



D 2020



REPROCESSAMENTO DE REJEITADOS: UMA ANÁLISE DE OTIMIZAÇÃO MULTICRITÉRIO COMO FERRAMENTA DE GESTÃO INTEGRADA

JANINE RODRIGUES FIGUEIREDO

TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM

ENGENHARIA DE MINAS E GEO-RECURSOS



REPROCESSAMENTO DE REJEITADOS: UMA ANÁLISE DE OTIMIZAÇÃO MULTICRITÉRIO COMO FERRAMENTA DE GESTÃO INTEGRADA

JANINE RODRIGUES FIGUEIREDO

Bacharel em Engenharia de Minas pela Escola de Minas
Universidade Federal de Ouro Preto

**Tese submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Minas e Geo-Recursos**

Orientação:

Maria Cristina da Costa Vila (Professor Auxiliar)

Coorientação:

António Manuel Antunes Fiúza (Professor Catedrático Emérito)



Janeiro de 2020

O presente trabalho foi realizado com apoio do Programa Ciências Sem Fronteiras/CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil, processo nº [201144/2015-8] e da FCT, Fundação para a Ciência e Tecnologia – Portugal.

PROGRAMA DOUTORAL EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-RECURSOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência ao Doutoramento em Engenharia de Minas e Geo-Recursos - 2020 - Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2020.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão eletrónica fornecida pelo respectivo Autor.

Devem os alunos ser habituados a resolverem problemas cujas soluções dependam das teorias expostas no curso, de modo a desenvolver neles o espírito inventivo sem o qual haverá esterilidade na ciência. Não conheço melhor ginástica intelectual que esta para ensinar aos alunos a raciocinar e habituar o espírito a pesquisas. É bom, sem dúvida, conhecer-se tudo o que produziram os grandes homens dos outros povos; porém muito melhor é saber servir-se do que eles fizeram para fazer novas descobertas.

Claude-Henri Gorceix

*À minha avó Dinha Zeca,
minhas tias Consola e Carlita
(in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

É findado um caminho, confesso que se tratou de um período árduo, com muitos desafios e muito trabalho. Ao longo de todo este tempo pude contar com pessoas excelentes que sempre me apoiaram, incentivaram, e de alguma forma contribuíram para chegar até o final. Gostaria expressar a minha gratidão a todas as pessoas e entidades que das mais variadas formas me apoiaram e contribuíram para que fossem atingidos os objetivos propostos.

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Doutora Maria Cristina da Costa Vila, orientadora científica deste trabalho, o empenho, a disponibilidade total, a ajuda preciosa, a paciência e o extraordinário trabalho de orientação e revisão.

Ao Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza, coorientador científico, pelos ensinamentos, revisões, apoio, gentileza e por me acolher ao Programa Doutoral em Engenharia de Minas e Georrecursos.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP e colegas de trabalho do projeto REMinE pelos ensinamentos, conhecimentos partilhados e disponibilização de dados.

À Câmara Municipal do Fundão pela colaboração nos trabalhos de campo realizados na barragem Cabeço do Pião.

Aos meus amigos e colegas de doutoramento que tive gosto de partilhar todo esse caminho, em que nos apoiávamos com toda troca de experiências.

Às minhas amigas que o Porto me deu, pelos agradáveis momentos: Rachel Martini, Marta Gabriel, Carolina Silva, Isabella Liquer, Juliana Mitkiewicz e Clarissa Melo.

A todos meus amigos e familiares do Brasil, que nunca desistiram de mim e fizeram das visitas ao país natal uma festa.

Ao programa Ciências Sem Fronteiras/Cnpq, Brasil, por todos os recursos e investimentos proporcionados para execução deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia/FCT, pelo financiamento de parte do trabalho através do projeto REMinE.

E, por fim, agradeço, aos meus pais, Jayme e Nina, e meu irmão, Daniel, por acreditarem em mim, por suportarem minha ausência e esperarem sempre de braços abertos durante todos estes anos.

Muito Obrigada!

RESUMO

O consumo excessivo de bens minerais ao longo de décadas de exploração tem colocado em risco o seu fornecimento e até mesmo o risco de escassez. Entretanto, os resíduos mineiros, provenientes dessa exploração podem conter valores significantes de metais valiosos, alguns considerados como críticos no mercado de *commodities*. Ou seja, os rejeitados podem fornecer minerais remanescentes, os quais não foram possíveis de recuperar pela tecnologia disponível na época ou pela falta de interesse económico devido a uma baixa no preço de mercado. Considerando o mercado atual de minerais e a disponibilidade de matérias-primas, alguns países, com histórico na indústria mineira, têm desenvolvido pesquisas com o objetivo de reminerar minerais provenientes de rejeitados armazenados em antigos depósitos (escombrelras e barragens).

A abordagem de uma nova indústria de mineração, baseada no uso de fontes alternativas de energia e matérias-primas, permite considerar o reprocessamento de rejeitados como uma opção na remineração de minerais que envolveria, também, a diminuição dos impactos ambientais, o aumento da vida útil, a recuperação das barragens de rejeitados e a recuperação das áreas degradadas. Em seguimento de uma mineração sustentável, a recuperação de rejeitados deve trazer benefícios para a população local assim como a criação de valores para o seu desenvolvimento.

Inserido neste contexto, esta tese apresenta um modelo de otimização multicritério na avaliação da viabilidade do reprocessamento de rejeitados mineiros, considerando restrições técnicas, económicas, sociais e ambientais. Uma série de métricas, que caracterizam essas restrições, são definidas durante a elaboração do trabalho com o objetivo de apoiar a tomada de decisão pela execução do projeto de remineração.

Este trabalho tem como caso de estudo a antiga barragem Cabeço do Pião, constituída por escombros de mina e rejeitados de lavaria, depositados ao ar livre, localizada no Complexo da Mina da Panasqueira, no centro de Portugal. A atividade mineira na Panasqueira iniciou-se no final do século XIX, com exploração principal dos minerais volframite, cassiterite e calcopirite. A estrutura de armazenamento de resíduos construída nas margens do rio Zêzere, nas proximidades da antiga lavaria do Rio, representa riscos potenciais elevados, sendo motivo de preocupação os impactos na área envolvente. No entanto, os rejeitados finos depositados na barragem apresentam teores consideráveis de tungsténio, cobre e zinco.

A primeira etapa do trabalho consistiu na caracterização do caso de estudo com a descrição da antiga lavaria a qual originou os resíduos depositados em Cabeço do Pião, a contextualização da área degradada e ecossistemas afetados pela presença da barragem. Posteriormente, definiram-se os quantificadores ambientais do projeto: caracterização físico-química dos rejeitados, estudo da previsão de geração de ácido e a distribuição espacial dos teores de metais nos rejeitados. Com o estudo das possíveis associações mineralógicas presentes neste material, visando o planeamento da remineração e do reprocessamento.

A segunda etapa consistiu em uma análise experimental de testes hidrometalúrgicos executados em laboratório com os rejeitados de Cabeço do Pião. A partir da otimização de modelos de regressão e de modelos cinéticos foram definidas as melhores condições operacionais para execução do projeto de reprocessamento e para a recuperação de metais, nomeadamente, o tungsténio e o zinco. Os resultados obtidos auxiliaram a proposição de um fluxograma de reprocessamento, envolvendo as seguintes etapas de concentração: lixiviação dinâmica, flutuação inversa e lixiviação sob pressão.

A terceira etapa envolveu a caracterização social dos residentes próximos a barragem Cabeço do Pião, a partir do levantamento de dados demográficos. Com elaboração e aplicação de um questionário que teve como objetivo quantificar estatisticamente os dados socioeconómicos dessa população.

Por último, avaliou-se o projeto de remineração de rejeitados segundo uma abordagem ainda não considerada ou estudada. A avaliação económica do projeto de reprocessamento considerou os custos de capital e custos operacionais durante a vida útil desse empreendimento com inclusão dos custos ambientais e custos de encerramento da barragem. Foi feita uma estimativa de receitas obtidas com a venda dos produtos do reprocessamento, sob a perspectiva de dois cenários: um pessimista e um otimista. Esta abordagem poderá indicar a viabilidade ou não do projeto, podendo ser utilizada como referência na avaliação de outros projetos de remineração.

ABSTRACT

The excessive consumption of mineral goods over centuries of exploitation has contributed to a supply risk and even to the risk of scarcity. However, mining waste may contain a significant amount of valuable metals, which are considered critical in the commodity market. In other words, tailings may provide remaining minerals that could not be recovered due to the low technology available at the time or the lack of economic interest due to a low market price. Considering the current mineral market and the availability of raw materials, some countries with a history in the mining industry have developed research to recover minerals from mineral residues deposited in old tailings dams or waste rock dumps.

The approach of a new mining industry based on the use of alternative sources of energy and raw materials allows us to consider tailings reprocessing as an option in re-mining mineral resources. It also involves reducing environmental impacts, increasing the lifetime and safety of dams and recovering the degraded area. In the case of sustainable mining, tailings recovery should generate benefits for the local community as well as value establishment for their development.

In this context, this work presents a multicriteria optimization model to evaluate the viability of reprocessing mine tailings, considering technical, economic, social and environmental constraints. Several metrics, which characterize these constraints, are defined during this work process to support decision making by the implementation of the re-mining project.

This work is a case study of the old Cabeço de Pião dam, which includes mining waste and tailings from an ancient processing plant, deposited in non-sealed embankment and located in the Panasqueira Mine Complex in central Portugal. The mining activity in Panasqueira started in the late 19th century, with the main mineral exploitation of wolframite, cassiterite, and chalcopyrite. The dam structure built on the banks of the Zêrere River, near the ancient processing plant, usually called as “Rio”, represents a considerable risk, causing concerns relative to potential damages to the surrounding area. However, the fine tailings deposited at the top of the dam have a significant content of tungsten, copper, and zinc.

