminares encontram-se contempladas na tabela 7.

Fase	Condições	T1	T2
Moagem	Tempo (min)	10	10
	Reag1 (g/t)	-	Cal (2000)
	Reag2 (g/t)	-	-
Flut. Calcopirite	pH	10,5	10,5
	$ZnSO_4$ (g/t)	300	300
	$FeSO_4$ (g/t)	300	300
	Coletor (g/t)	20	20
	Espumante (g/t)	10	10
Flut. Blenda	pH	11,5	11,5
	$CuSO_4$ (g/t)	500	500
	Coletor (g/t)	20	20
	Espumante (g/t)	10	10
Flut. Arsenopirite	pH	4,5	4,5
	Coletor (g/t)	30	30
	Espumante (g/t)	10	10

Tabela 7 - Planeamento dos ensaios preliminares

3.4.2 Ensaios experimentais

Nesta fase alterou-se a prioridade deste estudo, passando a dar só importância à recuperação de Cu, desativando os restantes sulfuretos. Realizaram-se vários testes, alterando os reagentes utilizados, analisando o poder de cada um na desativação dos restantes minerais.

Os reagentes utilizados no processo de flutuação estão contemplados na tabela 8.

Depressores	Coletores	Espumantes
$ZnSO_4$	Aerophine 3418 A	Aerofroth
$FeSO_4$		

Tabela 8- Reagentes utilizados nos ensaios experimentais

O procedimento geral destes ensaios é o seguinte:

1. Moagem, de 10 minutos, com adição de reagentes de forma a manipular os sulfuretos logo neste procedimento prévio à flutuação;
2. Desenlameamento posterior à moagem de forma a retirar os ultrafinos presentes na amostra:
   2.1. 6 L de água para o 1 kg de material moído, 6 L que incluem a água de lavagem do moinho;
   2.2. Após 3-4 minutos de sedimentação, retira-se 4,5 L do volume existente, e reserva-se para mais tarde analisar se existem grandes perdas em teores dos metais de interesse;
   2.3. Nesta etapa retira-se aproximadamente 20 g de material, ou seja, 2 % do material inicial da amostra;
   2.4. O restante material foi inserido na célula de flutuação para se iniciar o processo de flutuação.
3. Ensaio de flutuação para obter calcopirite:
   3.1. Primeiramente medir o pH inicial e retirar uma amostra de polpa para medição do Eh inicial;
   3.2. Acertar o pH com adição de cal para pH=10,5 e retirar uma amostra para medição de novo Eh;
   3.3. Deprimir a blenda com utilização de $ZnSO_4$ a 300 g/t, aguardando dois minutos;
   3.4. Deprimir a pirite empregando $FeSO_4$ a 300 g/t, com a espera de mais dois minutos;
   3.5. Adicionar o coletor a 20 g/t, aguardando um minuto;
   3.6. Adição do espumante a 10 g/t;
   3.7. Após um minuto, recolher um primeiro concentrado de Cu, durante 45 segundos;
   3.8. Recolha de um segundo concentrado, durante 3-4 minutos.

Os reagentes utilizados na moagem destes ensaios foram os seguintes: H_2O_2, Na_2S, MBS e Carvão Ativado.

Os reagentes utilizados e as especificações de cada ensaio estão descritos na tabela seguinte:

		H_2O_2		Na_2S			MBS			Carvão Ativado		
Fase	**Condições**	**T3**	**T4**	**T5**	**T6**	**T7**	**T8**	**T9**	**T10**	**T11**	**T12**	**T13**
Moagem	Tempo (min)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Reag1 (g/t)	Cal (2000)	Cal (2000)	Na_2S (1000)	Na_2S (500)	Na_2S (500)	MBS (500)	MBS (500)	MBS (500)	A Carbon (1000)	A Carbon (1000)	A Carbon (1000)
	Reag2 (g/t)	H_2O_2 (1000)	H_2O_2 (2000)	-	Cal (1000)	H_2O_2 (1000)	-	Cal (1000)	H_2O_2 (2000)	-	Cal (1000)	H_2O_2 (2000)
Flut. Calcopirite	pH	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
	$ZnSO_4$ (g/t)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	$FeSO_4$ (g/t)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	Coletor (g/t)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Espumante (g/t)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Tabela 9 - Planeamento dos ensaios experimentais

O objetivo desta fase do estudo residia na utilização e estudo da influência destes reagentes no problema definido anteriormente, superativação dos sulfuretos. Acredita-se que os mesmos possuem características que ao reagir com a amostra, neste caso no processo de moagem, ia provocar a desativação dos sulfuretos e assim obter uma melhor eficiência e seletividade na flutuação.

4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLUTUAÇÃO

4.1 Análise da moagem

Os resultados obtidos da otimização do tempo de moagem estão representados nas figuras seguintes:

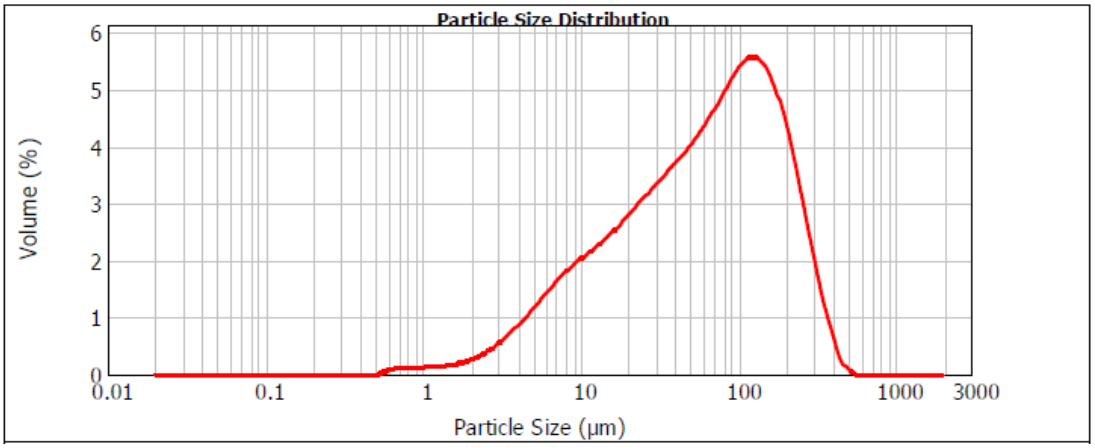


Figura 33 - Distribuição do tamanho das partículas na moagem 10 min

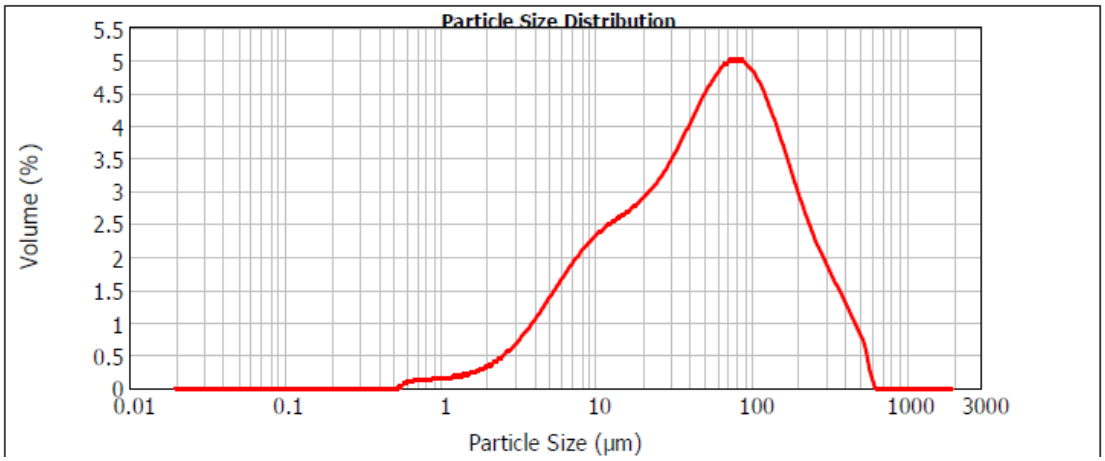


Figura 34 - Distribuição do tamanho das partículas na moagem 15 min

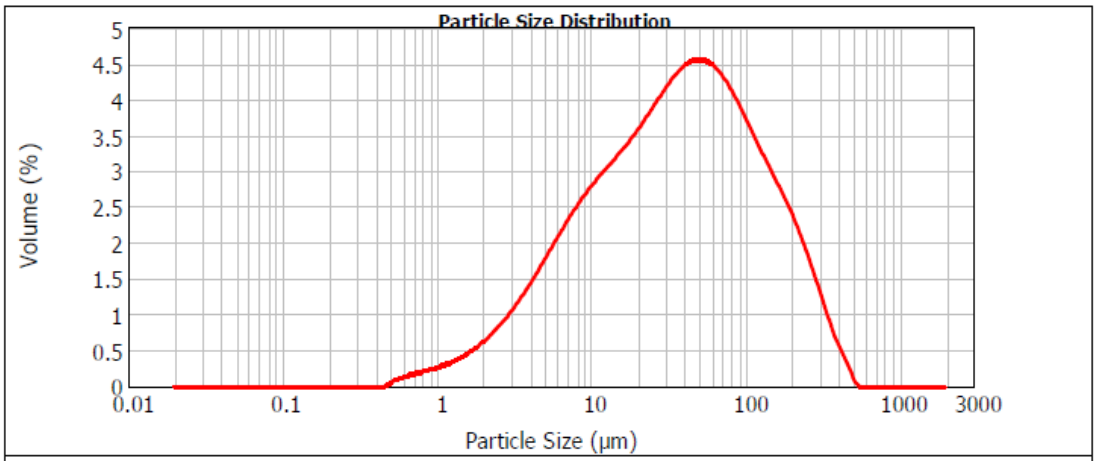


Figura 35 - Distribuição do tamanho das partículas na moagem 20 min

Através da observação dos resultados obtidos no granulómetro laser, concluiu-se que o tempo otimizado era 10 minutos de moagem, isto porque para este tempo a distribuição de tamanhos encontra-se melhor representada na gama ótima de tamanhos a operar na flutuação. Depois de retirada então esta conclusão, as amostras foram moídas durante 10 minutos com uma percentagem de sólidos de 50 %.

4.2 Ensaios preliminares – identificação do problema

Esta primeira fase de ensaios pode ser resumida no seguinte esquema representativo:

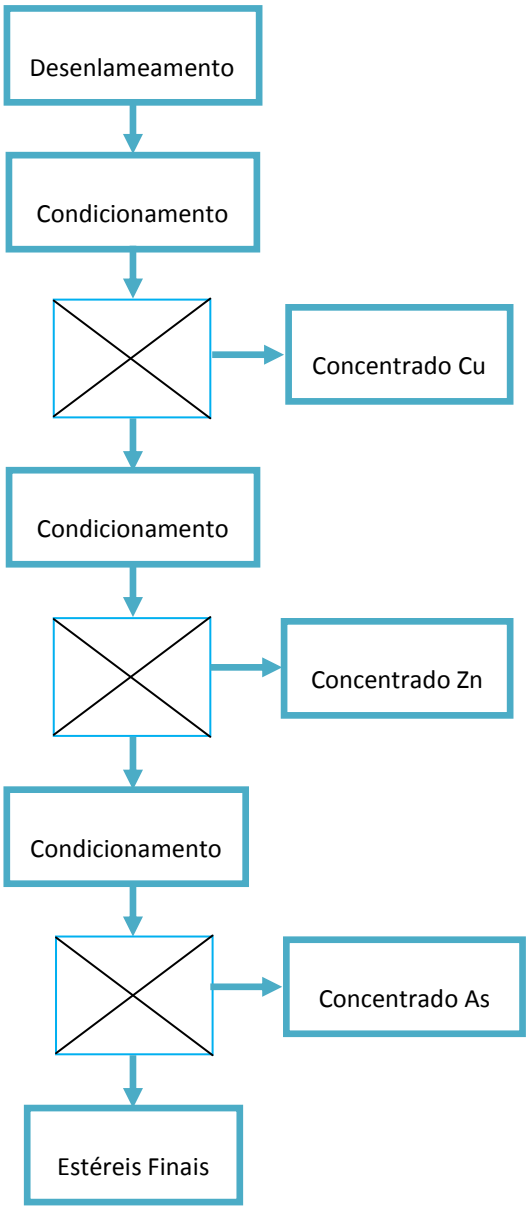


Figura 36 - Esquema dos ensaios de Flutuação da 1ª Fase

Os resultados obtidos neste primeiro ensaio são os seguintes:

Ensaio 1	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
Conc. Cu	141,2	15,9	1,8	45,1	2,4	39,4	11,8	21,3
Conc. Zn	135,6	15,3	1,0	22,5	1,7	27,2	14,3	24,7
Conc. As	63,0	7,1	0,9	9,4	1,2	8,8	13,9	11,2
Rej.	547,1	61,7	0,2	23,0	0,4	24,7	6,1	42,8
Alim. Flut.	886,9		0,6		1,0		8,8	

Tabela 10 - Resultados obtidos no Teste 1

Os resultados obtidos indicam claramente que a flutuação diferencial não foi bem-sucedida, nomeadamente devido aos elevados teores e recuperações de As nos concentrados de Cu e Zn. Destaque ainda para o facto de que, quando o pH foi reduzido para criar condições favoráveis à flutuação da arsenopirite, a flutuação de todos os sulfuretos foi claramente afetada, verificando-se maior quantidade de Cu, Zn e As no rejeito.

Os resultados obtidos neste ensaio estão contemplados na tabela 11.

Ensaio 2	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
Conc. Cu	146,0	18,5	1,2	40,0	2,1	38,3	14,9	27,8
Conc. Zn	82,7	10,5	0,9	17,3	2,0	21,0	17,0	17,9
Conc. As	49,4	6,3	0,9	9,7	1,4	8,7	14,8	9,3
Rej.	510,1	64,7	0,3	33,0	0,5	32,0	6,9	45,0
Alim. Flut.	788,2		0,6		1,0		9,9	

Tabela 11 - Resultados obtidos no Teste 2

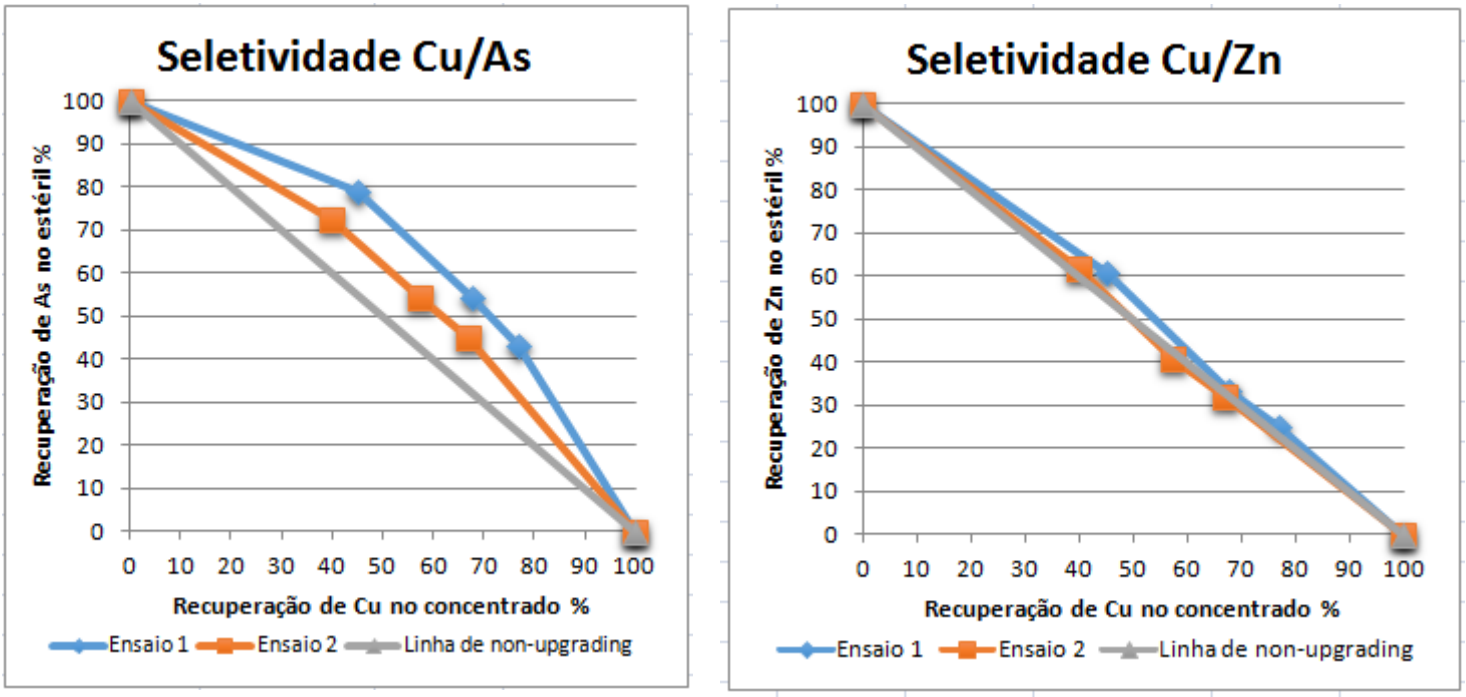


Figura 37 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 1 e 2

Após observação dos resultados da primeira fase de ensaios pode concluir-se que a desativação dos sulfuretos não se concretizou de forma eficiente, sendo que a semelhança entre os resultados de T1 e T2 apontam para uma reduzida sensibilidade do processo às alterações, apontando para a superativação dos sulfuretos, devido à presença de iões Cu^{2+} em solução.

Deste modo é possível verificar que desativação dos sulfuretos será fundamental no sucesso do reprocessamento do material depositado na escombreira de Cabeço do Pião e portanto, enquanto não for possível obter esta desativação não se conseguirá aplicar a modalidade de Flutuação Diferencial. Por este motivo segue-se para a segunda fase de ensaios, a qual se irá centrar apenas no estágio de flutuação da calcopirite. Caso seja bem-sucedida, poder-se-á avançar para a flutuação diferencial.

4.3 Resultados

O esquema representativo desta fase de ensaios é o seguinte:

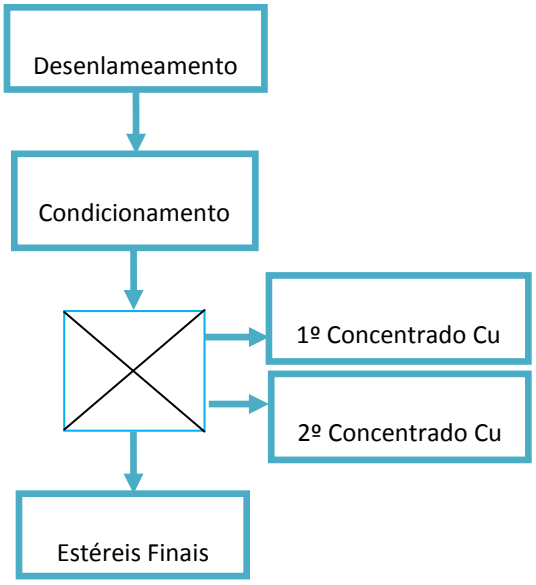


Figura 38 - Esquema representativo da 2ª Fase de ensaios

4.3.1 Resultados dos ensaios com H_2O_2

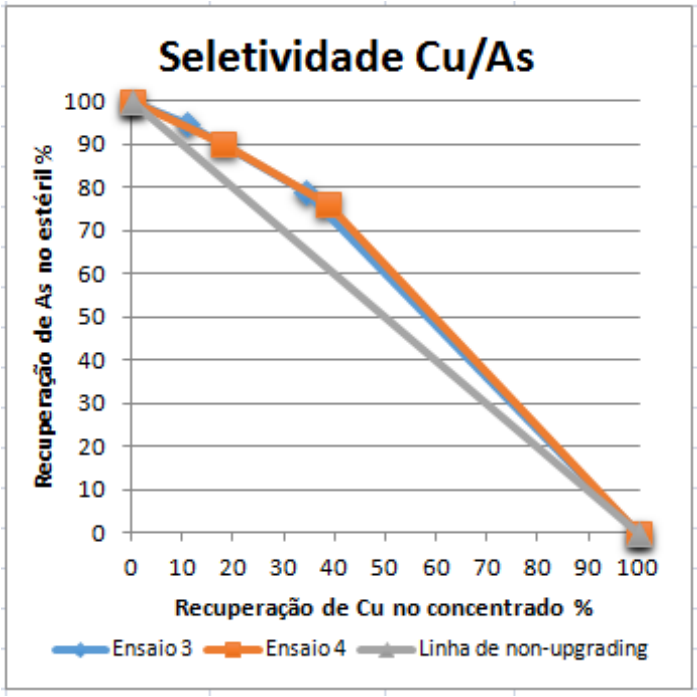
Os resultados dos dois ensaios realizados com H_2O_2 estão contemplados nas tabelas seguintes.

Ensaio 3	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	41,6	4,6	1,4	11,0	2,5	9,7	16,2	5,3
2ºConc.	123,6	13,7	1,0	23,3	2,2	24,6	16,6	16,0
Rej.	736,5	81,7	0,5	65,7	1,0	65,7	13,7	78,7
Alim. Flut.	901,7		0,6		1,2		14,2	

Tabela 12 - Resultados obtidos no Teste 3

Ensaio 4	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	80,3	10,6	1,0	17,9	2,0	17,9	13,2	10,0
2º Conc.	93,0	12,2	1,0	20,6	1,9	20,4	15,4	13,7
Rej.	586,8	77,2	0,5	61,4	0,9	61,7	13,7	76,3
Alim. Flut.	760,0		0,6		1,2		13,8	

Tabela 13 – Resultados obtidos no Teste 4



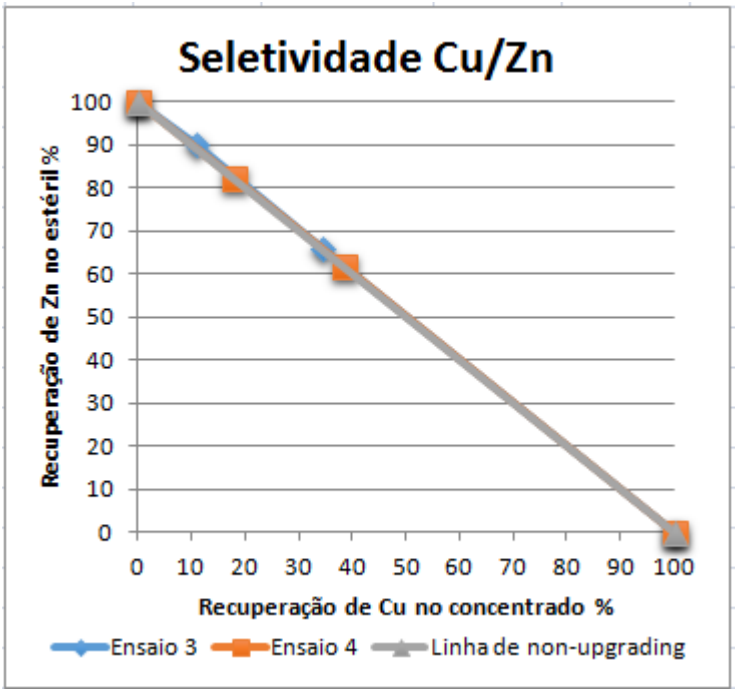


Figura 39 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 3 e 4

4.3.2 Resultados dos ensaios com Na_2S

Com a utilização deste reagente realizaram-se três ensaios, cujos resultados são apresentados nas tabelas 14, 15 e 16.

Ensaio 5	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	51,0	4,6	1,4	11,6	2,7	11,3	15,7	5,9
2ºConc.	77,0	6,9	1,4	16,6	2,6	16,7	17,4	9,8
Rej.	991,0	88,6	0,5	71,8	0,9	71,9	11,6	84,3
Alim. Flut.	1119,0		0,6		1,1		12,2	

Tabela 14 - Resultados obtidos no Teste 5

Ensaio 6	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	46,0	5,3	1,3	10,1	2,4	10,0	15,4	5,6
2ºConc.	64,0	7,3	1,3	13,7	2,4	13,8	17,2	8,6
Rej.	761,0	87,4	0,6	76,1	1,1	76,2	14,4	85,8
Alim. Flut.	871,0		0,7		1,3		14,7	

Tabela 15 - Resultados obtidos no Teste 6

Ensaio 7	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	77,0	7,7	1,3	18,5	2,6	19,2	16,1	10,8
2ºConc.	82,0	8,2	1,1	16,9	2,2	17,0	14,4	10,2
Rej.	839,0	84,1	0,4	64,5	0,8	63,7	10,9	79,0
Alim. Flut.	998,0		0,5		1,0		11,6	

Tabela 16 - Resultados obtidos no Teste 7

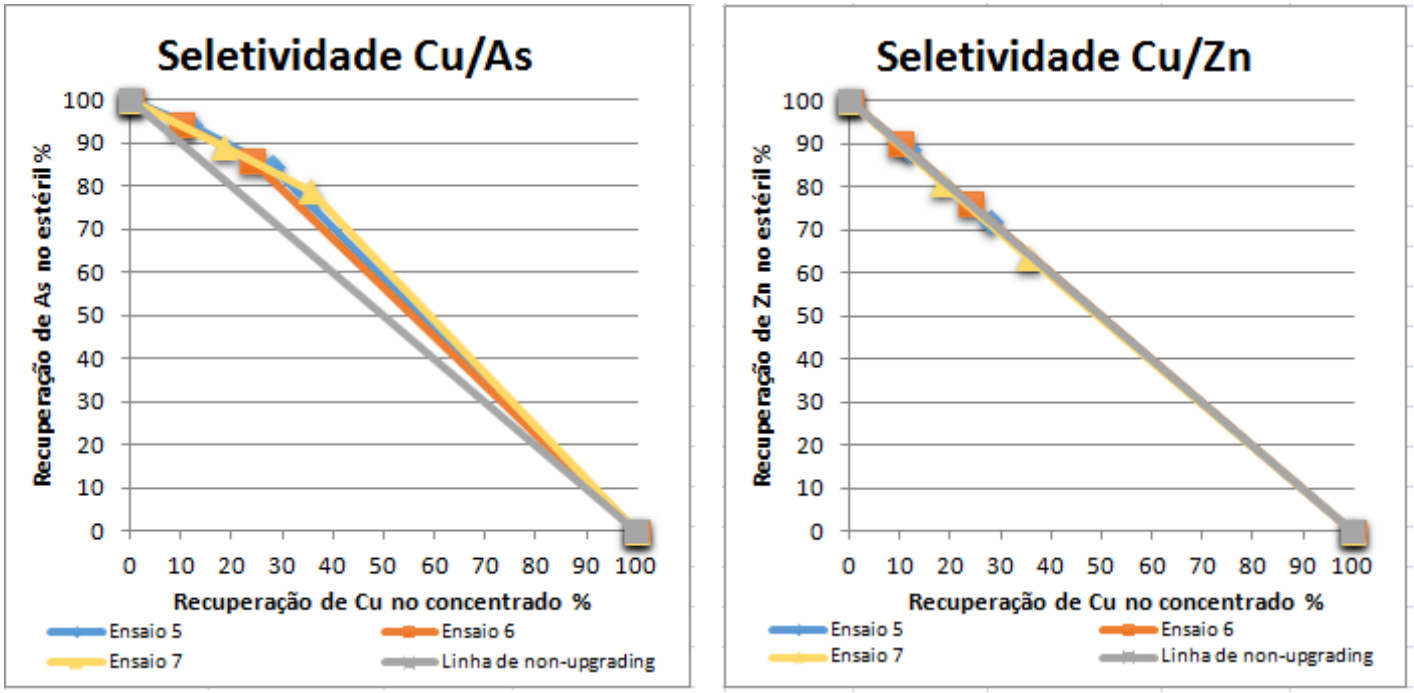


Figura 40 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 5, 6 e 7

4.3.3 Resultados dos ensaios com MBS

Os resultados destes três ensaios são os apresentados nas tabelas 17, 18 e 19.

Ensaio 8	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	62,0	6,4	1,4	15,5	3,2	17,0	16,7	8,4
2ºConc.	91,0	9,4	1,1	17,5	2,6	19,9	16,9	12,4
Rej.	810,0	84,1	0,5	67,0	0,9	63,1	12,1	79,2
Alim. Flut.	963,0		0,6		1,2		12,8	

Tabela 17 - Resultados obtidos no Teste 8

Ensaio 9	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	74,0	8,4	1,2	17,7	2,8	19,7	16,5	10,3
2ºConc.	122,0	13,8	1,0	23,1	2,2	25,1	15,8	16,1
Rej.	689,0	77,9	0,4	59,2	0,8	55,2	12,7	73,6
Alim. Flut.	885,0		0,6		1,2		13,5	

Tabela 18 - Resultados obtidos no Teste 9

Ensaio 10	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	74,0	7,8	1,2	15,7	2,5	15,5	14,1	8,6
2ºConc.	163,0	17,1	1,0	26,9	2,2	30,6	15,0	20,3
Rej.	714,0	75,1	0,5	57,4	0,9	54,0	12,0	71,0
Alim. Flut.	951,0		0,6		1,2		12,7	

Tabela 19 - Resultados obtidos no Teste 10

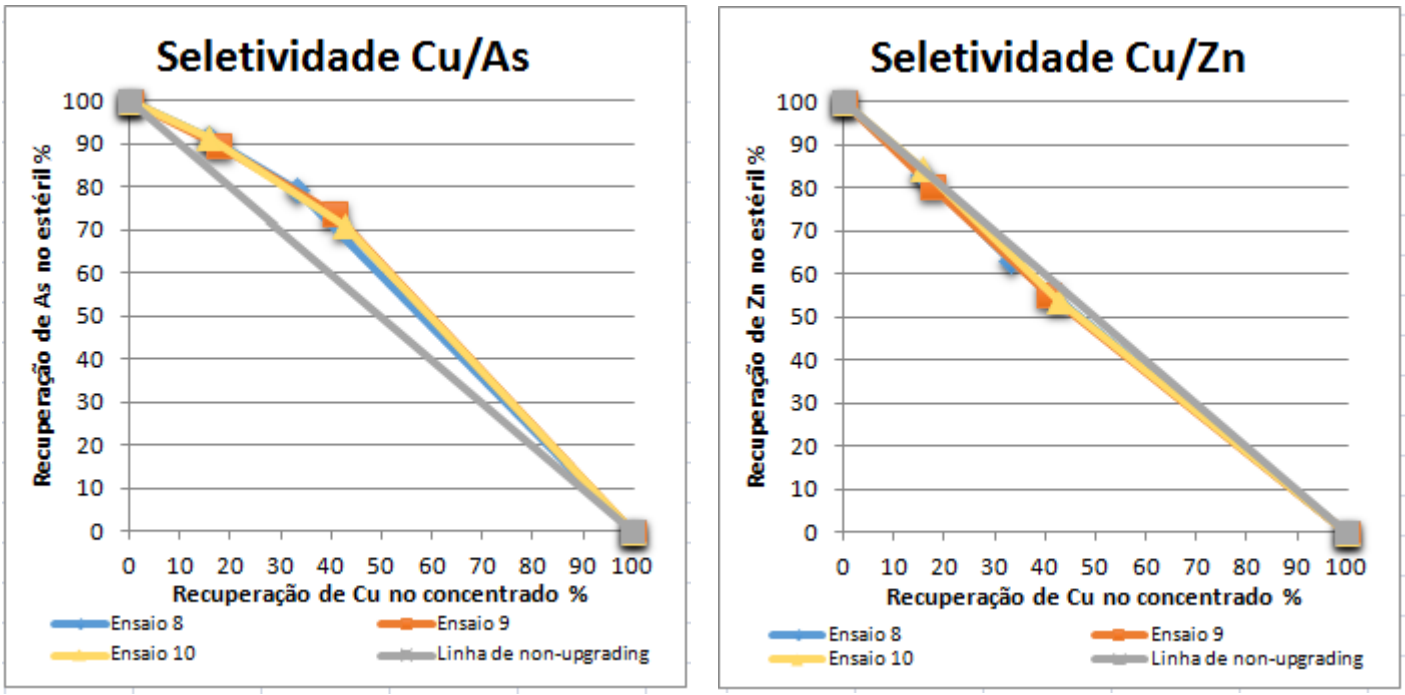


Figura 41 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 8, 9 e 10

4.3.4 Resultados dos ensaios com Carvão Ativado

As tabelas 20, 21 e 22 contemplam os resultados obtidos com a utilização deste reagente.