The first stage research concerned the characterization of the case study, with a description of the ancient processing plant, which originated the material deposited in Cabeço do Pião dam, followed by the contextualization of the degraded area and affected ecosystems by the presence of the dam. Subsequently, it was defined environmental quantifiers: physical and chemical characterization of the tailings, study of acid generation potential prediction, spatial distribution of metals found in the tailings. And study of possible mineralogical associations contained on this material, in seeking the planning of the re-mining and the reprocessing.

The second stage of the work consisted in an experimental analysis of hydrometallurgical tests performed in the laboratory with tailings from Cabeço do Pião dam. From the optimization of the regression models and kinetic models, the best operation conditions were defined for the design of the reprocessing and metals recovery, namely tungsten and zinc. The obtained results also allowed to recommend a reprocessing flowsheet, including the following processing stages: dynamic leaching, reverse flotation and pressure leaching.

The third stage involved the social characterization of the population near the Cabeço do Pião dam, from the demographic data survey. Furthermore, the elaboration and the application of a questionnaire aiming to quantify the socioeconomic data of this population statically was also performed.

Finally, the assessment of the re-mining tailings project according to an approach never considered or studied. The economic evaluation of the reprocessing project involved the capital costs and operating costs during the lifetime of this project and included the environmental and dam decommissioning costs. An estimation of the revenues was done from the reprocessing products, under the perspective of two

scenarios: a pessimist and an optimist. This approach may indicate the feasibility or not of the project and may be used as a reference in the evaluation of other re-mining projects.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 ENQUADRAMENTO DO TEMA.....	1
1.2.1 UMA NOVA MINERAÇÃO	2
1.2.2 TUNGSTÊNIO	5
1.2.3 ZINCO.....	8
1.3 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	11
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	11
2 ESTADO DA ARTE	14
2.1 REPROCESSAMENTO DE REJEITADOS	14
2.2 RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE REJEITADOS	15
2.2.1 RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DO TUNGSTÊNIO	16
2.2.2 RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE ZINCO	18
2.3 LIXIVIAÇÃO	19
2.3.1 ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	20
2.3.2 CINÉTICA E MECANISMO DA REAÇÃO	21
2.4 LIXIVIAÇÃO EM REATOR IDEAL	22
2.4.1 MODELO DE NÚCLEO ENCOLHEDOR (<i>SHRINKING CORE MODEL, SCM</i>).....	24
2.4.2 MODELO DE PARTÍCULA ENCOLHEDORA (<i>SHRINKING PARTICLE MODEL, SPM</i>)	27
Controlo por difusão através da camada limite.....	28
2.4.3 DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA	29
2.5 FLUTUAÇÃO.....	31
2.5.1 FLUTUAÇÃO EM CÉLULAS	32
2.5.2 CINÉTICA DE FLUTUAÇÃO	35
2.6 ANÁLISE EXPERIMENTAL	36
2.6.1 MODELO DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA.....	38
2.6.2 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	41
2.7 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS	42
3 DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO	45
3.1 O COMPLEXO DA MINA DA PANASQUEIRA	47
3.1.1 PRODUÇÃO E PROCESSAMENTO	47

Lavaria Barroca Grande	48
3.1.2 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	50
3.1.3 NOVO DEPÓSITO DE RESÍDUOS MINEIROS	50
3.3 BARRAGEM DE REJEITADOS CABEÇO DO PIÃO.....	51
3.1.4 REPROCESSAMENTO NA PANASQUEIRA.....	53
3.1.5 LEVANTAMENTO AMBIENTAL DE ESTUDOS ANTERIORES.....	54
3.1.6 CLIMA	55
3.1.7 LEVANTAMENTO DOS ECOSISTEMAS AFETADOS.....	56
3.2 CARACTERIZAÇÃO SOCIOECONÓMICA.....	61
3.2.1 INQUÉRITO SOCIAL.....	62
3.2.2 OBJETIVOS	62
3.2.3 METODOLOGIA DE APLICAÇÃO	63
3.2.4 LOCALIZAÇÃO DA POPULAÇÃO E AMOSTRAS.....	63
3.2.5 RESULTADOS.....	64
3.2.6 CARACTERÍSTICAS INFERIDAS.....	67
3.2.7 PROPOSTAS PARA MEDIAÇÕES DE CONFLITOS	69
4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	71
4.1.1 AMOSTRAGEM	71
4.2 EXPERIMENTAÇÃO LABORATORIAL	74
4.2.1 MANUSEAMENTO E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	74
4.2.2 ANÁLISE QUÍMICA	74
4.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	75
4.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E PREVISÃO DE GERAÇÃO DE ÁCIDO.....	76
4.3.1 DETERMINAÇÃO DO PH	77
4.3.2 POTENCIAL DE ACIDEZ MÁXIMA (MPA)	78
4.3.3 TESTE DE CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDO (ANC)	78
4.3.4 CÁLCULO DE POTENCIAL DE GERAÇÃO LÍQUIDA DE ÁCIDO (NAPP)	81
4.3.5 TESTE DE POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO (NAG)	82
4.3.6 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO NATURAL	84
4.3.7 DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA BIOQUÍMICA EM OXIGÉNIO (CBO).....	86
5 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL	89
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	89
5.2 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS.....	92
5.2.1 ANÁLISE GEOESTATÍSTICA	92
5.2.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA DE DADOS GEOQUÍMICOS	100

5.3 RESULTADOS DO ESTUDO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO.....	107
5.3.1 PH	107
5.3.2 ENXOFRE TOTAL.....	108
5.3.3 POTENCIAL DE ACIDEZ MÁXIMA (MPA)	109
5.3.4 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDO (ANC).....	109
5.3.5 CÁLCULO DE POTENCIAL DE GERAÇÃO LÍQUIDA DE ÁCIDO (NAPP)	110
5.3.6 TESTE DE POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO (NAG)	111
5.3.7 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO NATURAL	114
5.3.8 ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA BIOQUÍMICA EM OXIGÉNIO (CBO)	117
5.4 ANÁLISE DE ENCERRAMENTO DA BARRAGEM DE REJEITADOS.....	118
5.5 CONCLUSÕES	120
6 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA.....	123
6.1 EXTRAÇÃO, MOVIMENTAÇÃO E TRANSPORTE DOS REJEITADOS	125
6.2 LIXIVIAÇÃO DO ZINCO.....	126
6.2.1 CINÉTICA DE LIXIVIAÇÃO.....	127
6.2.2 MODELOS DE REGRESSÃO DA LIXIVIAÇÃO	130
6.2.3 OTIMIZAÇÃO MULTICRITÉRIO DA LIXIVIAÇÃO	136
6.2.4 OTIMIZAÇÃO DO CIRCUITO DE LIXIVIAÇÃO EM REATORES.....	140
6.3 FLUTUAÇÃO DE ARSENOPIRITE	142
6.3.1 CINÉTICA DE FLUTUAÇÃO	143
6.3.2 MODELO DE REGRESSÃO DA FLUTUAÇÃO.....	149
6.3.3 OTIMIZAÇÃO DA FLUTUAÇÃO.....	152
6.4 LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO DO TUNGSTÉNIO	153
6.4.1 MODELO DE REGRESSÃO DE LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO	154
6.4.2 OTIMIZAÇÃO MULTICRITÉRIO DA LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO	159
6.5 DIAGRAMA DE REPROCESSAMENTO.....	162
6.6 CONCLUSÕES	167
7 AVALIAÇÃO ECONÓMICA.....	169
7.1 ESTIMATIVA DE CUSTOS DE CAPITAL.....	171
Custos de capital associados a remuneração de rejeitados	171
Custos de capital associados a infraestrutura	173
Custos de capital associados a usina de reprocessamento	174
Estimativa de provisão de capital circulante	176
7.2 ESTIMATIVA DE CUSTOS OPERACIONAIS.....	176
Criação de empregos	176

7.3 ESTIMATIVA DE CUSTOS DE ENCERRAMENTO	179
7.3.1 ESTIMATIVA DE CUSTOS AMBIENTAIS TOTAIS	181
7.3.2 ESTIMATIVA DE RECEITA	183
7.4 CONCLUSÕES	191
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	193
8.1 CONCLUSÕES	193
8.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196
ANEXOS.....	I
Do Capítulo 7.....	I
ANEXO A: F _{INDEX} DA ESTIMATIVA DE CUSTOS.....	II
9 PUBLICAÇÕES.....	VI
9.1 CAN OLD TAILINGS DISPOSALS BECOME MINERAL RESOURCES? A PORTUGUESE CASE STUDY.....	VII
9.2 A HOLISTIC APPROACH IN RE-MINING OLD TAILINGS DEPOSITS FOR THE SUPPLY OF CRITICAL METALS: A PORTUGUESE CASE STUDY	XVI
9.3 BI-LEVEL DEPTH ASSESSMENT OF AN ABANDONED TAILINGS DAM AIMING ITS REPROCESSING FOR RECOVERY OF VALUABLE METALS	XXXI
9.4 TAILINGS REPROCESSING FROM CABEÇO DO PIÃO DAM IN CENTRAL PORTUGAL: A KINETIC APPROACH OF EXPERIMENTAL DATA.....	XLI
9.5 A SUSTAINABLE TAILINGS REPROCESSING PROJECT: A CASE OF STUDY IN PORTUGAL.....	XLVIII
9.6 DESIGN OPTIMIZATION OF A TAILINGS REPROCESSING: TUNGSTEN AND ZINC RECOVERY	LVII
9.7 TAILINGS: RE-PROCESSING OR SAFE STORAGE? A PROPOSAL OF OPTIMIZATION BY MULTI-OBJECTIVE CRITERIA	LXVI