Ensaio 11	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	48,0	4,9	1,2	10,5	2,5	10,3	13,0	5,0
2ºConc.	62,0	6,3	1,3	15,1	2,9	15,3	15,7	7,9
Rej.	877,0	88,9	0,5	74,4	1,0	74,4	12,3	87,1
Alim. Flut.	987,0		0,5		1,2		12,6	

Tabela 20 - Resultados obtidos no Teste 11

Ensaio 12	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	87,0	10,0	1,2	21,7	2,7	22,1	15,8	12,1
2ºConc.	77,0	8,9	1,2	19,0	2,5	18,5	17,0	11,5
Rej.	703,0	81,1	0,4	59,3	0,9	59,4	12,3	76,4
Alim. Flut.	867,0		0,5		1,2		13,1	

Tabela 21 - Resultados obtidos no Teste 12

Ensaio 13	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	56,0	6,6	1,2	15,0	2,5	14,7	15,3	8,7
2ºConc.	85,0	10,1	1,1	20,7	2,3	20,6	15,0	13,0
Rej.	702,0	83,3	0,4	64,3	0,9	64,7	11,0	78,3
Alim. Flut.	843,0		0,5		1,1		11,7	

Tabela 22- Resultados obtidos no Teste 13

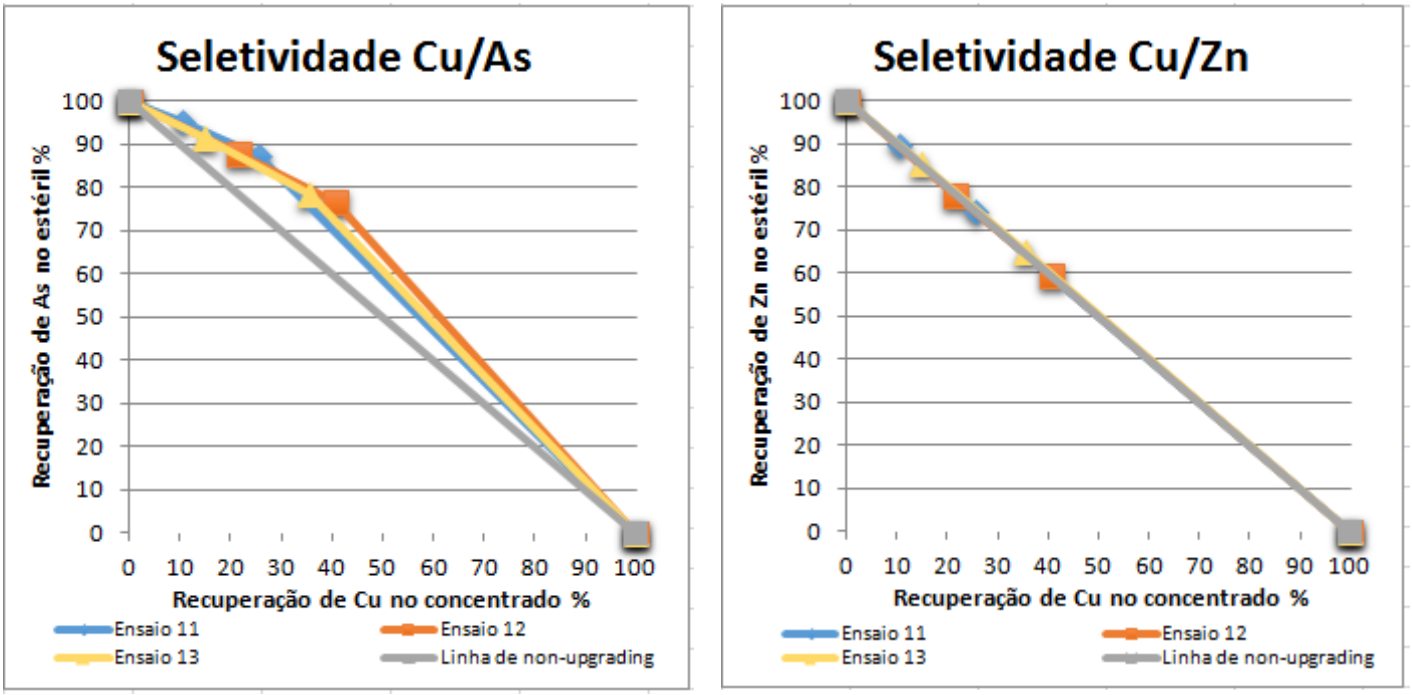


Figura 42 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 11, 12 e 13

4.4 Discussão final

A partir da observação dos resultados dos testes apresentados na Figura 43 pode concluir-se que o processo não é sensível às variações na estratégia de flutuação.

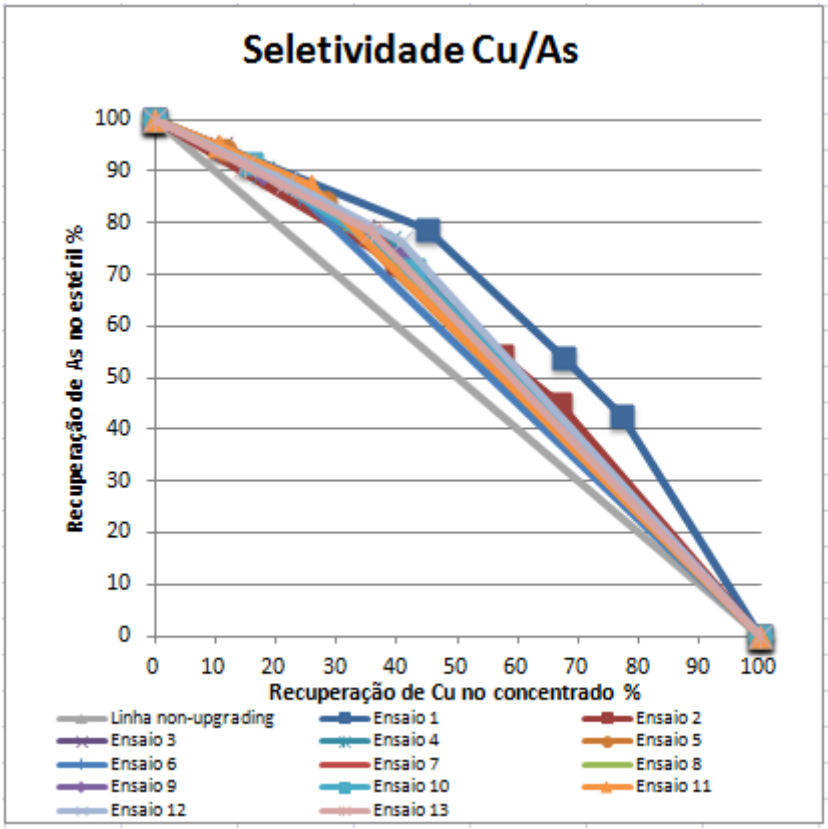


Figura 43 - Seletividade Cu/As dos ensaios experimentais

No gráfico de seletividade realizado para comparar os ensaios experimentais, feitos com cada um dos reagentes, é possível perceber que em nenhum deles se consegue indicar uma diferença significativa, sendo que em todos se pode assumir que têm valores muito semelhantes de recuperações de cobre nos concentrados e de arsénio e zinco nos estéreis resultantes dos ensaios de flutuação realizados.

Nesta fase, poderão existir duas potenciais causas para o insucesso da flutuação:

i) Excesso de material fino que poderá provocar flutuação por arrastamento indiscriminado, reduzindo a eficiência do processo, nomeadamente no que diz respeito à seletividade. Desta forma, decidiu-se efetuar a separação granulométrica do primeiro concentrado do Teste 12, e efetuar a análise química de cada um dos lotes granulométricos, de modo a verificar se os ultrafinos estão a contaminar o concentrado. Este estudo foi realizado num Cyclosizer com 60 g da amostra.

Figura 44 - 1º concentrado do Teste 12

Os resultados da análise dos cinco produtos provenientes do Cyclosizer (Figura 45) encontram-se contemplados na tabela 25.

	Massa (g)	Cu	Zn	As	W	Sn
T12/1ºConc. Cyclo 1	15,84	0,762	1,628	16,419	0,056	0,056
T12/1ºConc. Cyclo 2	15,57	0,860	2,301	17,485	0,088	0,065
T12/1ºConc. Cyclo 3	8,44	0,975	2,729	17,099	0,122	0,064
T12/1ºConc. Cyclo 4	5,74	1,134	2,874	17,184	0,126	0,060
T12/1ºConc. Cyclo 5	2,80	1,196	2,626	16,339	0,120	0,052
T12/1ºConc. Infra	11,61					

Tabela 23 - Resultados da análise no Cyclosizer do Teste 12

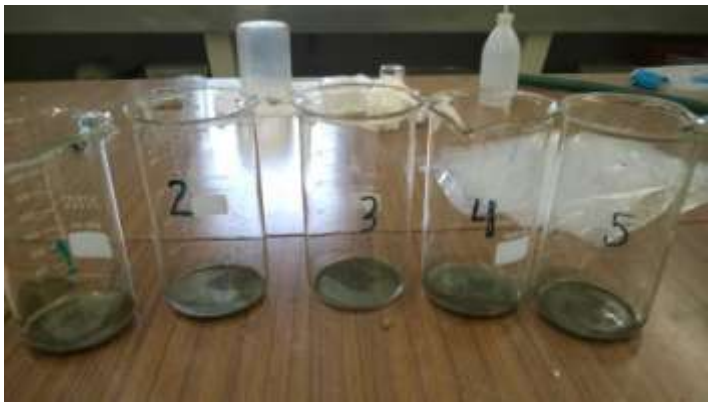


Figura 45 - Cinco produtos resultantes da análise do Teste 12

Os resultados do ensaio realizado no cyclosizer mostram que o problema de arrastamento não é uma questão significativa neste processo.

ii) As condições Eh/pH não são as mais propicias à flutuação do cobre e depressão do Zn e As. Desta forma, os valores de Eh correspondentes ao pH inicial e após acerto do pH, foram analisados cuidadosamente. Os resultados estão discriminados na tabela 24.

Ensaio	pH0	Eh0 (mV)	pHf	Ehf (mV)
Teste 3	4,0	475	10,5	88
Teste 4	4,0	438,3	10,5	123,6
Teste 5	4,0	400,5	10,5	49,5
Teste 6	4,1	397,4	10,5	71,3
Teste 7	4,0	443,5	10,5	125,8
Teste 8	3,9	402,5	10,5	51,6
Teste 9	3,9	393,9	10,5	75,6
Teste 10	3,9	428,3	10,5	100,4
Teste 11	3,7	422,6	10,5	49,2
Teste 12	4,0	409,8	10,5	36,1
Teste 13	3,7	428,1	10,5	92,7

Tabela 24 - Resultados obtidos do estudo do pH e Eh de cada ensaio

Da observação dos valores de Eh e pH da tabela pode verificar-se que as variações no valor de Eh são muito pequenas, o que poderá sugerir que todos os ensaios foram realizados na mesma área do diagrama Eh/pH. Mas, lendo os valores da tabela de forma mais atenta pode referir-se o seguinte:

- A polpa à saída da moagem tinha valores de Eh a variar entre 393 – 475 mV;
- Embora não muito diferente, a polpa onde foi adicionado H_2O_2 era ligeiramente mais oxidante;
- O aumento do pH com cal, ou NaOH, para os valores característicos da flutuação da calcopirite - pH = 10,5, traduz-se sistematicamente numa diminuição dos valores de Eh, apesar da introdução de oxigénio na polpa resultante da agitação. Estes valores situam-se entre 36,1 – 125,8 mV;

- A diminuição do Eh nos ensaios em que foi adicionado H_2O_2 não é tão acentuada, mas os valores continuam a ser muito baixos, quando comparados com os da polpa da moagem.

A aceitação da premissa defendida por alguns metalurgistas, de que a concentração seletiva dos diferentes minerais de sulfuretos presentes num minério complexo só é viável se a natureza da evolução geoquímica que presidiu à génese do jazigo for respeitada, suporta a decisão tomada de incluir no plano experimental a análise dos valores de Eh e pH a que a flutuação ocorre. Isto porque, deste ponto de vista a flutuação, como processo tecnológico, estará na continuação do processo de diferenciação. Por isso, na bibliografia são encontradas algumas tentativas de interpretar a flutuação em termos das condições redox e de pH da polpa, bem como alguns estudos e simulações numéricas do processo de flutuação utilizando os diagramas Eh/pH. Em alguns desses trabalhos (Gomes, Madureira, and Machado Leite 1987; Pritzker and Yoon 1984) é também estudada a adsorção dos coletores na superfície dos minerais em função das condições químicas da polpa. Quando a adsorção dos coletores ocorre há formação de composto metal-coletor, que serão os responsáveis por criar a hidrofobicidade das superfícies. A flutuação só deverá ocorrer se na polpa houver condições químicas para que o coletor seja adsorvido. Na Figura 46 está considerado o caso da flutuação de um minério de sulfuretos complexos com etilxantato de potássio.

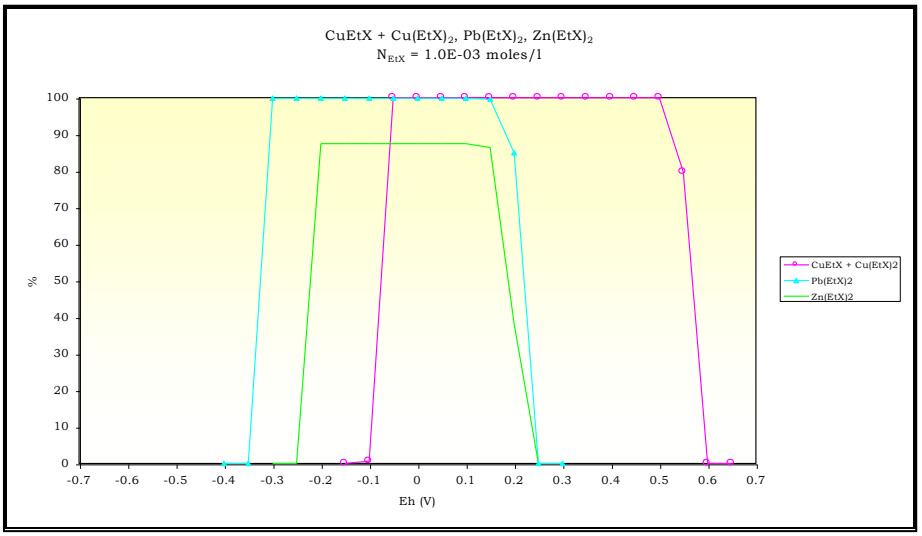


Figura 46 - Condições de estabilidade dos compostos metal-xantato

Como pode ser visto na figura as condições de oxidação em que o etilxantato de cobre (CuEtX e $Cu(EtX)_2$), de chumbo (PbEtX) e de zinco (ZnEtX) se formam, são diferentes:

- O composto ZnEtX (que corresponderá à blenda coletada) tem o seu campo de estabilidade entre Eh = -0,3 e 0,3 V;
- Os compostos de CuEtX e $Cu(EtX)_2$ (que corresponderá à calcopirite coletada) são estáveis em ambiente ligeiramente mais oxidante, Eh = -0,1 e 0,6 V.

Embora, o coletor usado não tivesse sido o etilxantato de potássio, ele pertencia igualmente ao grupo dos coletores sulfídricos, por isso pode-se assumir que o comportamento será muito semelhante.

Relembrando os valores de Eh da polpa de flutuação dos ensaios realizados [Eh a variar entre 0,0361 e 0,125 V], pode concluir-se que para esses valores quer o etilxantato de cobre, quer o de zinco seriam estáveis. Essa poderá se a razão pela qual não foi possível obter uma boa seletividade do processo. O comportamento da arsenopirite na presença dos coletores não foi estudada, mas será expectável, que o campo de estabilidade do composto xântico não seja muito diferente dos anteriores, por isso estaria também presente.

Para que a flutuação se tornasse mais seletiva, ou seja, para que o concentrado de calcopirite fosse mais limpo, sem blenda e arsenopirite, a polpa de flutuação deveria estar um pouco mais oxidada, um Eh da ordem de 0,6 V.

Como estas conclusões pareceram promissoras na interpretação dos resultados, foi desenhada uma nova estratégia a seguir nos ensaios futuros, que foi tentar alterar o potencial redox da polpa durante o ensaio de flutuação de forma a aproximarmo-nos dos valores de Eh em que apenas a calcopirite fosse flutuável.

5 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO EH/PH – ABORDAGEM EXPERIMENTAL

Nesta terceira fase foram realizados mais ensaios, baseados nos mesmos princípios e características da fase anterior, mas ao invés de simplesmente se estudar os valores de Eh, nesta fase foi prioridade estudar o comportamento das amostras ao variar intencionalmente o Eh.

O Eh foi medido primeiramente antes de moer a amostra, para se concluir acerca da sua variação desde o início do processo (pH=3,2), algumas das restantes medições foram realizadas na célula de flutuação em agitação, de forma a proteger o material da exposição ao oxigénio que pode alterar as suas características.

No ensaio 14, o procedimento foi em tudo semelhante aos anteriores excepto que o objetivo foi aumentar o valor de Eh através da adição de H_2O_2, já o ensaio 15 é resumido no aumento do número de medições de Eh e recolha de mais concentrados durante a flutuação, pois foi testado o conjunto entre o H_2O_2 que permite a subida do valor de Eh e MBS que consome iões Cu presentes na solução.

Os valores de Eh e pH medidos no ensaio 14 estão comtemplados na tabela 25.

	pH	Eh (mV)
Antes da moagem	3,2	540
Adição de cal	12,7	39
Momento inicial	4,6	345
Depois de acertar o pH	10,5	128,2
Adição de 1 ml de H_2O_2	10,5	83,7
Antes de flutuar, +0,5 ml de H_2O_2	-	233,8
Fim da flutuação	9,4	255,8

Tabela 25 - Valores de Eh e pH medidos durante o Teste 14

Os valores registados de Eh e pH do ensaio 15 são os seguintes:

	pH	Eh (mV)	Eh2 (mV)
Antes de agitação	4,0	371,6	-
Ajuste de pH	9,5	206	-
Adição 2 ml de H_2O_2	9,5	267	247
Adição do 1º reagente	9,5	242	-
Adição do coletor	9,4	272	293,5
Adição de 1ml H_2O_2	9,4	344	-
Após 1º concentrado	9,4	304	-
Adição de 3 ml de H_2O_2	8,9	375	-
Arejamento	8,9	341	-
Adição de MBS	8,9	263	-
Adição de mais MBS	9,3	221,6	-
Acerto do pH	10	204,6	213,9
Adição de 0,5 ml de H_2O_2	10	241,8	-
Ajuste do pH	10,5	205	-
Adição de 0,5 ml de H_2O_2	9,7	301,5	266
Fim do ensaio	9,7	271,7	-

Tabela 26 - Valores de Eh e pH obtidos no Teste 15

Façamos a análise e interpretação da variação do pH/Eh no ensaio 15 cujos resultados são apresentados na Tabela 26 e Figura 47.