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Avaliação das matérias-primas para União Europeia (European Commission, 2017).	4
Figura 2. Diversidade dos minerais de tungsténio: a) hubnerite, b) volframite, c) scheelite (ITIA, 2011).	5
Figura 3. Algumas aplicações do tungsténio (ITIA, 2011).	6
Figura 4. Países fornecedores do metal de tungsténio para União Europeia (Blengini et al., 2017).	8
Figura 5. Preço da <i>commodity</i> tungsténio nos últimos 30 anos (Metalary, 2018).	8
Figura 6. Evolução do preço da <i>commodity</i> zinco nos últimos 30 anos (Metalary, 2018).	10
Figura 7. Fluxograma exemplificado para recuperação de metais a partir de rejeitados por vias hidrometalúrgicas (Da autora, 2019).	16
Figura 8. Representação esquemática de um reator de mistura ideal agitado (Da autora, 2017).	23
Figura 9. Representação esquemática para o modelo cinético de dissolução de núcleo encolhedor (Adaptado de Silva & Silva, 2015).	24
Figura 10. Representação esquemática modelo cinético de dissolução por difusão com raio constante (Adaptado de Silva & Silva, 2015).	25
Figura 11. Representação esquemática do modelo cinético de dissolução por reação química com tamanho constante da partícula (Silva & Silva, 2015).	26
Figura 12. Representação esquemática para o modelo cinético de dissolução por difusão com diminuição do tamanho da partícula (Da autora, 2020).	28
Figura 13. Representação esquemática do sistema de polpa aquosa em uma flutuação por espumas (Da autora, 2017).	32
Figura 14. Representação esquemática de uma célula mecânica de flutuação (Adaptado de Wills, 2016).	33
Figura 15. Circuito geral de flutuação direta, com etapas de desbaste, apuramento e lavagem (Da autora, 2020).	34
Figura 16. Circuito geral de flutuação inversa, com etapas de desbaste, apuramento e lavagem (Da autora, 2020).	35
Figura 17. Modelo geral de um sistema de transformação (Adaptado de Montgomery, 1997).	37
Figura 18. Exemplo de uma superfície de resposta tridimensional (Adaptado do Minitab® 18, 2019).	41
Figura 19. Exemplo de gráfico de contorno de uma superfície de resposta (Adaptado do Minitab® 18, 2019).	42
Figura 20. Localização geográfica da Mina da Panasqueira com as freguesias limítrofes São Jorge da Beira (1), Aldeia de São Francisco de Assis (2), Dornelas do Zêrere (3), Barroca Grande (4) e Silvares (5) (Pinto, 2014).	45
Figura 21. Unidades morfoestruturais da Península Ibérica e localização do no Maciço Central Hespérico (Pinto, 2014).	46
Figura 22. Típico "rabo de enguia" presente nos veios de quartzo da Mina da Panasqueira (Wheeler, 2016).	46
Figura 23. Diagrama simplificado da antiga lavaria "Rio" do complexo da Mina da Panasqueira.	48
Figura 24. Instalações da lavaria e barragem de Barroca Grande, ao fundo barragem Cabeço do Pião (Da autora, 2017).	49
Figura 25. a) Concentração por separação magnética e b) armazenamento de concentrado de volframite (Da autora, 2017).	49
Figura 26. Barragem nova de rejeitados da lavaria Barroca Grande (Da autora, 2017).	50
Figura 27. Barragem de Barroca Grande no complexo da Mina da Panasqueira, barragem Cabeço do Pião e a antiga lavaria "Rio" (Google Earth Pro, 2020).	51
Figura 28. Localização da Barragem Cabeço do Pião.	51
Figura 29. Diagrama estrutural da barragem Cabeço do Pião (Adaptado de Farinha, 2005).	52
Figura 30. Aspeto de Cabeço do Pião em a) 1951 (Reis 1951) e em b) 2017 (Da autora, 2017).	53
Figura 31. Barragem de rejeitados Cabeço do Pião (Google Earth Pro, 2020).	53
Figura 32. Temperaturas e precipitações médias de Silvares (Meteoblue, 2019).	56
Figura 33. Vegetação pinheiro bravo crescendo nos taludes e na base da barragem (Da autora, 2017).	58

Figura 34. Antiga lavaria e lugar de Cabeço do Pião (Da autora, 2018).	59
Figura 35. Marcas de escorrência e alteração do ecossistema do rio Zêrere (Da autora, 2018).	60
Figura 36. Principais aquíferos em Portugal continental (LNEG, 2019).	61
Figura 37. Localização das populações estudadas (Google Earth Pro, 2017).	64
Figura 38. Distribuição de faixa etária pelo percentual de respostas da população de Casegas.	65
Figura 39. Distribuição de pessoas ou familiares que alguma vez trabalhou no complexo da Mina da Panasqueira, do total de 27 respostas obtidas em Casegas.	66
Figura 40. Distribuição perceção de riscos pelo percentual de respostas totais obtidas.	66
Figura 41. Distribuição da opinião sobre resolução do problema da barragem pelo percentual de respostas totais obtidas.	66
Figura 42. Distribuição da opinião sobre benefícios económicos de um novo projeto pelo percentual de respostas totais obtidas.	67
Figura 43. Complexo da Vila de Cabeço do Pião (Da autora, 2018).	67
Figura 44. Atual situação de contaminação das margens do Rio Zêrere a) e b) e na base da barragem.	68
Figura 45. a) Superfície da barragem amostrada; b) Processo de recolha de amostras.	71
Figura 46. Vista aérea da disposição dos rejeitados de Cabeço do Pião com a localização dos 33 pontos amostrados na barragem (Figueiredo et al., 2018).	72
Figura 47. Amostras armazenadas no laboratório.	74
Figura 48. Amostras secas e homogeneizadas.	74
Figura 49. X-MET 7500 Analyser (Oxford Instrument).	75
Figura 50. Preparação das amostras a) crivagem húmida, b) filtragem e c) secagem para análise granulométrica.	75
Figura 51. Determinação do pH a) amostras secas, b) agitação do material com solução de água destilada/CaCl ₂ e c) repouso da suspensão.	77
Figura 52. Medição do pH por elétrodo na fração clarificada.	78
Figura 53. Amostras a) teste de efervescência e b) reagida com gotas de HCl.	79
Figura 54. Aquecimento da mistura pelo método Sobek modificado.	80
Figura 55. Amostras de rejeitado a serem ensaiadas em NAG sequencial.	82
Figura 56. Fotografia do ensaio de NAG na fase de oxidação das amostras com H ₂ O ₂	82
Figura 57. 1º Fase de titulação do NAG sequencial com titulação até pH 4,5:	83
Figura 58. a) Resíduo filtragem 1º fase NAG, b) 2º Fase de oxidação e c) Filtragem para 2º titulação.	83
Figura 59. Agitação da solução para lixiviação natural.	85
Figura 60. Linha do tempo do ensaio de lixiviação natural com 48 horas de agitação.	85
Figura 61. Garrafas de agitação com sensor <i>Oxitop</i> para ensaio CBO.	86
Figura 62. Distribuição granulométrica das amostras superficiais dos rejeitados de Cabeço do Pião (n=8).	90
Figura 63. Distribuição granulométrica das amostras profundas dos rejeitados de Cabeço do Pião (n=8).	91
Figura 64. Diagrama do Paradigma Geoestatístico.	93
Figura 65. Curva de variograma experimental ajustado a modelo esférico: a) amostras de tungsténio e b) amostras de zinco.	95
Figura 66. Mapa de contorno para o tungsténio (amostras profundas) em Cabeço do Pião (Figueiredo et al., 2018).	96
Figura 67. Mapa de contorno para o zinco (amostras superficiais) em Cabeço do Pião (Figueiredo et al., 2018).	97
Figura 68. Curva de variograma experimental ajustado a modelo esférico: a) amostras de cobre e b) amostras de arsénio.	98
Figura 69. Mapa de contorno para o cobre (amostras superficiais) em Cabeço do Pião.	99
Figura 70. Mapa de contorno para o arsénio (amostras superficiais) em Cabeço do Pião.	100

Figura 71. Projeção das variáveis nos planos fatoriais: a) CP1/CP2 e b) CP1/CP3.	103
Figura 72. Projeção das amostras nos planos fatoriais PC1/PC2.....	105
Figura 73. Projeção nos planos fatoriais PC1/PC2: a) amostras superficiais e variáveis e b) amostras profundas e variáveis.....	107
Figura 74. pH observado nas amostras de Cabeço do Pião.....	108
Figura 75. pH observado nas amostras de Cabeço do Pião.....	109
Figura 76. Resultados para ANC para as amostras superficiais de Cabeço do Pião	110
Figura 77. Resultados de NAPP para as amostras superficiais de Cabeço do Pião.....	111
Figura 78. Valores de NAG sequencial para amostras superficiais de Cabeço do Pião.	113
Figura 79. Classificação geoquímica entre NAG e NAPP para amostras superficiais de cabeço do Pião.	113
Figura 80. Resultado lixiviação natural 48h - Condutividade Elétrica.	114
Figura 81. Resultado lixiviação natural 48h - Total de Sólidos Dissolvidos (TSD).	114
Figura 82. Resultado lixiviação natural 48h-pH.....	115
Figura 83. Resultado lixiviação natural 48h - Salinidade.	115
Figura 84. Resultado lixiviação natural 48h - Oxigénio Dissolvido.	116
Figura 85. Resultado lixiviação natural 48h - ORP.	116
Figura 86. Padrões em água destilada do ensaio de lixiviação natural 48h.	117
Figura 87. Resultados CBO para amostras ensaios de lixiviação natural de 24 h e 48 h.	118
Figura 88. Proposta de remodelação da área degradada após retirada do material a ser reprocessado (Salom, 2017).....	120
Figura 89. Fluxograma proposto para o reprocessamento de rejeitados de Cabeço do Pião (Da autora, 2020).	124
Figura 90. Proposta para vias de acesso a barragem de rejeitados de Cabeço do Pião (Salom, 2017).....	125
Figura 91. Montagem para o ensaio de lixiviação com o reator de mistura ideal em regime de agitação contínua (Matos, 2017).	126
Figura 92. Gráfico de <i>Arrhenius</i> para lixiviação da esfalerite proveniente de rejeitados.....	129
Figura 93. a) Respostas observadas <i>versus</i> previstas da extração de zinco e b) Respostas observadas <i>versus</i> previstas do teor de zinco.	132
Figura 94. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis do modelo de regressão para extração de zinco.	133
Figura 95. Superfície de resposta do modelo de regressão extração de zinco.	134
Figura 96. Gráfico de contorno dos efeitos da temperatura e da concentração de H ₂ SO ₄ na extração de zinco.	134
Figura 97. Superfície de resposta do modelo de regressão teor de zinco no licor, a temperatura contante de 80°C.	135
Figura 98. Gráfico de contorno dos efeitos da razão sólido/líquido inicial e da concentração de H ₂ SO ₄ no teor do zinco no licor, a temperatura constante de 80 °C.	135
Figura 99. Representação das combinações experimentais observadas, fronteira de Pareto e cominação utópica no espaço das funções objetivo.	137
Figura 100. Fronteira de Pareto – Otimização multicritério no MATLAB.	138
Figura 101. Comparação entre as duas fronteiras de Pareto encontradas.	139
Figura 102. Comparação entre as alternativas otimizadas e experimentais.....	140
Figura 103. Otimização do circuito de lixiviação com 1, 2 e 3 reatores.	141
Figura 104. Célula Denver e ensaio de flutuação inversa.....	142
Figura 105. Estágios da flutuação inversa com detalhes da adição de reagentes(Adaptado de Wills, 2016).	143
Figura 106. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 1 e b) ensaio 2.....	144

Figura 107. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 3 e b) ensaio 4.....	144
Figura 108. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 5 e b) ensaio 6.....	145
Figura 109. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 7 e b) ensaio 8.....	145
Figura 110. Resposta Teor As previsto <i>versus</i> Teor As observado.	151
Figura 111. Representação das combinações experimentais, fronteira de Pareto e combinação utópica no espaço da função objetivo.....	152
Figura 112. a) Respostas observadas <i>versus</i> previstas da extração de tungstênio e b) Respostas observadas <i>versus</i> previstas do teor de tungstênio no resíduo sólido.....	155
Figura 113. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis do modelo de regressão a) extração de tungstênio e b) teor de tungstênio no resíduo sólido.....	156
Figura 114. Superfície de resposta do modelo de regressão extração de tungstênio.	157
Figura 115. Gráfico de contorno dos efeitos da pressão e do tempo de residência na extração de tungstênio.....	157
Figura 116. Superfície de Resposta do modelo de regressão teor de tungstênio no resíduo sólido.	158
Figura 117. Gráfico de contorno dos efeitos da pressão e tempo de residência no teor do tungstênio no resíduo sólido.....	158
Figura 118. Representação das combinações experimentais observadas, fronteira de Pareto e combinação utópica no espaço das funções objetivo.	159
Figura 119. Fronteira de Pareto – Otimização multicritério no MATLAB.....	160
Figura 120. Comparação entre as duas fronteiras de Pareto encontradas.....	161
Figura 121. Comparação entre as alternativas otimizadas e experimentais.....	162
Figura 122. Fluxograma de processos hidrometalúrgicos aplicado ao projeto de reprocessamento.....	163
Figura 123. Diagrama do Circuito do Zinco.	164
Figura 124. Diagrama do Circuito de Arsenopirite	165
Figura 125. Diagrama do Circuito do Tungstênio.	166
Figura 126. Proposta de encapsulamento de neo-rejeitados originados do reprocessamento (Benardos, 2017).	182
Figura 127. Diferença entre fluxo de caixa simples e fluxo de caixa descontado – Cenário otimista.....	190
Figura 128. Diferença entre fluxo de caixa simples e fluxo de caixa descontado – Cenário pessimista.	191

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Produção mineira e reservas mundiais de tungsténio (USGS, 2019).....	7
Tabela 2. Produção mineira e reservas mundiais de zinco (USGS, 2019).....	10
Tabela 3. Processos usados na extração de tungsténio a partir de volframite e scheelite (Martins, 2014)	16
Tabela 4. Modelos de controlo da lixiviação em reator (Adaptado deLevenspiel, 1999)	29
Tabela 5. Análise química de rejeitados de Cabeço do Pião (Ávila et al., 2008)	54
Tabela 6. Distribuição populacional da região de Cabeço Pião	63
Tabela 7. Distância por estrada das freguesias estudadas até a barragem Cabeço do Pião	64
Tabela 8. Distribuição em grupos etários da população de Portugal e Castelo Branco	65
Tabela 9. Localização e altitude dos pontos amostrados em Cabeço do Pião (Figueiredo et al., 2018)	73
Tabela 10. Relação entre a taxa de efervescência e volume de HCl a ser adicionado (Sobek modificado)	79
Tabela 11. Relação entre a taxa de efervescência e volume de HCl a ser adicionado em função da efervescência ao final de 0 horas e 2 horas (Lawrence).....	81
Tabela 12. Correlação entre o volume da amostra, valor de CBO espetável e fator de conversão	87
Tabela 13. Estatística descritiva dos elementos químicos das amostras superficiais dos rejeitados (n=33)	89
Tabela 14. Estatística descritiva dos elementos químicos das amostras profundas dos rejeitados (n=33)	90
Tabela 15. D ₉₀ para 16 amostras de rejeitados de Cabeço do Pião.....	91
Tabela 16. Parâmetros resultantes do ajuste do modelo de variograma esférico para os elementos de tungsténio e zinco.....	95
Tabela 17. Parâmetros resultantes do ajuste do modelo de variograma esférico para os elementos de cobre e arsénio.....	98
Tabela 18. Estatística descritiva dos teores elementos químicos das amostras dos rejeitados (n=46, S e P)	102
Tabela 19. Resultados da análise de componentes principais dos elementos químicos dos rejeitados (n = 46)	102
Tabela 20. Resultados da análise de componentes principais de amostras de rejeitados (n = 46)	104
Tabela 21. Resultados da análise de componentes principais de amostras e elementos químicos (n = 46)	106
Tabela 22. Enxofre total para amostras de Cabeço do Pião	108
Tabela 23. Potencial de acidez máxima (MPA) e S total de amostras de Cabeço do Pião	109
Tabela 24. <i>Fizz Rating</i> para os métodos Lawrence e Sobek modificado	109
Tabela 25. Valores de ANC encontrados pelos métodos de Lawrence e Sobek modificado	110
Tabela 26. Valores de NAPP pelos métodos de Lawrence e Sobek modificado.....	111
Tabela 27. Resultados de NAG para titulação até pH 4,5.....	112
Tabela 28. NAG Sequencial para amostras superficiais.....	112
Tabela 29. Teor dos principais elementos químicos encontrados no resíduo sólido do ensaio de lixiviação natural	117
Tabela 30. Atividades propostas para o encerramento da barragem Cabeço do Pião.	119
Tabela 31. Análise química da amostra composta A9P + B10P (Matos, 2017)	126
Tabela 32. Dados experimentais dos ensaios de lixiviação em reator para recuperação de zinco.....	127
Tabela 33. Parâmetros ajustados ao modelo cinético empírico da lixiviação em reator	128
Tabela 34. Condições experimentais e respostas dos ensaios de lixiviação do zinco	130
Tabela 35. ANOVA dos modelos ajustados para extração e teor de zinco no licor na lixiviação.	131
Tabela 36. Combinações ótimas de extração de zinco e teor de zinco	137
Tabela 37. Condições operacionais otimizadas no MATLAB para lixiviação de zinco	139
Tabela 38. Condições operacionais otimizadas para lixiviação de zinco	140
Tabela 39. Parâmetros para cálculo do tempo para completa conversão de uma partícula de esfalerite	141
Tabela 40. Análise química obtida por XRF da alimentação da flutuação inversa (Martins et al., 2018)	142
Tabela 41. Dados experimentais flutuação inversa.....	143
Tabela 42. Parâmetros ajustados ao modelo cinético da flutuação.....	146