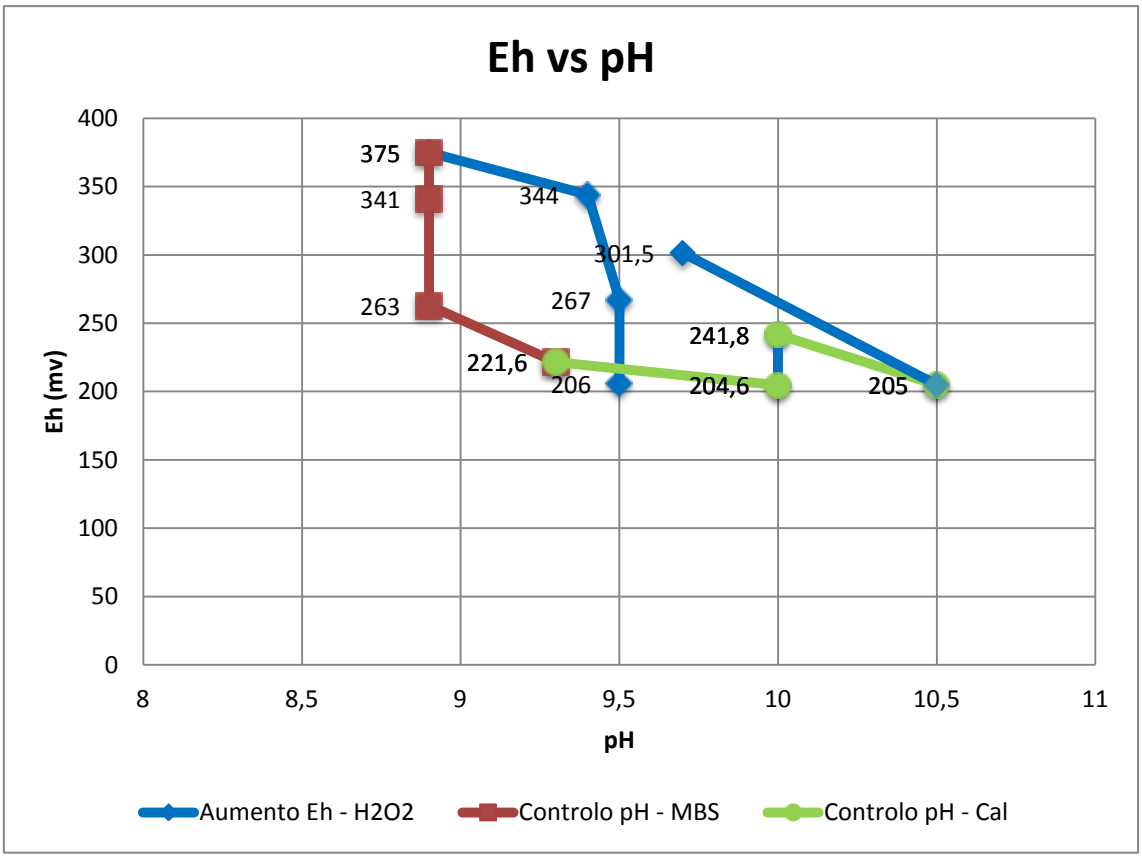


Figura 47 - Variação do potencial redox e do pH da polpa de flutuação - Ensaio 15

Tal como habitualmente após o pH ter sido regulado para 9,5, o Eh, que após a moagem era de 371,6 mV, baixou imediatamente para 206 mV. Como o objetivo era trabalhar com um Eh≥600 mV:

- Foram sendo adicionados diferentes volumes de H_2O_2. Como resultado os valores de Eh subiram, mas o pH baixou. Qualquer tentativa de aumentar o potencial redox, implicava uma diminuição do pH – Percurso azul da Figura 47;
- Porque o pH (= 8,9) era inferior ao desejável para a flutuação da calcopirite, foi decidido testar o controlo do pH, não com cal ou NaOH, como habitualmente, mas com um agente redutor- metabissulfito (MBS) e o resultado foi um aumento no pH e, como era de esperar uma diminuição do Eh – Percurso vermelho da Figura 47;
- Nova tentativa de aumentar o pH, mas desta vez com cal, o resultado foi o mesmo: o pH subiu e o Eh baixou - Percurso verde da Figura 47;
- Novas tentativas de controlo destes parâmetros foram feitas, mas qualquer tentativa de aumentar o Eh, traduzia-se na diminuição do pH e, qualquer tentativa de aumentar o pH traduzia-se numa diminuição do Eh – Percurso vermelho e verde.

Embora as condições de pH e Eh no interior da polpa de flutuação estejam, quando projetadas num diagrama Eh/pH, afastadas dos limites de estabilidade da água, pode ser feito um paralelismo entre duas situações.

Observando a Figura 48, é fácil de reconhecer que em certas condições para além de determinado valor de Eh, pode ser fisicamente impossível manter o valor de pH dentro os limites desejados [A, B e C]. O Eh vai subindo até atingir a barreira da super-oxidação do meio [B]. A partir daí o contínuo aumento do potencial redox do meio só será possível à custa de uma diminuição do pH [C]. Com o uso de reagentes redutores a evolução da polpa segue o percurso equivalente a A', B' e C', com aumento do pH. É pois inconsequente qualquer tentativa de controlo de pH através da adição de reagentes reguladores.

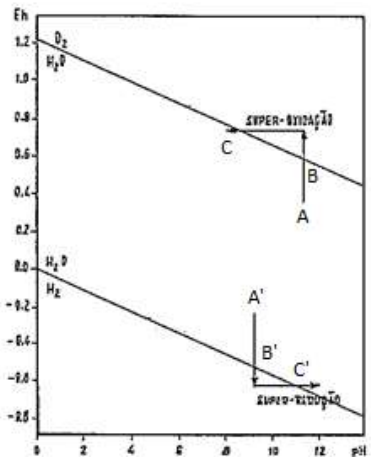


Figura 48 – Diagrama Eh/pH representando as condições de estabilidade da água (adaptado de Gomes 1987)

A conclusão que se acabou de referir, de que aparentemente a polpa atingia a super-oxidação para Eh's da ordem de 300-370 mV, pode ser corroborada pelos dados das Tabela 29 e Figura 48, em que se verifica que, apesar da adição sucessiva de volumes de H_2O_2, o potencial redox mantém-se praticamente inalterável, em valores que variam entre 317 e 359 mV. Fazendo um balanço global no que diz respeito às condições químicas da polpa, o objetivo inicial de fazer um ensaio de flutuação com um Eh próximo de 600 mV falhou, pois independentemente da estratégia utilizada, o potencial de oxidação foi sempre inferior a 400 mV. Não será pois de esperar que os resultados dos ensaios evidenciem uma muito boa seletividade entre Cu/Zn e Cu/As.

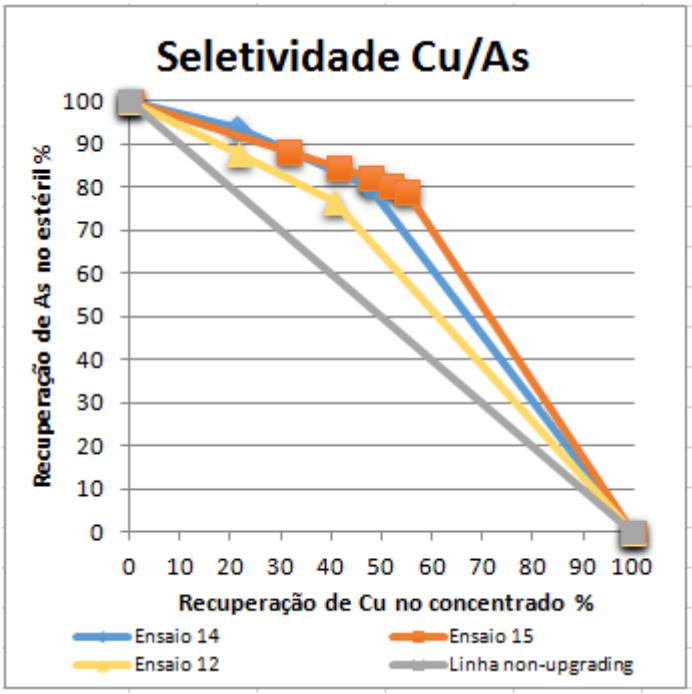
Os resultados dos dois ensaios iniciais desta fase foram os seguintes:

Ensaio 14	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	41,0	4,5	2,5	21,2	6,1	22,2	18,8	6,4
2ºConc.	83,0	9,1	1,5	26,4	3,8	28,2	19,7	13,5
Rej.	789,0	86,4	0,3	52,4	0,7	49,5	12,3	80,1
Alim. Flut.	913,0		0,5		1,2		13,2	

Tabela 27 - Resultados obtidos no Teste 14

Ensaio 15	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	70,0	65,4	1,8	31,7	3,9	31,5	16,1	11,6
2ºConc.	23,0	21,5	1,7	9,8	3,2	8,5	16,7	4,0
3ºConc.	14,0	13,1	1,8	6,4	4,4	7,1	16,6	2,4
4ºConc.	10,0	9,3	1,5	3,9	2,7	3,1	16,6	1,7
5ºConc.	10,0	9,3	1,3	3,4	2,4	2,8	16,2	1,7
Rej.	630,0	588,8	0,3	44,8	0,7	47,0	12,1	78,7
Alim. Flut.	107,0		3,7		8,2		90,7	

Tabela 28 - Resultados obtidos no Teste 15



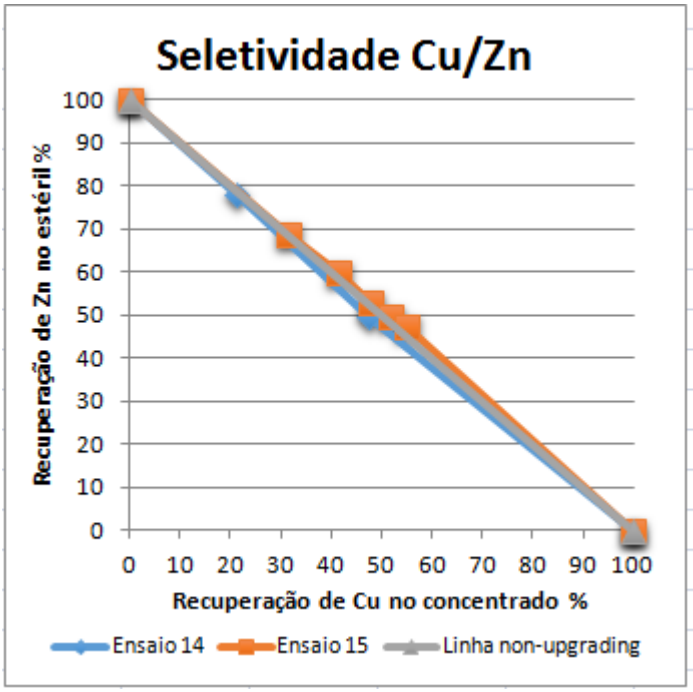


Figura 49 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos Testes 14 e 15

Através da comparação com um ensaio exemplo da fase anterior pode concluir-se que existe uma evidente melhoria na seletividade de cobre e arsénio. Conclui-se também através da observação da comparação entre o ensaio 14 e 15 que a utilização de MBS no ensaio 15 prova melhorar a seletividade em relação ao zinco.

No ensaio 16 e 17 o procedimento foi exatamente semelhante aos ocorridos anteriormente excepto que se tentou variar o valor de Eh através da adição de H_2O_2, com o principal objetivo de verificar as alterações no processo de flutuação com dois diferentes níveis de Eh. Em ambos os ensaios se utilizou o dobro dos reagentes em relação aos anteriores ($ZnSO_4$ - 600 g/t); $FeSO_4$ – 600 g/t) e retiraram-se dois concentrados, estudando assim a influência do valor de Eh desde o início do condicionamento. O pH em ambos foi ajustado no princípio sendo o seu valor pH=10,5.

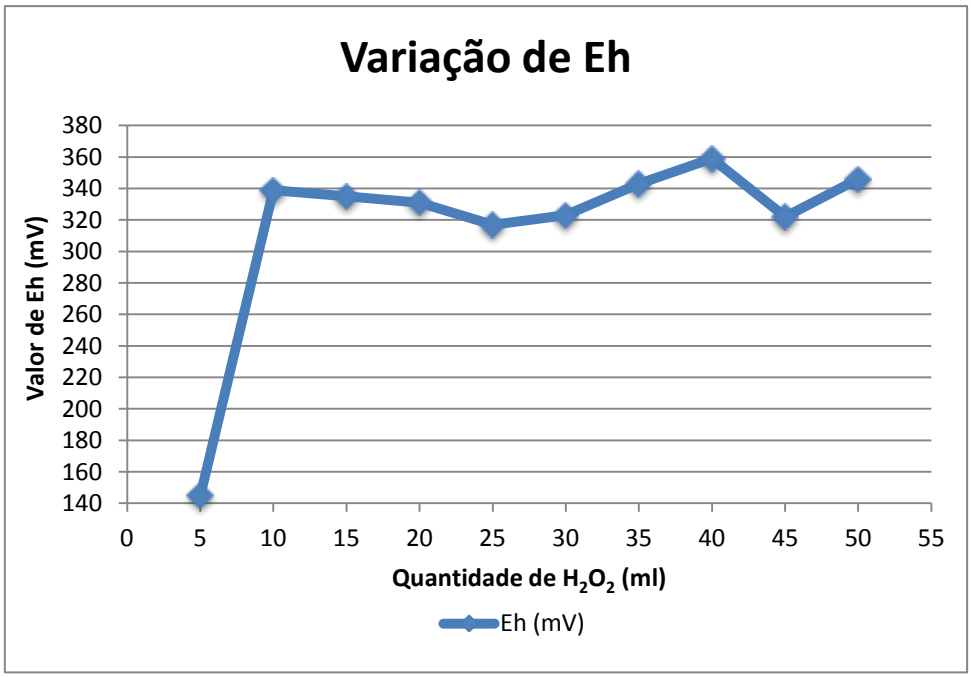


Figura 50 - Variação do valor de Eh com quantidade de H_2O_2 adicionado – Ensaio 16

	Eh (mV)
Adição de 2 g de MBS	102
Adição de 10 ml de H_2O_2	339
Adição de 5 ml de H_2O_2	373
Ajuste de pH e adição de 5 ml de H_2O_2	360
Antes de flutuar	326

Tabela 29 - Valores de Eh obtidos no ensaio 17

Os resultados obtidos nestes dois ensaios estão contemplados nas tabelas

Ensaio 16	**Massa**		**Cu**		**Zn**		**As**	
	g	**%**	**Teor (%)**	**Rec.**	**Teor (%)**	**Rec.**	**Teor (%)**	**Rec.**
1º Conc.	36,0	4,2	1,7	13,4	2,4	9,0	13,5	4,4
2ºConc.	100,0	11,6	1,1	23,6	2,1	21,2	13,7	12,4
Rej.	727,0	84,2	0,4	63,0	0,9	69,9	12,7	83,2
Alim. Flut.	863,0		0,5		1,1		12,8	

Tabela 30 - Resultados obtidos no Teste 16

Ensaio 17	Massa		Cu		Zn		As	
	g	%	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.	Teor (%)	Rec.
1º Conc.	34,0	3,7	1,8	13,7	2,7	10,4	13,9	4,3
2ºConc.	91,0	9,9	1,4	27,5	2,2	22,7	16,0	13,1
Rej.	793,0	86,4	0,3	58,8	0,7	66,9	11,5	82,6
Alim. Flut.	918,0		0,5		1,0		12,0	

Tabela 31 - Resultados obtidos no Teste 17

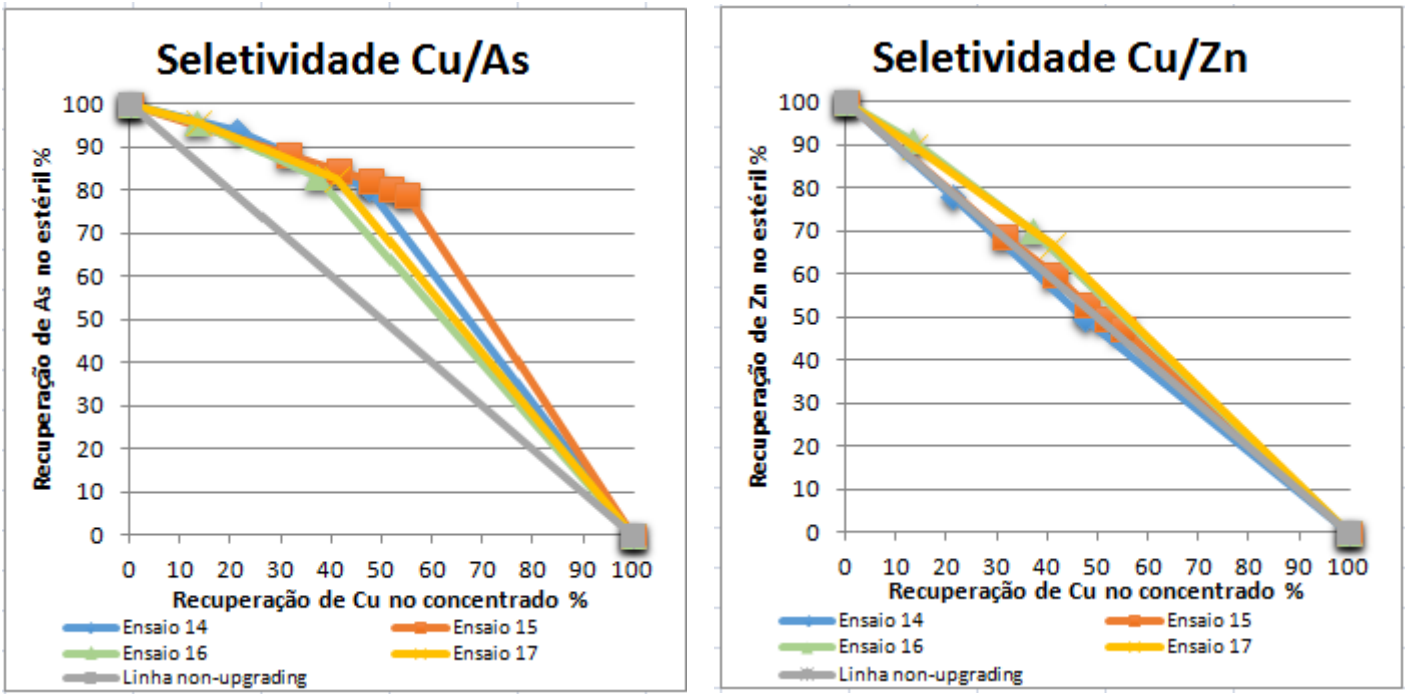


Figura 51 - Seletividade Cu/As e Cu/Zn nos ensaios 14,15,16 e 17

Na Figura 51 pode-se observar a comparação entre os ensaios realizados nesta fase e assim concluir que o 14 e o 15 se destacam na seletividade entre o cobre e o arsénio, no entanto na seletividade entre o cobre e o zinco os ensaio que se destacam mais são o 16 e o 17.