Tabela 43. Parâmetros ótimos da flutuação inversa.	148
Tabela 44. Resultados experimentais flutuação com coletor Maxgold 900 (n=4)	149
Tabela 45. Resultados experimentais flutuação com coletor Danafloat 507E (n=4).....	149
Tabela 46. Condições experimentais e respostas dos ensaios de flutuação utilizando coletor Maxgold 900	150
Tabela 47. Resumo da análise de variância da regressão linear múltipla do Excel.	150
Tabela 48. Tabela ANOVA modificada para modelo de regressão da flutuação	151
Tabela 49. Dados operacionais da flutuação para recuperação de arsenopirite no flutuado	153
Tabela 50. Dados experimentais da lixiviação sob pressão para recuperação de tungsténio.	153
Tabela 51. Condições experimentais e respostas dos ensaios de lixiviação sob pressão do tungsténio	154
Tabela 52. ANOVA modificada para os modelos de regressão do Minitab® 18 para extração e teor de tungsténio na lixiviação sob pressão	155
Tabela 53. Combinações ótimas de extração de tungsténio e teor de tungsténio no resíduo sólido	160
Tabela 54. Condições operacionais otimizadas no MATLAB para lixiviação sob pressão de tungsténio	161
Tabela 55. Dados operacionais lixiviação sob pressão para recuperação de tungsténio.....	162
Tabela 56. Dados de produção para o projeto de remineração.....	170
Tabela 57. Listagem de atividades para a análise de custo do reprocessamento.....	171
Tabela 58. Estimativa de custos de capitais de remineração de rejeitados	173
Tabela 59. Estimativa de custos de capitais associados a infraestrutura do projeto	174
Tabela 60. Estimativa de custos de capital para usina de reprocessamento	176
Tabela 61. Estimativa de custos de capital e capital de circulante.....	176
Tabela 62. Estimativa de efetivo em cada área do projeto	177
Tabela 63. Estimativa de salário médio em Portugal.	177
Tabela 64. Estimativas de custos operacionais nominais.....	179
Tabela 65. Estimativas de custos operacionais totais (5 anos)	179
Tabela 66. Custos de encerramento de barragens sulfuretadas, adaptado de (Pulino, 2010)	180
Tabela 67. Índices de custo, adaptado de (Pulino, 2010).....	181
Tabela 68. Estimativa de custos de encerramento da barragem Cabeço do Pião	181
Tabela 69. Camadas de geopolímeros, tipo de material e espessura	182
Tabela 70. Estimativa de custos ambientais totais.....	183
Tabela 71. Preço dos metais contidos (Metalary, 2018)	184
Tabela 72. Valores de mercado para o concentrado de zinco.	185
Tabela 73. Estimativas de receitas pela venda dos concentrados	186
Tabela 74. Resumo das atividades consideradas para o fluxo de caixa	186
Tabela 75. Fluxo de caixa para o cenário otimista (+30%), valores em euro	188
Tabela 76. Fluxo de caixa para o cenário mais pessimista (- 30%), valores em euro	189
Tabela 77. Parâmetros económicos da análise financeira do empreendimento de remineração	190
Tabela 78. Evolução do Índice de Correção (U\$).....	III
Tabela 79. Indexador <i>Bic Mac</i> para diversos países em 2019.	IV

ABREVIATURAS

A – solução lixiviante, reagente

ABA – contabilização de ácidos e bases (*acid base accounting*)

a.C. – antes de Cristo

ACP – análise em componentes principais

ANC – capacidade de neutralização de ácido (*acid neutralizing capacity*)

ANOVA – análise de variância

AP – amostras profundas

APT – amónio paratungstato

A_r – fator de frequência ou fator pré-exponencial da lei de *Arrhenius*

AS – amostras superficiais

B – partícula sólida

β_j – coeficiente de regressão linear

CBO – carência bioquímica de oxigénio

BRCP – barragem de rejeitados Cabeço do Pião

BTW – *Beralt Tin & Wolfram*

C – tamanho ideal do camião

C_0 – efeito pepita

C_A^0 – concentração inicial da solução lixiviante (reagente) A

C_A^n - concentração da solução lixiviante (reagente) A, numa reação cinética de ordem n

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil

CRM – matérias-primas críticas (*critical raw materials*)

CSFR – reator de mistura agitação contínua (*continuous stirred flow reactor*)

D – difusividade da espécie i na água

D_{90} – diâmetro máximo de 90% das partículas

DAM – drenagem ácida de mina

DNPM – Departamento Nacional de Pesquisa Mineral, Brasil

E – energia de ativação

ϵ – parcela do erro aleatório

E (t) – distribuição do tempo de residência

E_f – efetivo total

E_c – condutividade elétrica

ES – eficiência de separação

$ES_{m\acute{a}x}$ – eficiência de separação máxima
ETA – estação de tratamento de água
UE – União Europeia (*Europe Union*)
F – Fator de Conversão
FACE – *financial assurance cost estimate*
FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia
FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
 F_C – fator apoio das fundações
FC – fluxo de caixa
 F_{index} – fator de indexação
 F_P – fator de condições de processamento
 F_S – fator condições do terreno
 F_W – fator condições climáticas
G – teor do metal no concentrado
GCL – revestimento de argila geossintética (*geosynthetic clay liner*)
GPS – Sistema de Posição Global (*Global Position System*)
GRG – gradiente reduzido generalizado
GRI – *Global Reporting Initiative*
GV – valor bruto
 j – número de reatores
 K_{As} – constante cinética da arsenopirite
 K_W – constante cinética da volframite
 K_g – coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula
LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia
LOF – falta de ajuste (*lack-of-fit*)
LOI – perda de ignição (*loss on ignition*)
LSO – licença social operacional
 m – massa
 m_i – massa da espécie i
 M_i – massa total de sólidos i no interior do reator
 \dot{m} – caudal mássico de entrada e de saída da espécie i no reator
 m_0 – massa inicial

MEA – Millenium Ecosystem Assessment

m_f – massa final

M_B – massa molecular da partícula sólida B

MPA – potencial de acidez máxima (*maximum pontential acidity*)

MSR – metodologia da superfície de resposta

MTU – Unidade de Tonelada Métrica

N_A – número de moles de A

N_A^0 – número de moles inicial de A

NAF – não formador de ácido (*non acid forming*)

NAG – potencial de geração de ácido (*net acid generation*)

NAPP – potencial de geração líquida de ácido (*net acid producing potential*)

N_B – número de moles de B

N_C – número de camiões

N_p – número de escavadoras

NRS – receita líquida da fundição (*net smelter return*)

ORP – potencial de oxidação/redução (*oxidation/reduction potential*)

OD_f – Concentração em oxigénio dissolvido

P – tamanho ótimo da caçamba da escavadora

PAF – potencial formador de ácido (*potentially acid forming*)

PC – componente principal (*principal component*)

PEAD – polietileno de alta densidade

PDEMGR - Programa Doutoral em Engenharia de Minas e Georrecursos

P_m – preço médio do metal

Q_A – volume de água

Q_E – potência necessária

R – Constante Universal de Gases Perfeitos

R_B – raio da partícula B

r – constante de desaparecimento

R_f – recuperação na flutuação

R_{As} – recuperação da arsenopirite

r_c – raio do núcleo não reagido

RC – valor pago pelo metal

RLE – ustulação, lixiviação e eletrólise (*roasting, leaching and electrolysis*)

r_s – constante de fluxo

RSC – *Royal Society of Chemistry*

R_E – extensão de estradas

REMinE – *Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint Project*

R_W – recuperação da volframite

R_∞ – recuperação máxima num tempo infinito

$R_{\infty,As}$ – recuperação máxima da arsenopirite num tempo infinito

$R_{\infty,W}$ – recuperação máxima da volframite num tempo infinito

R^2 – coeficiente de determinação

SCM – modelo de núcleo encolhedor (*shrinking core model*)

SDG – *United Nations Sustainable Development Goals*

SFA – São Francisco de Assis

SPM – modelo de partícula encolhedora (*shrinking particle model*)

SQR – soma dos quadrados dos resíduos

SLCA – *Social Life Cycle Assessment*

T_P – taxa de produção de minério + estéril

T – temperatura absoluta

t – tempo

\bar{t} – tempo médio de residência

ϕ – constante temporal da lixiviação

T_C – taxa de produção de concentrado

TIR – taxa interna de retorno

T_m – taxa de produção de minério

t_{opt} – tempo ótimo

t_p – tempo de residência das partículas

T_R – capacidade de reprocessamento

τ – tempo para completa conversão da partícula de raio R_B

T_t – taxa de tratamento

TSD – totais de sólidos dissolvidos

u – unidade fixa de dedução

UTM – *Universal Transverse Mercator*

V – volume total do reator

v – velocidade da reação

VAL – valor atualizado líquido

W – caudal mássico

X_A – fração convertida de A

\bar{X}_B – taxa de conversão média

X_i – eficiência ou extração

x_k – variável independente

XRF – fluorescência de raios-x de dispersão de energia (*X-ray fluorescence*)

y – variável dependente

Z_0 – teor da espécie i na alimentação do reator

Z_i – teor da espécie i no resíduo sólido

ZCI – Zona Centro Ibérica

Z_{ei} – teor de entrada da espécie i

Z_{si} – teor de saída da espécie i

ΔH – variação de entalpia

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

As barragens de rejeitados consideradas históricas, ou até mesmo, as mais atuais, fazem parte do legado deixado pela indústria extrativa. Por apresentarem uma série de impactos negativos, tanto ambientais como sociais, e devido aos riscos do inegável volume depositado, sempre simbolizaram insegurança e insatisfação para uma parcela da sociedade. A gestão e/ou manutenção integrada desses depósitos constituem requisitos para o desenvolvimento de uma mineração mais sustentável.

Por outro lado, os depósitos de rejeitados podem vir a ser fonte de metais essenciais ou com elevado valor no mercado, donde a conceção da reextração, ou mais ousada, do reprocessamento destes materiais aparenta uma possibilidade de grande envergadura para estudos numa tese de doutoramento, dado o seu carácter transformador e inovador. Uma prova disso é que não foi encontrado na literatura, algo tão completo e ambicioso como o proposto no tema. O desenvolvimento de uma metodologia e de uma ferramenta que possam ser aplicadas por outras situações complexas, refletirão um avanço e o preenchimento de lacunas ainda não formuladas, relativamente à manutenção de grandes volumes de materiais.

1.2 ENQUADRAMENTO DO TEMA

Todos os anos milhões de toneladas de resíduos mineiros são descartados no meio ambiente, muitas vezes de forma incorreta ou descontrolada. Os resíduos de mina são produzidos durante a atividade mineira; esta inclui, resumidamente, as operações mineiras de extração, o processamento mineral e o processamento metalúrgico. Aqueles produtos não apresentam valor económico à data da exploração de mina, ocupam muito espaço, e dependendo do tipo de material podem conter substâncias tóxicas nocivas ao ambiente e à saúde humana.

Durante a operação de mineração ou extração, o material rochoso é retirado do interior da terra para a superfície, produzindo resíduos. Que podem ser estéreis de mina, ou escombros, constituídos basicamente por rocha encaixante, solos e sedimentos, com diferentes granulometrias, podendo conter pouco ou quase nenhum minério (Lottermoser, 2007).

Seguidamente, as operações de processamento mineral ou beneficiamento podem ser feitas, na maior parte dos casos, em dois estágios: libertação (moagem, britagem, crivagem, lavagem) e concentração física (flutuação, separação em meio denso, separação gravítica, separação magnética e eletrostática). Mas sempre, com o objetivo de separar fisicamente e concentrar o mineral útil, com interesse económico, da ganga, esta sem interesse económico. Esses processos resultam na produção de resíduos: rejeitados, lamas e efluentes do processo, usualmente enviados para uma barragem de armazenamento, construída a partir do empilhamento dos estéreis de mina.

A última operação, nomeada como processamento metalúrgico, consiste em estágios de recuperação de metais através de técnicas hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas, eletrometalúrgicas, ou mistas, escolhidas conforme o tipo de metal a ser obtido. Estas operações envolvem reações químicas, que

produzem resíduos como: efluentes líquidos, emissões atmosféricas, poeiras de combustão, escória e subprodutos da fusão (*smelting*).

Os resíduos de mina, estéreis, rejeitados e lamas armazenados em pilhas ou barragens, em conjunto com as cavas de mina e as instalações de processamento constituem o chamado legado mineiro. Em um levantamento pela existência de barragens pelo o mundo (Warburton et al., 2020), foram constatadas mais de 1700 barragens de resíduos mineiros das quais cerca de 687 barragens são classificadas como de elevado risco, em relação aos danos ambientais e danos sociais causados decorrentes de uma possível rotura. A classificação de risco dessas estruturas, embora ainda não padronizada mundialmente, considera como por exemplo a altura, o declive, a topografia do terreno, o volume de material, a metodologia de construção, as comunidades que vivem a jusante e a sismologia da localidade.

Apesar do risco, o número de barragens continua a aumentar e a manutenção do modelo mineiro de exploração intensiva contribui para esse aumento. Pois com o baixo teor de minerais ou metais encontrados em corpos mineralizados de depósitos cada vez mais profundos, tem-se uma necessidade duma maior movimentação de rocha encaixante e estéreis. E, conseqüentemente, o gradativo aumento do volume de pilhas de estéreis e barragens de rejeitados. Entretanto, o interesse e os sucessivos estudos relacionados aos rejeitados mineiros têm aumentado, infelizmente, pela frequência de roturas e proporção dos seus impactos. Assim como, pela necessidade de mudança do modelo de mineração atual, com vista de aproveitar esses depósitos como fonte de minerais secundários, justificado pelo risco de escassez de alguns minerais.

Um agravante é quando a extração de minério resulta em estéreis e rejeitados com minerais de metais pesados e metaloides tóxicos na sua composição. Especificamente, arsénio, cádmio, crómio e mercúrio, ou ainda, altas concentrações de sulfuretos de ferro, tais como arsenopirite, pirite e pirrotite que possuem elevado potencial de oxidação. Neste caso, a gestão correta dos rejeitados tóxicos é requisito fundamental para garantia da manutenção dos serviços de ecossistema e da saúde dos residentes próximos a barragem. A contaminação dos compartimentos ambientais por metais e metaloides tóxicos é um passivo ambiental e, a atividade mineira tem contribuído significativamente para amplificação deste impacto.

Em contrapartida, alguns rejeitados podem conter minerais ou metais, que atualmente tem valor elevado no mercado de *commodities* e por isso tornam-se economicamente interessantes. Estes metais remanescentes, não foram recuperados no concentrado inicial, pois há algumas décadas, a tecnologia de processamento disponível era inadequada, ou a procura e o valor económico de tais metais eram baixos. Entretanto, o consumo global de metais e minerais e o aumento dos preços dessas *commodities* chamam a atenção pela procura de fontes alternativas de energia, bens minerais e matérias-primas. Assim, o reaproveitamento de rejeitados pode vir a ser uma solução para o problema de provisão e escassez de metais valiosos.

É neste contexto que se insere um novo modelo económico de mineração, que numa perspectiva mais sustentável, visa reaproveitar, recuperar, reutilizar, reminerar e reprocessar resíduos mineiros. Com o fim de reduzir os impactos ambientais, mas também gerar benefícios para o desenvolvimento e a segurança das comunidades locais, pela remediação e reabilitação de áreas degradadas pela mineração.

1.2.1 UMA NOVA MINERAÇÃO

O modelo económico da sociedade atual incentiva o consumo de bens num ritmo acelerado e longo. Entretanto, o consumo de bens não recicláveis e não renováveis contribui para o aumento da necessidade

de matérias-primas essenciais e, conseqüentemente, da extração exacerbada de minerais. Nas últimas décadas os avanços tecnológicos têm proporcionado à indústria mineira escalas de produção automatizadas, rápidas e eficientes para extração destas matérias-primas.

A escassez de água, energia e alimentos, a menor disponibilidade de matérias-primas, a redução da qualidade dos recursos minerais, a falta de espaço para armazenamento de resíduos e rejeitados, o crescimento populacional e o rompimento de barragens, são fatores que contribuem significativamente para intensificação de impactos ambientais e alterações climáticas. Estes fatores desafiam os paradigmas de desenvolvimento da mineração, que visa o delineamento de novas políticas económicas, ambientais, sociais e comerciais. Em vista de aproveitar os recursos minerais de forma mais sustentável e por um tempo mais longo, visa-se diminuir/limitar a produção e deposição de resíduos mineiros, ao incluir os rejeitados na cadeia de consumo numa economia circular.

A proposição de economia circular, na qual se insere a nova mineração, envolve a extração, a produção, a redução, a reutilização, a recuperação e a reciclagem de matérias-primas minerais e de energia. O ciclo de consumo sustentável destes recursos, a um ritmo mais adequado e desacelerado, envolve também, o consumo consciente de matérias-primas minerais e a inserção de rejeitados e resíduos como parte integrante do processo produtivo (Liu, 2017). A capacidade de reutilizar e reciclar metais e outros minerais não fósseis diminuirá a necessidade de extração mineral, prolongando as reservas minerais e a sua utilização para as gerações futuras (Reuter, 2013).

Os países membros da União Europeia (UE) adotaram algumas diretrizes relacionadas a transição para economia circular, que incluem ações em domínios da inovação, com o objetivo de garantir a segurança, a produtividade e a eficiência energética dos países europeus no suprimento de matérias-primas (União Europeia, 2015). Além de proporcionar uma maior competitividade do mercado interno e possibilitar um preço justo das *commodities* na União Europeia e no mundo, garantindo a volatilidade dos preços praticados, novas oportunidades de mercado e a geração de empregos.

No modelo de economia circular uma das metas é atingir o resíduo nulo¹, visando estimular o reaproveitamento ou reprocessamento de resíduos, estéreis de minério e rejeitados. E, consecutivamente, a criação de valores para estes como produtos na cadeia de consumo. A aplicação do modelo circular na indústria mineira, requer um compromisso das entidades relacionadas com a atividade mineral, como governo, indústria, universidades, cientistas, empreendedores e consumidores. Visando a criação duma rede de cooperação, diálogo e partilha de informações num ambiente de conectividade, criatividade e circularidade. Com o propósito de proporcionar benefícios ao meio ambiente e o desenvolvimento sustentável do planeta. Além de, garantir vantagens financeiras para a indústria, poupança para os consumidores, incentivo de melhores práticas na produção de minerais e resíduos, assim como o seu descarte e a sua gestão.

Paralelamente ao plano de economia circular, tem sido divulgada a cada três anos a lista de matérias-primas críticas (*Critical Raw Materials*, CRM) (União Europeia, 2017). A lista relaciona, conforme à evolução da produção, do mercado e das tecnologias, a disponibilidade dos minerais no mercado europeu, variável consoante os fluxos comerciais e políticos. As matérias-primas críticas são identificadas segundo o risco de abastecimento e a importância económica no mercado comum europeu.

¹ Também designado por resíduo zero.

O diagrama representativo da Figura 1 apresenta a relação entre as variáveis, o risco de abastecimento e importância económica, onde é possível identificar as CRM's em 2017.