5.1 Discussão final

A comparação entre todos os ensaios realizados ao longo deste trabalho pode ser vista na Figura 52, onde se pode concluir que realmente os ensaios relativos ao estudo da alteração do Eh se destacam em termos de seletividade em relação aos restantes.

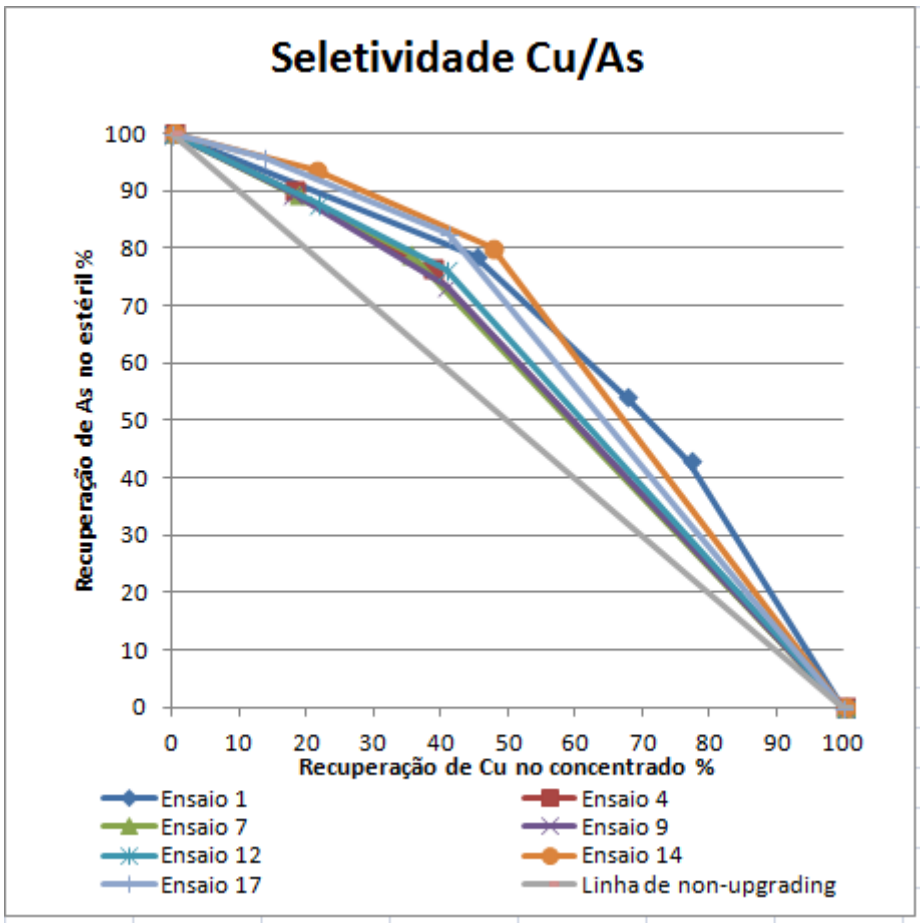


Figura 52 - Seletividade Cu/As nos Testes 1, 4, 7, 9, 12, 14 e 17

Esta diferença significativa entre as duas fases de ensaio é devida a algumas especificações do comportamento dos sulfuretos em relação à variação do valor de Eh no processo de flutuação.

Alguns estudos confirmam a relação existente entre a flutuação de sulfuretos e o valor de Eh, este parâmetro influência a composição da superfície dos sulfuretos através de oxidação superficial, esta oxidação pode ser um ponto positivo, melhorando a flutuação dos sulfuretos através da formação de espécies elementares de enxofre, ricas em enxofre e pobres em metais que facilitam a flutuação sem uso de coletores (Tolley, Kotlyar, and Van Wagoner 1996). Dependendo do valor de Eh, a superfície mineral pode facilitar a adsorção do coletor utilizado levando a uma maior eficiência na flutuação (Mu, Peng, and Lauten 2016). A adsorção do coletor na superfície dos minerais e a formação de compostos metal-coletor (ex.: compostos xânticos de Cu e Zn) estão dependentes das condições redox da polpa (Futuro da Silva 1999).

A diferença significativa entre as duas fases de ensaios é certamente devida a algumas especificações do comportamento dos sulfuretos em relação à variação do valor de Eh no processo de flutuação. Por isso, se apresenta de seguida uma tentativa de interpretar os resultados à luz dos diagramas Eh/pH da calcopirite, blenda e arsenopirite.

A seletividade Cu/As

Comparando os campos de estabilidade da calcopirite e da arsenopirite, Figura 53, verifica-se que o limite superior do campo de estabilidade da calcopirite se encontra em ambiente mais oxidante, à exceção dos valores extremamente ácidos.

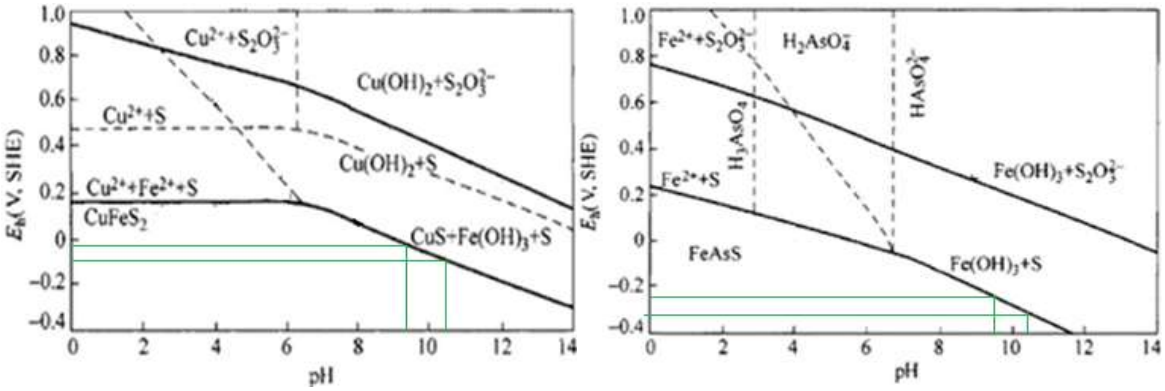


Figura 53 - Diagrama Eh/pH da calcopirite e da arsenopirite (adaptado de Ferreira 2017)

Considerando os valores de pH característicos da flutuação (pH = 9,5 – 10,5) é evidente a diferença entre os Eh's, próximo de zero para a calcopirite e inferior a -0,2 V na arsenopirite.

Alguns estudos têm mostrado que a flutuação e o desenvolvimento dos campos de estabilidade dos compostos formados, na superfície dos minerais, pelos coletores e os metais se desenvolvem em ambientes ligeiramente mais oxidantes que o do próprio sulfureto. Em algumas situações o limite inferior do campo de estabilidade desses compostos coincide com o limite superior dos sulfuretos. Se este fenómeno acontece com a calcopirite, galena e blenda, não há razões para suspeitar que com a arsenopirite não sucederá o mesmo, mas o seu limite superior será certamente numa região menos oxidante que o da calcopirite.

Pode-se assim supor que, durante o processo de flutuação, o ambiente químico criado no interior da célula se encontrará numa zona em que, os campos de estabilidade dos dois metais têm pontos em comum, no caso do Cu no limite inferior e no As no limite superior. O que leva a acreditar que, se tivesse sido possível oxidar um pouco mais a polpa, certamente teria sido possível uma melhor seletividade.

A seletividade Cu/Zn

Um raciocínio semelhante ao feito para a arsenopirite poderia também ser feito para a blenda, Figura 54.

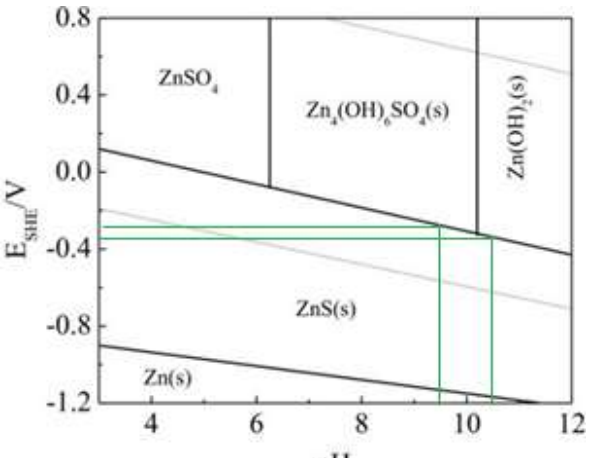


Figura 54 - Diagrama Eh/ph da calcopirite e da arsenopirite (adaptado de Ferreira 2017)

Para os valores de pH típicos da flutuação a blenda será estável até Eh próximos de -0,3 V, valores mais redutores que os dos minerais anteriormente considerados. Assim, seria de esperar que a seletividade Cu/Zn fosse melhor que a de Cu/As, o que não aconteceu nos ensaios. Ou o raciocínio não é válido, ou então existirão outros fenómenos que não estão contemplados, como por exemplo fenómenos de super-ativação provocada pela existência de grande quantidade de iões Cu^{+} e Cu^{2+} presentes na polpa.

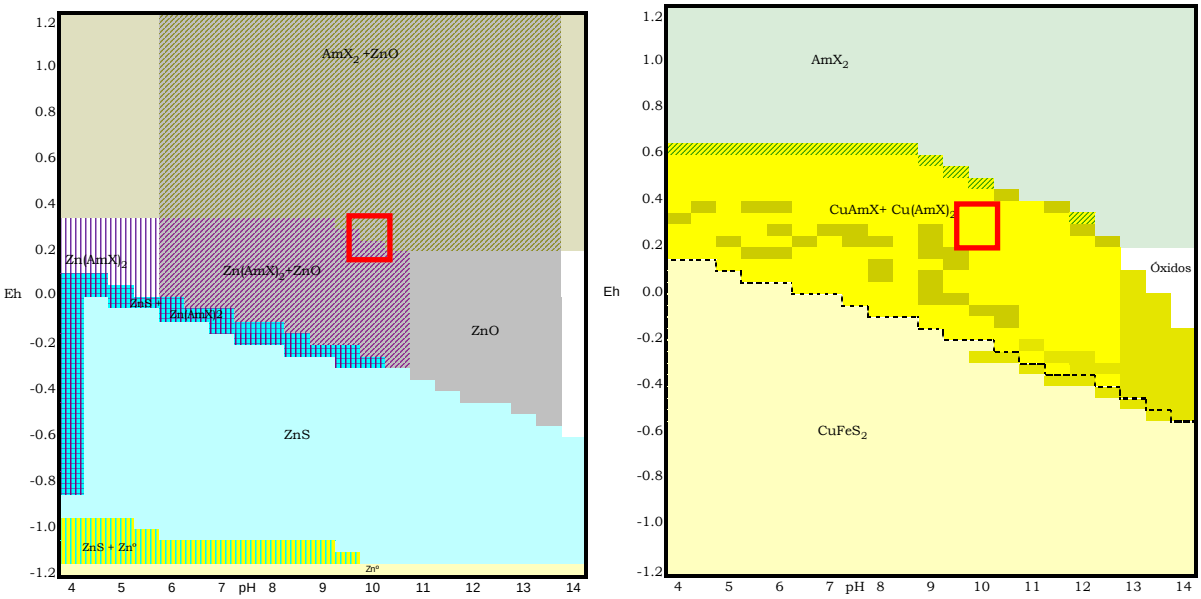


Figura 55 - Diagramas Eh/pH da calcopirite e da blenda com representação dos compostos metal-xantato
(adaptado de Magalhães Futuro da Silva 1999)

A análise da Figura 55 permite concluir que, tal como tinha sido referido no capítulo anterior o campo de estabilidade dos compostos xânticos, no diagrama Eh/pH da blenda, é menos extenso na escala do Eh, além de que apenas se desenvolve para valores de pH inferiores 11.

Nas figuras o quadrado representa uma aproximação às condições químicas da polpa de flutuação em que os ensaios decorreram. Mas, não se deve esquecer que estes diagramas, são construídos com dados termodinâmicos, para sustâncias puras, logo devem ser usados com cuidado, devem ser interpretados como modelos aproximados, e não como a realidade do interior da célula. No diagrama da blenda ele posiciona-se mesmo no limite superior do

composto xântico, enquanto no da calcopirite ele se encontra mais no interior. Consequentemente a diferenciação dos dois minerais durante a flutuação deverá ser má, pois os campos de estabilidade estão sobrepostos.

Mas, esta tinha sido também a conclusão para a arsenopirite, que no entanto apresentava uma melhor seletividade Cu/As. Porque será pior a seletividade Cu/Zn?

Nas últimas décadas têm sido grandes os avanços no sentido de compreender as reações nas superfícies dos minerais, sendo o principal resultado o reconhecimento de que as reações envolvem transferências de carga. Mas, muitas questões continuam ainda sem resposta acerca da natureza e mecanismo das reações de ativação em que iões Zn da rede atómica da blenda trocam com iões cobre. Hoje, apesar do grande desenvolvimento tecnológico da flutuação continua-se a lidar com alguns fenómenos para os quais ainda não se encontrou resposta, como por exemplo, qual ou quais os produtos e mecanismos responsáveis pela modificação das propriedades superficiais da blenda na presença de iões cobre. Mas, desde que foi feita a descoberta de que o sulfato de cobre tinha a propriedade de ativar a blenda, aumentando a sua flutuabilidade, transformou este acontecimento numa rotina empírica que se conservou até aos nossos dias: sempre que se pretende flutuar blenda, quer diretamente, quer após a depressão com $ZnSO_4$. Por outro lado, é também reconhecido que a flutuabilidade da blenda aumenta por ativação induzida, quando esta está em presença de calcopirite, por efeito dos iões Cu^{2+}, resultante da alteração deste último mineral.

Esta poderá ser uma justificação para o mau desempenho da blenda nos ensaios de flutuação – a dificuldade a deprimi-la e a ainda maior dificuldade em obter um concentrado de blenda vendável. Durante o longo período em que os estéreis da flutuação da lavaria da Mina da Panasqueira estiveram depositados na barragem de lamas do Cabeço do Pião, muitas foram as reações químicas – hidrólise, dissolução, oxidação-redução, entre outras, que alteraram os vários minerais presentes, libertando cobre e outros metais, precipitando neo-minerais, que poderão ser os responsáveis pela super-ativação da blenda.

6 CONCLUSÕES

6.1 Objetivos realizados

A realização desta dissertação contribuiu para a continuação do estudo da problemática do reprocessamento de rejeitados armazenados na barragem de Cabeço do Pião da mina da Panasqueira, de maneira a recuperar metais úteis presentes na barragem com um teor possivelmente interessante em termos económicos e ambientais.

Os estudos anteriores realizados neste âmbito dedicaram-se somente à recuperação de cobre e não à recuperação dos metais úteis presentes na amostra de forma a promover a sua comercialização e a melhoria no seu armazenamento. No entanto, com o desenrolar deste trabalho foram surgindo diversas dificuldades na flutuação que levou a recuperação de cobre a ocupar a totalidade do tempo disponível para a execução do mesmo. A utilização de reagentes para desativação de sulfuretos não foi suficiente, por esse motivo conclui-se através de uma nova fase de ensaios, que o valor de Eh era um fator determinante no sucesso da seletividade entre cobre e arsénio.

O presente trabalho foi um estudo fundamental de aplicação da flutuação a materiais armazenados na barragem a profundidade da ordem dos 2,5 m, o que significa que, se a barragem está encerrada desde 1996, este material possui um tempo de envelhecimento significativo o que pode comprometer os resultados contemplados neste trabalho.

6.2 Dificuldades e trabalho futuro

As dificuldades sentidas ao longo da realização deste trabalho foram as seguintes:

- A flutuação não se mostrou seletiva o suficiente para se obter concentrados de cobre superiores a 1,4 % e com a problemática de obter teores de zinco na ordem dos 3 % e arsénio na ordem dos 17 %;
- Como dito anteriormente, as amostras estão armazenadas na barragem há muitos anos, expostas à atmosfera, o que pode levar a uma provável alteração química dos minerais principais, nomeadamente os sulfuretos;
- Os sulfuretos, como explicado anteriormente, são termodinamicamente instáveis na presença de oxigénio, portanto é expectável que a oxidação destes conduza a modificações superficiais de maneira a atingir um novo equilíbrio. Estas alterações constantes tornam difícil de compreender e encontrar um método otimizado para tratar este material.

Através da observação da comparação entre os ensaios realizados em todas as fases de estudo deste trabalho pode-se concluir a tendência de que o potencial redox é sem dúvida um aspeto fundamental na desativação dos sulfuretos.

Em estudos posteriores ao apresentado deve-se tomar toda a atenção necessária à forma como o valor de Eh influencia o processo de flutuação de sulfuretos, nomeadamente a eficiência da sua seletividade entre Cu e As, dominando todos os limites da amostra e os seus comportamentos. A utilização de MBS no condicionamento da flutuação pode também afetar a seletividade mas desta vez entre Cu e Zn, provado por observação da comparação entre o ensaio onde ocorreu esta adição e os restantes, por este motivo será também interessante estudar de forma mais aprofundada e cuidada da utilização deste reagente para conseguir resultados de maior sucesso na seletividades destes dois metais.

6.3 Apreciação final

Os resultados finais estão um pouco longe de atingir o sucesso, como em estudos anteriores, no entanto, abriu mais portas de investigação que podem caminhar para resultados mais animadores.

Portanto, as conclusões finais deste trabalho podem ser estabelecidas como:

- Por flutuação de espumas é possível atingir recuperações de cobre na ordem dos 20%, a partir de amostras com longo tempo de envelhecimento;
- A presença de partículas ultrafinas, abaixo de 0.009 mm, é uma preocupação importante devido ao seu efeito prejudicial no desempenho do processo de flutuação, nomeadamente o alto consumo de reagentes, o grau de arrastamento que afeta o teor do concentrado e revestimento por lamas que impede o contacto direto com os coletores e/ou com as bolhas de ar;
- O desenlameamento prévio é sem dúvida importante para prevenir a presença de partículas ultrafinas que comprometem a eficácia da flutuação;
- Apesar de todas as dificuldades sentidas, foi possível chegar a conclusão que o potencial redox é fundamental para controlar a seletividade do processo de flutuação;
- Durante este estudo observou-se que o aumento de Eh contribuiu para progredir na seletividade de Cu/As.
- A utilização do conjunto entre MBS e H_2O_2 antes de iniciar a flutuação pode contribuir para melhores resultados na seletividade entre Cu/Zn.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agorhom, E.A., W. Skinner, and M. Zanin. 2014. "Diethylenetriamine Dpression of Cu-Activated Pyrite Hydrophobised by Xanthate." *Minerals Engineering* 57: 36–42.

Benvindo da Luz, Adão, João Alves Sampaio, and Silvia Cristina Alves França. 2010. *Tratamento de Minérios 5ª Edição*. Rio de Janeiro.

Boulton, A., D. Fornasiero, and J. Ralston. 2001. "Depression of Iron Sulphide Flotation in Zinc Roughers." *Minerals Engineering* 14: 1067–79.

Bulatovic, S.M. 1999. "Use of Organic Polymers in the Flotation of Polymetalliuc Ores: A Review." *Minerals Engineering* 12: 341–54.

Bulut, G., A. Ceylan, B. Soylu, and F. Goktepe. 2011. "Role of Starch and Metabisulphide on Pure Pyrite and Pyritic Copper Ore Flotation." *Problems Mineral Processing* 48: 39–48.

Cytec. n.d. *Mining Chemicals. Book*.

Ekmekçl, Z., and H. Demirel. 1997. "Effects of Galvanic Interation on Collectorless Flotation Behaviour of Chalcopyrite and Pyrite." *International Jounal of Mineral Procesing* 52: 31.48.

Fernando, Paulo, Almeida Braga, Hudson Jean, and Bianquini Couto. 2007. "Capítulo IV – Ensaios De Classificação Granulométrica Por Meio De Cicloclassificador." In *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais – CETEM/MCT*. http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/1021/Cap 4 Ensaios de Cicloclassifição Granulométrica por meio de Cicloclassificador.pdf?sequence=1.

Ferreira, Claudia. 2017. "Reprocessamento de Lamas Estéreis Para Recuperação de Calcopirite." Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Figueiredo, Janine, Maria Cristina, Kristina Matos, Diogo Martins, and Aurora Futuro. 2018. "Tailings Reprocessing from Cabeço Do Pião Dam in Central Portugal : A Kinetic Approach of Experimental Data Tailings Reprocessing from Cabeço Do Pião Dam in Central Portugal : A Kinetic Approach of Experimental Data." *Journal of Sustainable Mining* 17 (3): 139–44. https://doi.org/10.1016/j.jsm.2018.07.001.

"Flotation and Other Surface Separations." n.d. Chapter sixteen of Book.

Fuerstenau, M.C., J.D. Miller, and M.C. Kuhn. 1985. *Chemistry of Flotation - Fuerstenau.Pdf*.

Gallios, G.P., and K.A. Matis. 1998. *Mineral Processing and the Environment*. Edited by G.P. Gallios and K.A. Matis. Kluwer Academic Publishers.

Gomes, J.H.M., C.M. Madureira, and Mário Rui Machado Leite. 1987. "Controlo Eh/PH Em Flutuação de Sulfuretos." *Estudos, Notas e Trabalhos, D.G.G.M.* 29: 59–69.

Gonçalves, Anselmo. 2019. "Exploração Mineira e Impactes Ambientais: O Caso Das Minas Da Panasqueira." Livro. Coimbra.

He, S., W. Skinner, and D. Fornasiero. 2006. "Effect of Oxidation Potential and Zinc Sulphate on the Separation on the Separation of Chalcopyrite from Pyrite." *International Jounal of Mineral Procesing* 80 (2–4): 169–76.

Huang, C., S. Grano, and W. Skinner. 2006. "Galvcanic Interation between Grinding Media and Arsenopyrite and Its Effect on Flotation: Part II. Effect of Grinding on Flotation."

International Jounal of Mineral Procesing 78: 198–213.

Kagambega, N., S. Sawadogo, O. Bamba, P. Zombre, and R. Galvez. 2014. "Acid Mine Drainage and Heavy Metals Contamination of Surfcace Water and Soil in Southwest Burkina Faso." *Internacional Journal of Multidisciplinary Academic Research* 2(3): 9–19.

Kelly, C., et al. 1979. *Geologic,Fluid Inclusions and Stable Isotope Studies of the Tin-Tungsten Deposits of Panasqueira, Portugal*.

Kok, By S K D E, and B Se Eng. 1972. "Differential Flotation of Copper-Zinc at Prieska Copper Mines (Pty) Limited : A Pre- Liminary Report," no. July.

Li, Y., J. Chen, D. Kang, and J. Guo. 2012. "Depression of Pyrite in Alkaline Medium and Its Subsequent Activation by Copper." *Minerals Engineering* 26: 26–69.

Liu, R., W. Sun, Y. Hu, and D. Wang. 2009. "Effect of Organic Depressant Lignosulfonate Calcium on Separation of Chalcopyrite from Pyrite." *South University Technology* 16: 753–57.

LNEG. 1993. "Relatório Do Projeto Europeu - MA2M - 0034."

LNEG. 2015. "Relatório Interno Para a BERALT - 2015."

Lutandula, Michel Shengo, and Banza Maloba. 2013. "Recovery of Cobalt and Copper through Reprocessing of Tailings from Flotation of Oxidised Ores." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (4): 1085–90. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.025.

Machado Leite, Mário Rui. 1989. *Tratamento de Matérias Primas e Resíduos*.

Magalhães Futuro da Silva, Aurora. 1999. "A Influência Do Controlo Eh/PH Em Flutuação Diferencial de Sulfuretos Complexos." Faculdade de engenharia da Universidade do Porto.

Martins da Silva, Nuno Miguel. 2010. "Observações, Reflexões e Recomendações Em Torno Da Escombreira Do Cabeço Do Pião, Silvares, Fundão." Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Metso. n.d. *Basics in Minerals Processing. Book*.

Miller, J.D., R. Du Plessis, D. Kotlyar, X. Zhu, and G.L. Simmons. 2002. "The Low-Potencial Hydrophobic State of Pyrite in Amyl Xanthate Flotation with Nitrogen." *International Jounal of Mineral Procesing* 67 (1–4): 1–15.

Mu, Yufan, Yongjun Peng, and Rolf A Lauten. 2016. "The Depression of Pyrite in Selective Flotation by Different Reagent Systems – A Literature Review." *Minerals Engineering* 96–97: 143–56. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.018.

Neto, Elias Fagury. 2012. *Flotação*. Material didático referente à disciplina *Tecnologia Mineral*, do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará

Pritzker, M.D., and R.H. Yoon. 1984. "Thermodynamic Calculations and Electrochemical Studies on Galena-Ethyl Xanthate System." *Proceedings of the Int. Symp. Electrochemical in Min. and Metal Processing* 84: 26–53.

Pugh, R.J. 1989. "Macromolecular Organic Depressants in Sulphide Flotation - A Review." *International Jounal of Mineral Procesing* 25: 101–30.

Sampaio, João Alves, e Carlos Adolpho M Baltar. 2007. "Ensaios de Flotação." Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais.

Sousa, Rui. 2014. “Estudo Da Flutuação de Minérios de Sulfuretos Maciços - Aljustrel." Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Tolley, W., D. Kotlyar, and R. Van Wagoner. 1996. *Fundamental Electrochmical Studies of Sulfide Mineral Flotation*.

Vasconcelos Pinto, Filipe Miguel. 2014. “Estudo Da Distribuição Do Estanho Na Mina Da Panasqueira.”

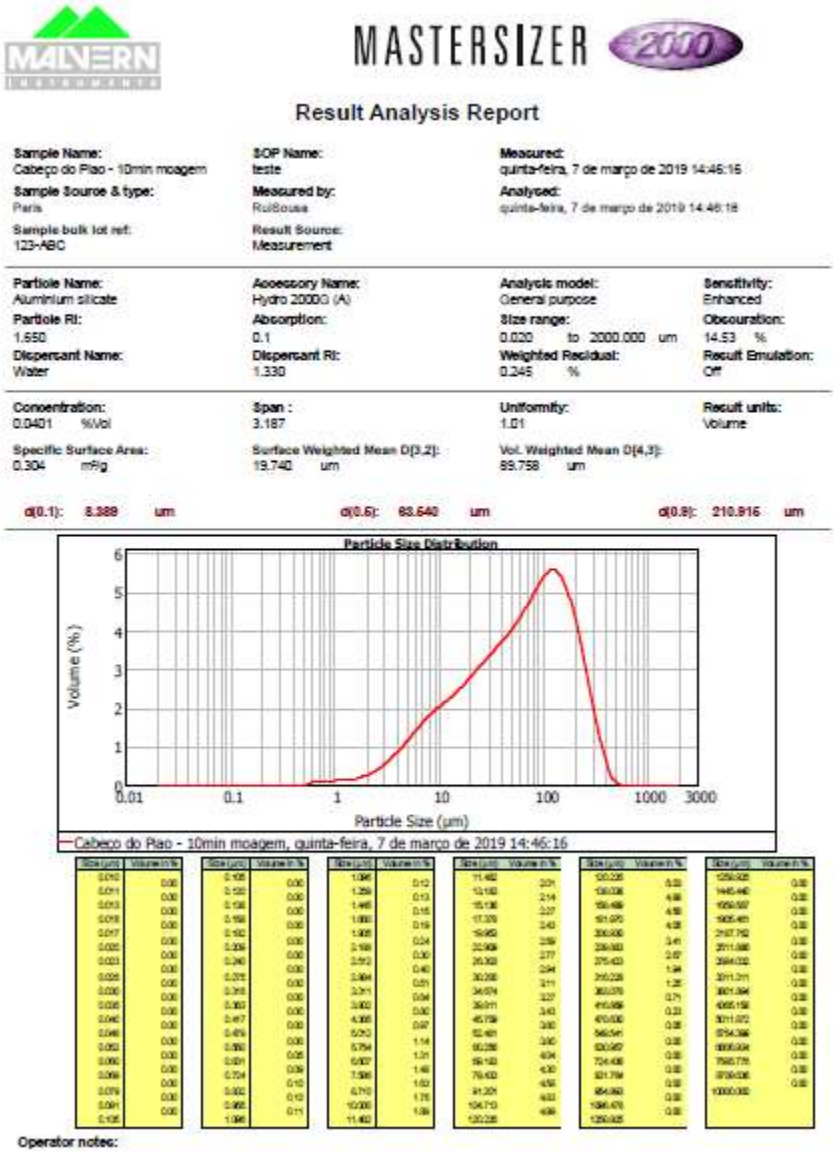
Wang, Xiang-Huai, and K.S. Eric Forssberg. 1991. “Mechanisms of Pyrite Flotation with Xanthates.” *International Jounal of Mineral Procesing* 33 (1–4): 275–90.

Wheeler, Adam. 2016. “Mineral Resources and Reserves of the Panasqueira Mine, Portugal.” England.

Wills, B.A. 1992. *Mineral Processing Technology*. Elsevier S.

8 ANEXOS

Nas imagens seguintes encontram-se as análises completas dos tempos de moagem:



MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name: Cabeço do Pião - 10min moagem	**SOP Name:** teste	**Measured:** quinta-feira, 7 de março de 2019 14:46:16
Sample Source & type: Paris	**Measured by:** RuiSousa	**Analysed:** quinta-feira, 7 de março de 2019 14:46:18
Sample bulk lot ref: 123-ABC	**Result Source:** Measurement	

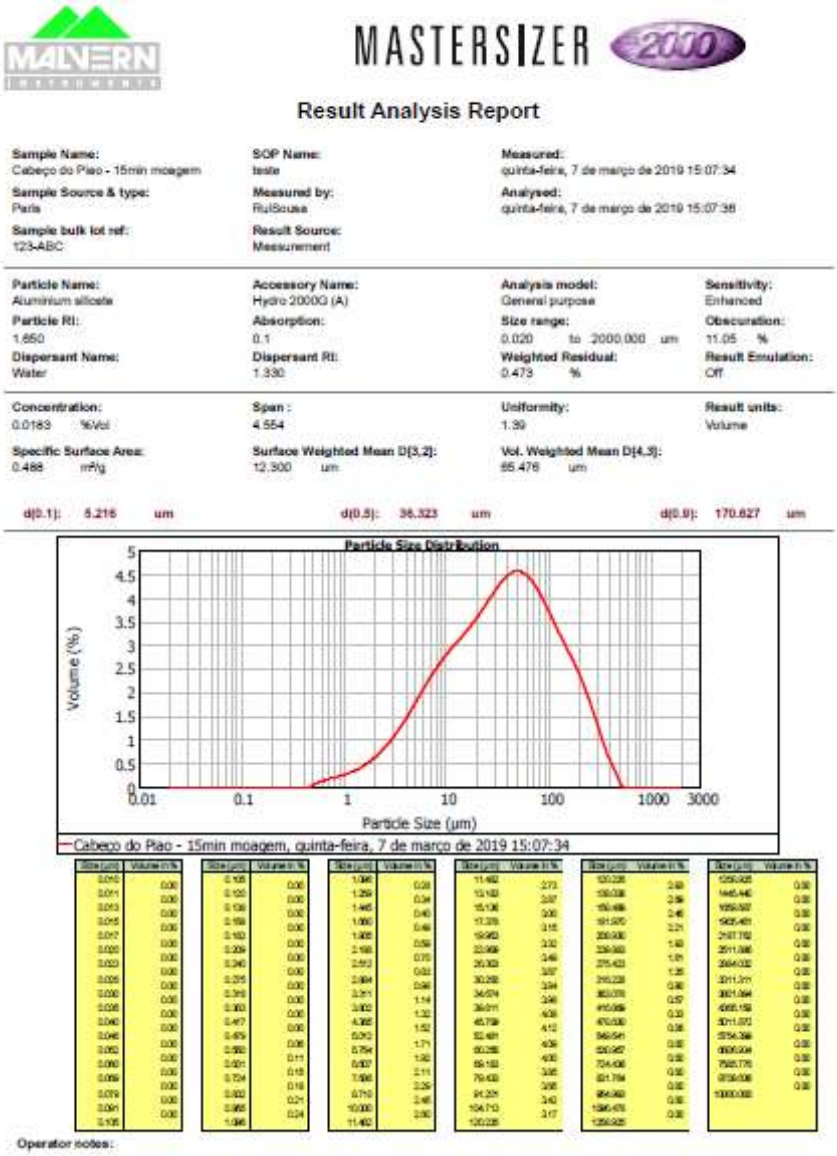
Particle Name: Aluminium silicate	**Accessory Name:** Hydro 2000G (A)	**Analysis model:** General purpose	**Sensitivity:** Enhanced
Particle RI: 1.550	**Absorption:** 0.1	**Size range:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 14.53 %
Dispersant Name: Water	**Dispersant RI:** 1.330	**Weighted Residual:** 0.245 %	**Result Emulation:** Off