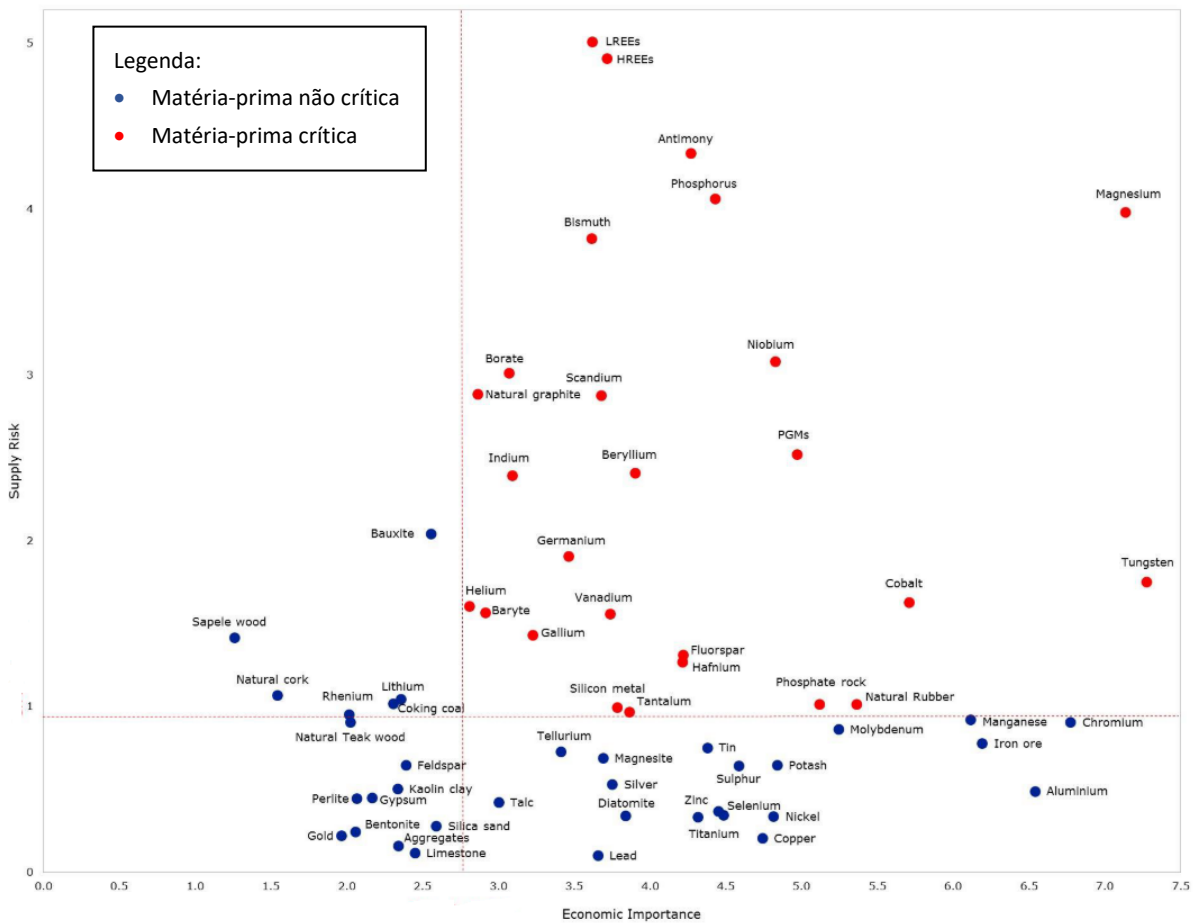


Figura 1. Avaliação das matérias-primas para União Europeia (European Commission, 2017).

Na Figura 1, tem-se 26 matérias-primas críticas, dentre estas os metais, platina, tungsténio, silício, nióbio, cobalto e magnésio, que possuem elevados valores de mercado.

No contexto de metais críticos estão a redução dos jazigos originais, aumento da procura de metais raros e presente risco de escassez de alguns desses metais. As antigas minas também podem apresentar teores significativos de metais, que através de novas atividades podem ser reminerados e devolvidos ao ciclo de consumo, o que contribui para manutenção de reservas e para a segurança no abastecimento dos minerais essenciais. Ou ainda, o reaproveitamento de estéréis e rejeitados depositados em barragens, também, pode vir a ser uma segunda fonte de recursos minerais.

O risco de escassez de bens minerais é motivo de preocupação não só na Europa. A busca por um modelo sustentável de mineração, através do desenvolvimento de tecnologias transformadoras, com possibilidade de reaproveitar recursos minerais e energéticos, é prática em todo o mercado mundial.

1.2.2 TUNGSTÊNIO

História

Entre 1779 e 1781, surgem as primeiras referências à descoberta do tungstênio, quando Peter Woulfe confirmou a existência de um novo elemento presente na volframite. No entanto, Carl Wilhelm Scheele descobriu que um composto ácido, o ácido túngstico, podia ser obtido a partir de um mineral de tungstenite, hoje denominado scheelite (CaWO_4) em sua homenagem. Em 1783, dois irmãos espanhóis, assistentes de Scheele, conseguiram isolar o tungstênio por meio da redução do ácido túngstico com carvão vegetal, a partir do mineral volframite ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$). Sendo-lhes creditada a nomeação e descoberta deste mineral (Paulino & Afonso, 2013).

Durante a segunda metade do século XIX, desenvolveram-se atividades de pesquisa e exploração de recursos minerais, sendo descobertos importantes jazigos de tungstênio e estanho em Portugal. Todavia, durante a Primeira Guerra Mundial (1914-1918), a procura deste elemento teve um considerável aumento. Mas, foi durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), que se verificou o “boom” do tungstênio, tornando-o um metal estratégico e de importância política para os países beligerantes. Ainda no século XX, houve uma última corrida ao tungstênio durante a Guerra da Coreia (1950-1953) (Nunes, 2010).

Propriedades físicas

O tungstênio, representado pelo símbolo químico W, é um metal de transição da tabela periódica com número atômico 74, encontrando-se no estado sólido à temperatura ambiente, sendo um dos elementos mais raros da crosta terrestre. Este elemento tem o ponto de fusão mais elevado entre todos os metais de 3419°C . Algumas outras propriedades como o ponto de ebulição de 5927°C , peso específico igual a $19,3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão e bom condutor de calor e eletricidade (Cano et al., 2017), fizeram do tungstênio um dos metais mais comercializáveis no mundo como componente em armamento bélico.

A volframite ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$) e a scheelite (CaWO_4) são os principais minerais contendo tungstênio encontrados na crosta terrestre, apesar de existirem mais de 20 espécies minerais com tal elemento. Como se observa na Figura 2 b), a volframite apresenta cor escura brilho submetálico, clivagem perfeita, fratura irregular e dureza intermediária entre 5 e 5,5 na escala de Mohs. Já a scheelite (Figura 2 c)) apresenta cor branca, brilho vítreo a adamantino, fratura conchoidal, clivagem imperfeita e dureza, também, intermediária.

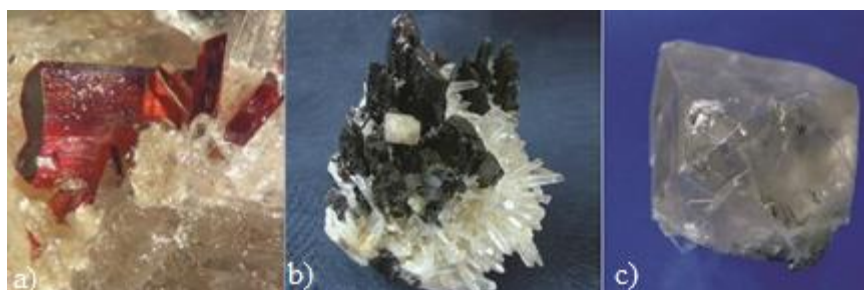


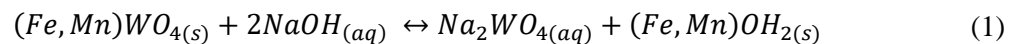
Figura 2. Diversidade dos minerais de tungstênio: a) hubnerite, b) volframite, c) scheelite (ITIA, 2011).

Os minerais de volfrâmio (ou tungsténio) são normalmente encontrados em locais de origem magmática ou hidrotermal. A volframite é frequentemente encontrada em depósitos hidrotermais de quartzo, associada a cassiterite, scheelite, quartzo, calcopirite, pirite, entre outros. Os depósitos de scheelite são caracterizados por serem estratiformes de *skarns* ou rochas calcissilicatadas e, também, por depósitos filonianos associados a quartzos e pegmatitos (Cano et al., 2017). Já a hubnerite ($MnWO_4$, Figura 2 a)) ocorre em veios hidrotermais de alta temperatura e granitos pneumato-liticamente alterados, em pegmatitos de granito, em depósitos aluviais e eluviais (Mindat, 2019).

Técnicas de extração, produção e manufacturados

A mineração do tungsténio, faz-se geralmente de um modo convencional, com tecnologias geralmente adaptadas à geologia do depósito mineral e aos valores praticados no mercado global. O minério de volframite pode ser concentrado por métodos gravíticos (espirais, cones e mesas), combinados com separação magnética. No caso de scheelite assume-se uma concentração também por métodos gravíticos combinados com flutuação por espumas (ITIA, 2011).

Os processos de dissolução de scheelite e volframite podem ser feitos por digestão alcalina ou digestão ácida sob pressão. Técnicas mais modernas de processamento de digestão alcalina, têm utilizado como solução concentrada o hidróxido de sódio ($NaOH$) ou o carbonato de sódio (Na_2CO_3). A reação de dissolução da volframite por $NaOH$ é apresentada a seguir:



A solução de tungstato de sódio (Na_2WO_4) é dissolvida com solução de hidróxido de amónio, que segue para o processo de purificação por precipitação e filtragem, resultando numa solução de tungstato de amónio (Singh Gaur, 2006). A precipitação do tungstato de amónio origina o paratungstato de amónio $((NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$, vulgo APT). O APT é um dos principais produtos concentrados de tungsténio comercializados no mercado. Entretanto, existem outros produtos manufacturados provenientes do beneficiamento de WO_3 comercializados conforme a necessidade e aplicação final.

Os produtos que levam o tungsténio em sua composição possuem diversas aplicações (Figura 3), tais como: carboneto cimentado para aplicações de corte e desgaste, ligas e aços especiais com elevada dureza, eléctrodos, filamentos, fios para aplicações eléctricas, eletrónicas, aquecimento, iluminação e soldagem, sais de tungsténio, pigmentos e tintas, mísseis e balas de densidades elevadas.



Figura 3. Algumas aplicações do tungsténio (ITIA, 2011).

Produção e mercado mundial

O tungsténio metálico com propriedades únicas responsáveis pela sua importância global e pela sua estratégica bélica, com valorização do seu preço acompanhada pela história de grandes guerras mundiais. A China controla, predominantemente, o mercado deste metal, em termos de produção, exportação e consumo. As reservas de tungsténio chinesas, correspondem a mais de 50 % das reservas mundiais e a 84 % da produção mundial. O controlo da política comercial pelo governo chinês impõe medidas para eliminar a competitividade, definir preços e aumentar o valor agregado do seu produto. A austeridade chinesa passa pela limitação do número de licenças de exploração, cotas máximas de produção de concentrado e exportação do metal (Geological Survey, 2017; Cano et al., 2017).

Seguidamente à produção chinesa está o Vietname, Canadá, Rússia, Bolívia, Áustria, Ruanda e Portugal como os mais representativos da produção mundial do minério, conforme dados da Tabela 1.