Concentration: 0.0401 %Vol	**Span :** 3.187	**Uniformity:** 1.01	**Result units:** Volume
Specific Surface Area: 0.304 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2]:** 19.740 um	**Vol. Weighted Mean D[4,3]:** 89.758 um	

d(0.1): 8.389 um d(0.5): 63.640 um d(0.9): 210.916 um

Operator notes:

Figura 56 - Análise completa tempo de moagem 10 min



MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name: Cabeço do Piao - 15min moagem
SOP Name: teste
Measured: quinta-feira, 7 de março de 2019 15:07:34
Sample Source & type: Pais
Measured by: RuiSousa
Analysed: quinta-feira, 7 de março de 2019 15:07:38
Sample bulk lot ref: 123-ABC
Result Source: Measurement

Particle Name: Aluminium silicate
Accessory Name: Hydro 2000G (A)
Analysis model: General purpose
Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.650
Absorption: 0.1
Size range: 0.020 to 2000.000 um
Obscuration: 11.05 %
Dispersant Name: Water
Dispersant RI: 1.330
Weighted Residual: 0.473 %
Result Emulation: Off

Concentration: 0.0183 %Vol
Span : 4.554
Uniformity: 1.39
Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.488 m²/g
Surface Weighted Mean D[3,2]: 12.300 um
Vol. Weighted Mean D[4,3]: 65.476 um

d(0.1): 5.216 um
d(0.5): 36.323 um
d(0.9): 170.627 um

Operator notes:

Figura 57 - Análise completa tempo de moagem 15 min

MALVERN INSTRUMENTS

MASTERSIZER 2000

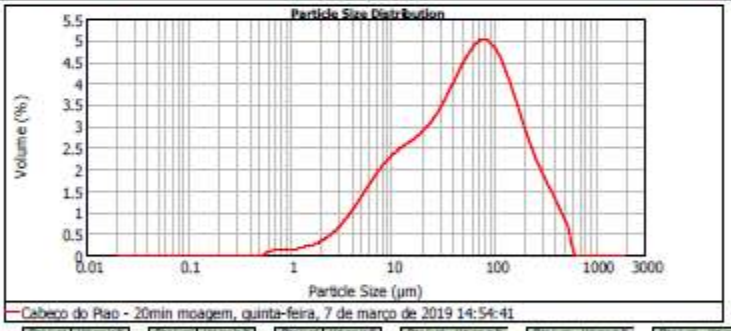
Result Analysis Report

Sample Name: Cabeço do Piao - 20min moagem	**SOP Name:** teste	**Measured:** quinta-feira, 7 de março de 2019 14:54:41
Sample Source & type: Paris	**Measured by:** RuiSousa	**Analysed:** quinta-feira, 7 de março de 2019 14:54:43
Sample bulk lot ref: 123-ABC	**Result Source:** Measurement	

Particle Name: Aluminium silicate	**Accessory Name:** Hydro 2000G (A)	**Analysis model:** General purpose	**Sensitivity:** Enhanced
Particle RI: 1.650	**Absorption:** 0.1	**Size range:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 11.22 %
Dispersant Name: Water	**Dispersant RI:** 1.330	**Weighted Residual:** 0.704 %	**Result Emulation:** Off

Concentration: 0.0263 %Vol	**Span :** 3.949	**Uniformity:** 1.24	**Result units:** Volume
Specific Surface Area: 0.349 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2]:** 17.182 um	**Vol. Weighted Mean D[4,3]:** 88.203 um	

d(0.1): 7.225 um d(0.5): 53.639 um d(0.9): 219.046 um



Operator notes:

Figura 58 - Análise completa tempo de moagem 20 min

As análises realizadas do Teste 1 ao 7 na fluorescência de raio-X estão contempladas nas figuras seguintes:

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Dissertação de Mestrado Catarina Mendes - Estudo da flutuação diferencial de sulfuretos como solução o aproveitamento dos estéreis depositados na escombreira do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste1/Cu average	Mining Mode	09/04/2019	16:20:33	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste1/Cu 1	1.57	2.07	9.77	0.09	0.08
Teste1/Cu 2	2.03	2.57	13.37	0.12	0.14
Teste1/Cu 3	1.87	2.54	12.40	0.11	0.10
Average	1.82	2.39	11.85	0.11	0.11
±	0.190	0.226	1.523	0.013	0.021
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste1/Zn average	Mining Mode	09/04/2019	16:24:56	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste1/Zn 1	0.94	1.78	15.60	0.09	0.17
Teste1/Zn 2	0.87	1.54	11.83	0.07	0.15
Teste1/Zn 3	1.04	1.83	15.38	0.09	0.19
Average	0.95	1.72	14.27	0.08	0.17
±	0.071	0.127	1.729	0.010	0.016
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste1/As average	Mining Mode	09/04/2019	16:29:16	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste1/As 1	0.84	1.19	13.57	0.10	0.36
Teste1/As 2	0.76	1.03	11.77	0.09	0.33
Teste1/As 3	0.97	1.36	16.48	0.12	0.43
Average	0.85	1.19	13.94	0.10	0.37
±	0.086	0.135	1.939	0.014	0.042
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste1/Rej average	Mining Mode	09/04/2019	16:32:51	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste1/Rej 1	0.25	0.38	6.06	0.06	0.26
Teste1/Rej 2	0.23	0.39	6.07	0.07	0.25
Teste1/Rej 3	0.24	0.40	6.30	0.07	0.27
Average	0.24	0.39	6.14	0.07	0.26
±	0.005	0.008	0.110	0.004	0.009
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste1/Lamas average	Mining Mode	09/04/2019	16:36:39	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste1/Lamas 1	0.75	0.86	8.78	0.07	0.31
Teste1/Lamas 2	1.19	1.43	15.43	0.12	0.53
Teste1/Lamas 3	1.11	1.30	14.24	0.11	0.48
Average	1.02	1.20	12.82	0.10	0.44
±	0.189	0.243	2.894	0.023	0.094
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste2/Cu average	Mining Mode	09/04/2019	16:40:44	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste2/Cu 1	1.21	2.00	14.71	0.06	0.18
Teste2/Cu 2	1.18	2.05	14.33	0.07	0.13
Teste2/Cu 3	1.32	2.19	15.69	0.08	0.16
Average	1.24	2.08	14.91	0.07	0.16
±	0.060	0.081	0.575	0.005	0.020
Reference:					

22/07/2019 - Page 1

Figura 59 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 1

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste2/Zn average	Mining Mode	09/04/2019	16:44:39	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste2/Zn 1	0.98	2.03	17.09	0.10	0.27
Teste2/Zn 2	0.99	2.08	17.98	0.09	0.31
Teste2/Zn 3	0.87	1.92	15.80	0.08	0.25
Average	0.95	2.01	16.96	0.09	0.28
±	0.057	0.067	0.894	0.008	0.023
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste2/As average	Mining Mode	09/04/2019	16:48:40	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste2/As 1	0.94	1.49	15.85	0.10	0.41
Teste2/As 2	1.02	1.57	16.90	0.11	0.45
Teste2/As 3	0.70	1.16	11.67	0.07	0.33
Average	0.89	1.41	14.81	0.09	0.40
±	0.134	0.175	2.257	0.014	0.054
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste2/Rej average	Mining Mode	09/04/2019	16:52:00	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste2/Rej 1	0.31	0.50	7.06	0.06	0.30
Teste2/Rej 2	0.28	0.49	6.88	0.06	0.29
Teste2/Rej 3	0.29	0.50	6.82	0.06	0.28
Average	0.29	0.50	6.92	0.06	0.29
±	0.013	0.008	0.104	0.001	0.010
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste2/Lamas average	Mining Mode	09/04/2019	16:55:18	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste2/Lamas 1	0.92	1.48	14.90	0.10	0.51
Teste2/Lamas 2	0.95	1.54	16.13	0.12	0.55
Teste2/Lamas 3	0.87	1.41	14.23	0.11	0.48
Average	0.91	1.48	15.09	0.11	0.51
±	0.036	0.057	0.789	0.007	0.027
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste3/1ªConc. average	Mining Mode	17/04/2019	13:14:31	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste3/1ªConc. 1	1.49	2.76	17.08	0.08	0.15
Teste3/1ªConc. 2	1.39	2.42	15.97	0.07	0.14
Teste3/1ªConc. 3	1.33	2.43	15.49	0.07	0.14
Average	1.40	2.54	16.18	0.07	0.14
±	0.070	0.154	0.667	0.005	0.005
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste3/2ªConc. average	Mining Mode	17/04/2019	13:18:12	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste3/2ªConc. 1	0.91	1.93	15.16	0.08	0.18
Teste3/2ªConc. 2	1.08	2.26	17.09	0.08	0.20
Teste3/2ªConc. 3	1.00	2.27	17.53	0.09	0.20
Average	1.00	2.15	16.59	0.08	0.19
±	0.071	0.157	1.030	0.005	0.011
Reference:					

22/07/2019 - Page 2

Figura 60 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 2

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste3/Rej. average	Mining Mode	17/04/2019	13:23:18	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste3/Rej 1	0.47	1.04	13.84	0.11	0.43
Teste3/Rej 2	0.47	0.89	13.58	0.10	0.41
Teste3/Rej 3	0.48	0.97	13.67	0.10	0.42
Average	0.47	0.97	13.70	0.10	0.42
±	0.005	0.060	0.108	0.005	0.009
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste3/Lamas average	Mining Mode	17/04/2019	13:27:01	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste3/Lamas 1	0.95	1.31	17.05	0.10	0.53
Teste3/Lamas 2	0.91	1.35	16.79	0.12	0.56
Teste3/Lamas 3	0.86	1.27	16.03	0.10	0.54
Average	0.91	1.31	16.62	0.11	0.54
±	0.037	0.032	0.430	0.007	0.010
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste4/1ºConc. average	Mining Mode	17/04/2019	13:31:23	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste4/1ºConc. 1	0.67	1.31	8.70	0.04	0.09
Teste4/1ºConc. 2	1.17	2.36	16.33	0.07	0.17
Teste4/1ºConc. 3	1.15	2.19	14.44	0.07	0.15
Average	1.00	1.95	13.16	0.06	0.14
±	0.228	0.461	3.242	0.014	0.035
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste4/2ºConc. average	Mining Mode	17/04/2019	13:40:06	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste4/2ºConc. 1	1.15	2.07	16.67	0.07	0.22
Teste4/2ºConc. 2	0.96	1.90	14.83	0.06	0.20
Teste4/2ºConc. 3	0.87	1.77	14.84	0.07	0.19
Average	0.99	1.91	15.45	0.07	0.20
±	0.117	0.119	0.863	0.004	0.012
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste4/Rej. average	Mining Mode	17/04/2019	13:45:20	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste4/Rej. 1	0.46	0.92	13.63	0.10	0.45
Teste4/Rej. 2	0.49	0.93	13.67	0.10	0.45
Teste4/Rej. 3	0.46	0.91	13.72	0.10	0.44
Average	0.47	0.92	13.67	0.10	0.45
±	0.014	0.006	0.035	0.001	0.005
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
Teste4/Lamas average	Mining Mode	17/04/2019	13:48:33	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
Teste4/Lamas 1	0.90	1.25	16.55	0.11	0.51
Teste4/Lamas 2	0.93	1.28	17.30	0.12	0.57
Teste4/Lamas 3	0.90	1.19	16.47	0.12	0.53
Average	0.91	1.24	16.77	0.12	0.54
±	0.012	0.037	0.374	0.005	0.026
Reference:					

22/07/2019 - Page 3

Figura 61 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 3

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Name	Class	Date	Time	Duration
T5/1ºConc average	Mining Mode	22/05/2019	11:16:21	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T5/1ºConc 1	1.52	2.71	16.85	0.07	0.16
T5/1ºConc 2	1.46	2.88	16.71	0.06	0.15
T5/1ºConc 3	1.30	2.40	13.55	0.05	0.13
Average	1.43	2.66	15.70	0.06	0.15
±	0.094	0.201	1.526	0.011	0.010
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T5/2ºConc average	Mining Mode	22/05/2019	11:19:53	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T5/2ºConc 1	1.38	2.63	17.54	0.08	0.19
T5/2ºConc 2	1.36	2.57	17.36	0.08	0.18
T5/2ºConc 3	1.33	2.59	17.35	0.08	0.17
Average	1.36	2.60	17.42	0.08	0.18
±	0.024	0.024	0.089	0.003	0.011
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T5/Rejeitado average	Mining Mode	22/05/2019	11:25:53	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T5/Rejeitado 1	0.42	0.82	11.22	0.09	0.39
T5/Rejeitado 2	0.47	0.91	11.97	0.08	0.39
T5/Rejeitado 3	0.48	0.88	11.62	0.09	0.39
Average	0.46	0.87	11.60	0.09	0.39
±	0.028	0.036	0.306	0.002	0.002
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T5/Lamas average	Mining Mode	22/05/2019	11:31:03	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T5/Lamas 1	0.71	1.91	11.88	0.04	0.35
T5/Lamas 2	0.75	1.96	12.89	0.04	0.37
T5/Lamas 3	0.78	2.09	14.26	0.06	0.39
Average	0.74	1.99	13.01	0.05	0.37
±	0.030	0.079	0.975	0.010	0.015
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T6/1ºConc average	Mining Mode	22/05/2019	11:35:39	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T6/1ºConc 1	1.43	2.64	17.61	0.08	0.17
T6/1ºConc 2	1.03	1.89	11.63	0.05	0.12
T6/1ºConc 3	1.40	2.57	17.02	0.07	0.15
Average	1.29	2.37	15.42	0.06	0.15
±	0.182	0.336	2.688	0.011	0.023
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T6/2ºConc average	Mining Mode	22/05/2019	11:39:02	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T6/2ºConc 1	1.27	2.36	17.16	0.08	0.21
T6/2ºConc 2	1.22	2.38	17.21	0.07	0.20
T6/2ºConc 3	1.26	2.33	17.24	0.08	0.19
Average	1.25	2.36	17.20	0.07	0.20
±	0.020	0.019	0.033	0.001	0.007
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T6/Rejeitado average	Mining Mode	22/05/2019	11:44:00	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %

22/07/2019 - Page 4

Figura 62 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 4

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

T6/Rejeitado 1	0.58	1.08	14.30	0.10	0.48
T6/Rejeitado 2	0.58	1.16	14.41	0.09	0.48
T6/Rejeitado 3	0.60	1.03	14.52	0.11	0.49
Average	0.58	1.09	14.41	0.10	0.48
±	0.010	0.053	0.093	0.008	0.005

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T6/Lamas average	Mining Mode	22/05/2019	11:55:18	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T6/Lamas 1	0.80	2.17	14.11	0.06	0.42
T6/Lamas 2	0.80	2.19	13.80	0.06	0.39
T6/Lamas 3	0.77	2.24	13.80	0.07	0.41
Average	0.79	2.20	13.90	0.07	0.41
±	0.014	0.031	0.149	0.004	0.015

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T7/1ºConc average	Mining Mode	22/05/2019	12:00:18	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T7/1ºConc 1	1.25	2.57	16.09	0.07	0.15
T7/1ºConc 2	1.30	2.61	16.28	0.07	0.15
T7/1ºConc 3	1.31	2.57	16.04	0.07	0.16
Average	1.29	2.59	16.14	0.07	0.15
±	0.028	0.019	0.106	0.004	0.004

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T7/2ºConc average	Mining Mode	22/05/2019	12:03:46	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T7/2ºConc 1	1.14	2.18	14.69	0.05	0.15
T7/2ºConc 2	1.29	2.50	16.93	0.07	0.17
T7/2ºConc 3	0.90	1.78	11.54	0.04	0.12
Average	1.11	2.15	14.39	0.06	0.15
±	0.162	0.296	2.211	0.014	0.021

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T7/Rejeitado average	Mining Mode	22/05/2019	12:08:44	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T7/Rejeitado 1	0.47	0.94	12.57	0.09	0.42
T7/Rejeitado 2	0.29	0.56	7.60	0.06	0.25
T7/Rejeitado 3	0.48	0.86	12.44	0.09	0.42
Average	0.41	0.79	10.87	0.08	0.36
±	0.088	0.168	2.314	0.016	0.081

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T7/Lamas average	Mining Mode	22/05/2019	12:13:38	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T7/Lamas 1	0.93	1.23	16.65	0.08	0.50
T7/Lamas 2	0.90	1.25	16.93	0.08	0.48
T7/Lamas 3	0.90	1.28	16.84	0.09	0.49
Average	0.91	1.26	16.81	0.08	0.49
±	0.015	0.019	0.114	0.007	0.009

Reference:

22/07/2019 - Page 5

Figura 63 - Relatório de análises dos testes 1 a 7 - página 5

O relatório dos testes 8 a 13 segue-se nas figuras:

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Dissertação de Mestrado Catarina Mendes - Estudo da flutuação diferencial de sulfuretos como solução o aproveitamento dos estéreis depositados na escombreira do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
T8/Lamas average	Mining Mode	31/05/2019	15:58:44	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T8/Lamas 1	0.79	1.27	13.89	0.08	0.43
T8/Lamas 2	0.81	1.32	15.20	0.09	0.44
T8/Lamas 3	0.67	1.10	11.47	0.06	0.36
Average	0.75	1.23	13.52	0.08	0.41
±	0.059	0.094	1.544	0.012	0.035
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T8/1ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:02:20	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T8/1ªConc 1	1.39	3.15	16.73	0.05	0.09
T8/1ªConc 2	1.30	3.05	15.66	0.06	0.13
T8/1ªConc 3	1.42	3.41	17.70	0.07	0.12
Average	1.37	3.20	16.70	0.06	0.12
±	0.047	0.150	0.833	0.006	0.016
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T8/2ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:05:35	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T8/2ªConc 1	1.12	2.65	17.32	0.09	0.21
T8/2ªConc 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T8/2ªConc 3	0.99	2.48	16.47	0.07	0.21
Average	1.06	2.56	16.90	0.08	0.21
±	0.065	0.084	0.425	0.008	0.001
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T8/Rejeitado average	Mining Mode	31/05/2019	16:11:07	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T8/Rejeitado 1	0.47	1.01	11.64	0.08	0.36
T8/Rejeitado 2	0.44	0.84	12.23	0.09	0.41
T8/Rejeitado 3	0.46	0.89	12.39	0.10	0.39
Average	0.45	0.91	12.09	0.09	0.39
±	0.012	0.069	0.322	0.006	0.020
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T9/Lamas average	Mining Mode	31/05/2019	16:15:09	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T9/Lamas 1	0.84	1.72	15.38	0.09	0.47
T9/Lamas 2	0.82	1.64	15.24	0.09	0.46
T9/Lamas 3	0.86	1.75	16.48	0.10	0.46
Average	0.84	1.70	15.70	0.09	0.47
±	0.018	0.045	0.556	0.005	0.005
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T9/1ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:18:51	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T9/1ªConc 1	1.18	2.65	15.75	0.07	0.17
T9/1ªConc 2	1.27	2.87	16.91	0.08	0.15
T9/1ªConc 3	1.29	2.81	16.92	0.07	0.15
Average	1.25	2.78	16.53	0.07	0.16
±	0.049	0.093	0.550	0.006	0.009
Reference:					

22/07/2019 - Page 1

Figura 64 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 1

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Name	Class	Date	Time	Duration
T9/2ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:22:06	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T9/2ªConc 1	0.84	1.95	13.79	0.07	0.20
T9/2ªConc 2	1.06	2.17	16.22	0.08	0.26
T9/2ªConc 3	1.05	2.33	17.31	0.09	0.26
Average	0.99	2.15	15.77	0.08	0.24
±	0.100	0.152	1.470	0.009	0.026

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T9/Rejeitado average	Mining Mode	31/05/2019	16:27:34	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T9/Rejeitado 1	0.43	0.84	12.66	0.10	0.44
T9/Rejeitado 2	0.44	0.85	12.59	0.09	0.41
T9/Rejeitado 3	0.47	0.83	13.00	0.09	0.43
Average	0.45	0.84	12.75	0.10	0.43
±	0.019	0.008	0.177	0.006	0.012

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T10/Lamas average	Mining Mode	31/05/2019	16:32:19	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T10/Lamas 1	0.81	1.34	14.64	0.08	0.44
T10/Lamas 2	0.88	1.45	15.59	0.10	0.46
T10/Lamas 3	0.85	1.39	15.09	0.09	0.44
Average	0.85	1.39	15.11	0.09	0.45
±	0.029	0.042	0.387	0.007	0.010

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T10/1ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:37:13	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T10/1ªConc 1	1.26	2.45	13.63	0.06	0.16
T10/1ªConc 2	1.18	2.40	14.05	0.06	0.11
T10/1ªConc 3	1.28	2.55	14.61	0.07	0.16
Average	1.24	2.47	14.09	0.06	0.14
±	0.041	0.062	0.400	0.004	0.024

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T10/2ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:40:26	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T10/2ªConc 1	0.83	1.84	12.42	0.07	0.19
T10/2ªConc 2	1.07	2.33	16.26	0.08	0.25
T10/2ªConc 3	1.00	2.49	16.40	0.09	0.26
Average	0.96	2.22	15.03	0.08	0.24
±	0.099	0.275	1.845	0.006	0.029

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T10/Rejeitado average	Mining Mode	31/05/2019	16:44:47	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T10/Rejeitado 1	0.47	0.88	11.94	0.11	0.45
T10/Rejeitado 2	0.49	0.92	12.33	0.11	0.48
T10/Rejeitado 3	0.45	0.88	11.74	0.10	0.45
Average	0.47	0.89	12.00	0.11	0.46
±	0.016	0.021	0.246	0.007	0.015

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T11/Lamas average	Mining Mode	31/05/2019	16:49:32	30.5 s

22/07/2019 - Page 2

Figura 65 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 2

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T11/Lamas 1	0.89	1.45	16.37	0.10	0.54
T11/Lamas 2	0.81	1.37	14.53	0.09	0.46
T11/Lamas 3	0.91	1.48	16.47	0.10	0.51
Average	0.87	1.43	15.79	0.10	0.51
±	0.045	0.043	0.893	0.006	0.031

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T11/1ºConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:52:56	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T11/1ºConc 1	1.32	2.87	15.16	0.08	0.11
T11/1ºConc 2	1.07	2.28	11.62	0.05	0.11
T11/1ºConc 3	1.14	2.45	12.12	0.05	0.12
Average	1.18	2.54	12.97	0.06	0.11
±	0.106	0.249	1.565	0.013	0.004

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T11/2ºConc average	Mining Mode	31/05/2019	16:56:27	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T11/2ºConc 1	1.31	2.98	15.85	0.07	0.17
T11/2ºConc 2	1.29	2.92	15.47	0.08	0.17
T11/2ºConc 3	1.32	2.87	15.88	0.08	0.17
Average	1.31	2.92	15.73	0.07	0.17
±	0.015	0.042	0.189	0.005	0.002

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T11/Rejeitado average	Mining Mode	31/05/2019	17:00:57	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T11/Rejeitado 1	0.47	1.04	12.97	0.10	0.44
T11/Rejeitado 2	0.45	0.99	11.74	0.08	0.38
T11/Rejeitado 3	0.44	0.98	12.23	0.09	0.42
Average	0.46	1.00	12.31	0.09	0.41
±	0.015	0.027	0.502	0.006	0.025

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T12/Lamas average	Mining Mode	31/05/2019	17:05:19	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T12/Lamas 1	0.86	1.60	16.57	0.09	0.45
T12/Lamas 2	0.76	1.44	15.82	0.09	0.49
T12/Lamas 3	0.84	1.48	16.21	0.09	0.43
Average	0.82	1.51	16.20	0.09	0.46
±	0.043	0.067	0.304	0.004	0.026

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T12/1ºConc average	Mining Mode	31/05/2019	17:08:31	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T12/1ºConc 1	1.19	2.74	16.11	0.05	0.10
T12/1ºConc 2	1.12	2.53	14.85	0.06	0.10
T12/1ºConc 3	1.23	2.77	16.50	0.06	0.09
Average	1.18	2.68	15.82	0.06	0.10
±	0.042	0.104	0.704	0.006	0.006

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T12/2ºConc average	Mining Mode	31/05/2019	17:11:42	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T12/2ºConc 1	1.15	2.58	17.24	0.07	0.15

22/07/2019 - Page 3

Figura 66 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 3

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

T12/2ªConc 2	1.14	2.42	16.43	0.07	0.14
T12/2ªConc 3	1.22	2.62	17.21	0.07	0.16
Average	1.17	2.54	16.96	0.07	0.15
±	0.037	0.085	0.372	0.002	0.010
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T12/Rejeitado average	Mining Mode	31/05/2019	17:15:48	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T12/Rejeitado 1	0.41	0.92	13.05	0.10	0.41
T12/Rejeitado 2	0.39	0.86	11.78	0.08	0.36
T12/Rejeitado 3	0.39	0.89	12.16	0.10	0.39
Average	0.40	0.89	12.33	0.10	0.39
±	0.011	0.025	0.534	0.008	0.017
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T13/Lamas average	Mining Mode	31/05/2019	17:19:53	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T13/Lamas 1	0.75	1.21	12.41	0.05	0.32
T13/Lamas 2	0.89	1.51	16.58	0.08	0.41
T13/Lamas 3	0.89	1.50	16.45	0.09	0.43
Average	0.84	1.41	15.15	0.08	0.39
±	0.065	0.138	1.933	0.018	0.049
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T13/1ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	17:23:20	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T13/1ªConc 1	1.15	2.36	14.47	0.06	0.11
T13/1ªConc 2	1.28	2.67	15.97	0.07	0.09
T13/1ªConc 3	1.16	2.49	15.53	0.06	0.11
Average	1.20	2.50	15.32	0.06	0.10
±	0.061	0.127	0.629	0.004	0.008
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T13/2ªConc average	Mining Mode	31/05/2019	17:26:36	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T13/2ªConc 1	1.17	2.46	16.02	0.07	0.14
T13/2ªConc 2	0.97	2.02	12.90	0.05	0.13
T13/2ªConc 3	1.13	2.49	16.06	0.06	0.11
Average	1.09	2.32	15.00	0.06	0.13
±	0.088	0.214	1.481	0.007	0.013
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T13/Rejeitado average	Mining Mode	31/05/2019	17:30:44	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T13/Rejeitado 1	0.40	0.84	10.53	0.09	0.35
T13/Rejeitado 2	0.41	0.89	11.04	0.08	0.39
T13/Rejeitado 3	0.42	0.92	11.29	0.10	0.39
Average	0.41	0.88	10.95	0.09	0.38
±	0.010	0.031	0.314	0.005	0.019
Reference:					

22/07/2019 - Page 4

Figura 67 - Relatório de análises dos testes 8 a 13 - página 4

Finalmente o relatório dos ensaios descritos no capítulo 5 está descrito nas seguintes imagens:

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Dissertação de Mestrado Catarina Mendes - Estudo da flutuação diferencial de sulfuretos como solução o aproveitamento dos estéreis depositados na escombreira do Cabeço do Pião

Name	Class	Date	Time	Duration
T14/1º Conc average	Mining Mode	05/06/2019	17:23:25	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T14/1ºConc 1	2.50	5.99	18.58	0.10	0.16
T14/1ºConc 2	2.47	5.98	18.61	0.10	0.18
T14/1ºConc 4	2.52	6.19	19.30	0.10	0.15
Average	2.50	6.05	18.83	0.10	0.16
±	0.021	0.097	0.334	0.001	0.014

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T14/2º Conc average	Mining Mode	05/06/2019	17:26:08	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T14/2ºConc 1	1.57	3.86	19.89	0.11	0.26
T14/2ºConc 2	1.48	3.75	19.75	0.10	0.18
T14/2ºConc 3	1.56	3.78	19.39	0.10	0.21
Average	1.53	3.80	19.68	0.10	0.22
±	0.037	0.046	0.212	0.004	0.034

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T15/2º Conc average	Mining Mode	05/06/2019	17:29:27	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T15/2ºConc 1	1.58	3.00	15.14	0.07	0.20
T15/2ºConc 2	1.61	3.01	15.20	0.07	0.21
T15/2ºConc 3	1.82	3.64	17.96	0.09	0.22
Average	1.67	3.22	16.10	0.08	0.21
±	0.106	0.297	1.315	0.011	0.011

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T15/3º Conc average	Mining Mode	05/06/2019	17:32:15	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T15/3ºConc 1	1.83	4.44	17.26	0.11	0.23
T15/3ºConc 2	1.81	4.50	17.24	0.12	0.25
T15/3ºConc 3	1.73	4.30	15.69	0.10	0.24
Average	1.79	4.41	16.73	0.11	0.24
±	0.044	0.083	0.735	0.011	0.009

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T15/1º Conc average	Mining Mode	06/06/2019	10:08:15	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T15/1ºConc 1	1.84	4.08	18.27	0.11	0.25
T15/1ºConc 2	1.64	3.61	15.55	0.08	0.21
T15/1ºConc 3	1.85	4.10	17.60	0.09	0.26
Average	1.78	3.93	17.14	0.09	0.24
±	0.099	0.225	1.157	0.012	0.024

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T15/5º Conc average	Mining Mode	06/06/2019	10:13:42	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T15/5ºConc 1	1.32	2.41	15.82	0.10	0.28
T15/5ºConc 2	1.34	2.40	16.15	0.11	0.32
T15/5ºConc 3	1.32	2.39	16.51	0.11	0.34
Average	1.33	2.40	16.16	0.11	0.31
±	0.008	0.009	0.281	0.004	0.026

Reference:

22/07/2019 - Page 1

Figura 68 - Relatório de análises dos testes 14 a 17 - página 1

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Name	Class	Date	Time	Duration
T15/4ª Conc average	Mining Mode	06/06/2019	10:17:06	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T15/4ªConc 1	1.41	2.45	14.86	0.09	0.28
T15/4ªConc 2	1.61	2.89	17.52	0.11	0.29
T15/4ªConc 3	1.52	2.81	17.37	0.12	0.30
Average	1.51	2.71	16.58	0.11	0.29
±	0.085	0.189	1.217	0.011	0.009
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T14/Lamas average	Mining Mode	06/06/2019	10:21:50	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T14/Lamas 1	0.84	1.34	17.08	0.10	0.47
T14/Lamas 2	0.86	1.39	17.72	0.10	0.53
T14/Lamas 3	0.81	1.33	16.44	0.10	0.47
Average	0.83	1.35	17.08	0.10	0.49
±	0.021	0.027	0.523	0.003	0.025
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T15/Lamas average	Mining Mode	06/06/2019	10:25:13	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T15/Lamas 1	0.91	1.38	17.20	0.12	0.55
T15/Lamas 2	0.71	1.01	12.17	0.08	0.37
T15/Lamas 3	0.89	1.30	16.55	0.11	0.50
Average	0.83	1.23	15.31	0.10	0.47
±	0.090	0.158	2.235	0.018	0.076
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T14/Rejeitado average	Mining Mode	06/06/2019	11:20:19	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T14/Rejeitado 1	0.32	0.67	12.06	0.10	0.32
T14/Rejeitado 2	0.31	0.73	12.32	0.09	0.33
T14/Rejeitado 3	0.32	0.69	12.45	0.10	0.33
Average	0.32	0.70	12.28	0.10	0.33
±	0.005	0.025	0.164	0.003	0.007
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T15/Rejeitado average	Mining Mode	06/06/2019	11:23:57	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T15/Rejeitado 1	0.28	0.66	13.08	0.08	0.44
T15/Rejeitado 2	0.26	0.64	12.13	0.09	0.38
T15/Rejeitado 3	0.29	0.65	11.16	0.08	0.34
Average	0.28	0.65	12.12	0.08	0.39
±	0.012	0.008	0.783	0.006	0.039
Reference:					

Name	Class	Date	Time	Duration
T19/Rejeitado average	Mining Mode	26/06/2019	19:03:34	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T19/Rejeitado 1	0.40	0.96	12.88	0.08	0.38
T19/Rejeitado 2	0.40	0.95	13.00	0.09	0.41
T19/Rejeitado 3	0.38	0.91	12.16	0.08	0.37
Average	0.39	0.94	12.68	0.08	0.38
±	0.010	0.020	0.370	0.003	0.017
Reference:					

22/07/2019 - Page 2

Figura 69 - Relatório de análises dos testes 14 a 17 - página 2

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Name	Class	Date	Time	Duration
T19/Lamas average	Mining Mode	26/06/2019	19:07:11	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T19/Lamas 1	0.89	1.26	17.56	0.11	0.55
T19/Lamas 2	0.66	0.95	12.20	0.08	0.37
T19/Lamas 3	0.74	1.06	14.05	0.09	0.46
Average	0.76	1.09	14.60	0.09	0.46
±	0.092	0.128	2.219	0.013	0.073

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T20/1ºConc average	Mining Mode	26/06/2019	19:10:27	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T20/1ºConc 1	1.91	2.84	15.35	0.07	0.12
T20/1ºConc 2	1.54	2.26	11.19	0.05	0.09
T20/1ºConc 3	1.98	2.95	15.29	0.08	0.13
Average	1.81	2.68	13.95	0.07	0.11
±	0.192	0.302	1.948	0.013	0.016

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T20/2ºConc average	Mining Mode	26/06/2019	19:13:35	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T20/2ºConc 1	1.32	2.28	16.26	0.09	0.20
T20/2ºConc 2	1.35	2.02	15.08	0.07	0.24
T20/2ºConc 3	1.41	2.26	16.54	0.08	0.25
Average	1.36	2.19	15.96	0.08	0.23
±	0.035	0.117	0.634	0.007	0.021

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T20/Rejeitado average	Mining Mode	26/06/2019	19:16:39	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T20/Rejeitado 1	0.31	0.68	10.73	0.08	0.31
T20/Rejeitado 2	0.34	0.74	11.39	0.08	0.36
T20/Rejeitado 3	0.35	0.80	12.43	0.09	0.37
Average	0.33	0.74	11.52	0.08	0.35
±	0.016	0.046	0.700	0.007	0.025

Reference:

Name	Class	Date	Time	Duration
T20/Lamas average	Mining Mode	26/06/2019	19:20:23	30.5 s

Element	Cu %	Zn %	As %	Sn %	W %
T20/Lamas 1	0.88	1.17	17.42	0.11	0.56
T20/Lamas 2	0.77	1.09	15.64	0.09	0.48
T20/Lamas 3	0.88	1.18	16.97	0.10	0.52
Average	0.85	1.15	16.68	0.10	0.52
±	0.050	0.042	0.757	0.008	0.032

Reference:

22/07/2019 - Page 3

Figura 70 - Relatório de análises dos testes 14 a 17 - página 3