Tabela 1. Produção mineira e reservas mundiais de tungsténio (USGS, 2019)

Principais países	Produção de minério (t)		Reservas (t)
	2017	2018	
China	67000	67000	1900000
Vietnam	6600	6000	95000
Rússia	2090	2100	240000
Bolívia	994	1000	NA
Áustria	975	980	10000
Ruanda	720	830	NA
Portugal	724	770	3100
Espanha	564	750	54000
Reino Unido	1090	900	43000
Outros países	1300	1400	1000000
Total mundial (aproximado)	82100	82000	334500

Alternativamente, à política de mercado chinês, a União Europeia tem recorrido à importação do metal tungsténio pela Rússia. Pois, o fornecimento interno por parte de Portugal representa apenas 6 % e por parte da Áustria 9 % (Figura 4).

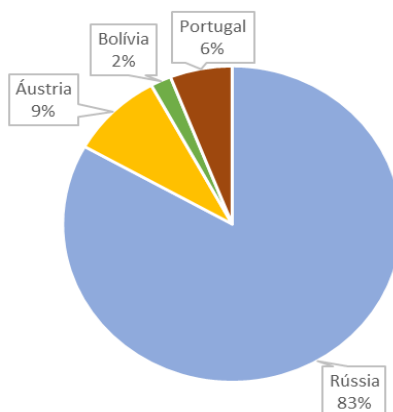


Figura 4. Países fornecedores do metal de tungstênio para União Europeia (Blengini et al., 2017).

Desde 2008, o tungstênio é um dos metais incluídos na lista de matérias-primas críticas, com risco de abastecimento nos países europeus, por isso a política do seu consumo tem sido alterada. O preço do metal de tungstênio depende, firmemente, do mercado, da provisão do metal, das políticas de produção e exportação. Entretanto, em 2010 houve um declínio da mineração chinesa contrapondo aos esforços de industrialização, o que significou um aumento da demanda doméstica chinesa pelo metal. Diminuindo a oferta mundial, o preço do metal elevou-se consideravelmente, chegando a 56 700 US\$/t em 2012.

A estimativa de preços do tungstênio pode ser projetada com base na tendência de preços do passado, que desde 2003 tem-se verificado um aumento gradual no seu preço. Na Figura 5 apresentam-se a evolução de valores desta *commodity* nos últimos 30 anos, assim como os valores corrigidos para a inflação de cada ano.

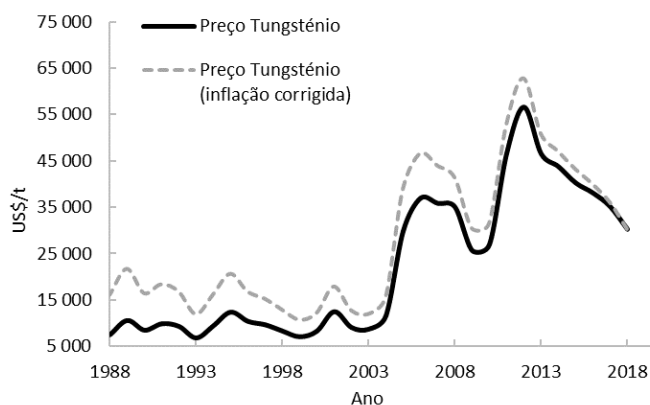


Figura 5. Preço da *commodity* tungstênio nos últimos 30 anos (Metalary, 2018).

1.2.3 ZINCO

História

O zinco é milenar na história da humanidade, havendo vestígios de peças de latão datadas de 1000 - 1400 a.C. na Palestina, e objetos com alta percentagem do metal encontrados na antiga região da Transilvânia. Foi em Roma antiga que o metal ficou conhecido por ser usualmente combinado com o cobre para constituir as ligas de latão, e com o estanho para as ligas de bronze. No século XVI já se

conhecia o metal puro sendo, no entanto, errôneo atribuir a descoberta exata a uma única pessoa, pois existem diversos relatos da possível existência do zinco. Mas, foi por volta dos anos de 1740 que Anton von Swab e Andreas Marggraf trabalharam exaustivamente para extrair zinco do mineral calamina, consolidando o processo metalúrgico de obtenção do zinco puro.

Propriedades Físicas

O zinco, representado pelo símbolo químico Zn, também é um metal de transição da tabela periódica com número atômico 30. À temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. O seu ponto de fusão é 419 °C, ponto de ebulição igual a 920 °C, e sua massa volúmica é 7,14 g.cm⁻³. Estas propriedades físicas conferem facilidade na moldagem, maleabilidade e ductilidade. O baixo potencial de redução, comparativamente ao potencial de formação do hidrogénio, a partir da redução da água, caracteriza-o como um metal pouco nobre (Santos, 2010). Além disso, o zinco possui uma propriedade eletroquímica protetora contra a corrosão, sendo deste modo muito utilizado para revestir outros metais, particularmente o aço.

O mineral mais comum de zinco é a esfalerite (ZnS), outro mineral comum é a willemite (Zn₂SiO₄) e a franklinite (ZnFe₂O₄). Os minerais de zinco são frequentemente encontrados associados a rochas vulcânicas (jazidas extrusivas) e a rochas sedimentares de composição carbonatada.

Técnicas de extração, produção e manufacturados

A mineração de zinco faz-se tanto a céu aberto como em escavações subterrâneas, dum modo geral, o minério é cominuído e concentrado pela flutuação. As tecnologias hidrometalúrgicas para extração do metal puro são adaptadas às características minerais do material, podendo o óxido de zinco (ZnO) ser recuperado via lixiviação, extração por solventes, precipitação, eletrodeposição, separação magnética, entre outras técnicas.

Através da galvanização originam-se os principais produtos manufacturados, que correspondem a 57 % do consumo mundial de zinco. As chapas de aço, ou ligas zincadas são utilizadas em siderurgias e em galvanoplastias para o acabamento e proteção anticorrosiva de peças metálicas, na indústria da construção e indústria automóvel. Como referido o zinco é utilizado na produção de ligas (latão e bronze) e produtos químicos (Santos, 2010; Geological Survey U.S., 2017).

Produção e mercado mundial

O zinco é um metal abundante na crosta terrestre e o terceiro metal mais consumido no mundo, seguido do alumínio e cobre. Os países com maior produção mineira e produção de concentrado de zinco são: China, Peru, Austrália e Índia. A China, mais uma vez predominante, com cerca de 38 % da produção mundial, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Produção mineira e reservas mundiais de zinco (USGS, 2019)

Principais países	Produção de minério (t)		Reservas (t)
	2017	2018	
China	4400	4300	44000
Peru	1470	1600	21000
Austrália	842	940	63000
Índia	833	800	10000
EUA	774	790	11000
México	674	650	20000
Bolívia	473	520	4800
Cazaquistão	330	390	13000
Canadá	344	340	3000
Suécia	251	220	3000
Irlanda	236	150	1400
Outros países	2140	2300	33000
Total mundial (aproximado)	12500	13000	230000

Por ser um metal abundante na crosta terrestre e frequentemente reciclável, o zinco pode retornar ao mercado com preço favorável. A sazonalidade do seu consumo e do mercado, os *stocks*, a reciclagem, e a produção, são fatores que interferem no preço final do metal. Relacionado, principalmente, com a oferta, motivado por especulações sobre o encerramento de minas de zinco ou ao aumento de produção de minas em operação.

Historicamente, o preço do zinco praticado no mercado não é muito variável, desde a década de 1960, embora houvesse um aumento gradual ao longo dos anos. Antes da crise mundial em 2008, o preço do zinco refinado atingiu os maiores valores nos últimos 30 anos, cerca de 4 500 US\$/t mas, posteriormente o preço do zinco voltou para a tendência em se estabilizar.

Na Figura 6 apresenta-se a evolução de valores deste metal, nos últimos 30 anos, assim como os valores da inflação de cada ano.

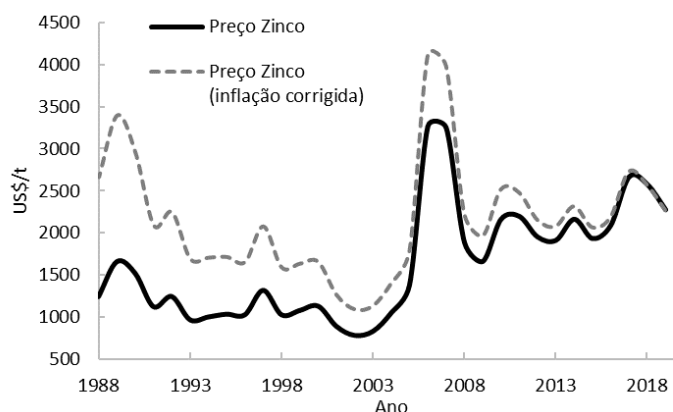


Figura 6. Evolução do preço da *commodity* zinco nos últimos 30 anos (Metalary, 2018).

1.3 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

A presente pesquisa pretende apresentar soluções de reprocessamento de rejeitados ou outros destinos de armazenamento, previamente estudadas, com base nos teores competitivos de tungsténio e zinco, presentes nos rejeitados antiga barragem Cabeço do Pião. O trabalho está inserido num amplo e importante projeto europeu ERA-MIN, ERA-MIN/0007/2015, "REMinE: *Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint*" e UID/ECI/04028/2019 Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA), financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT). O projeto é composto por cinco grupos de trabalhos (*workpages*) interdisciplinares, do qual fizeram parte um conjunto de professores e pesquisadores da FEUP, além de pesquisadores da Suécia e da Roménia.

O presente trabalho visa contribuir para o aumento do conhecimento da remineração de rejeitados, nomeadamente, através de uma abordagem global considerando quantificadores ambientais, sociais, técnicos e económicos.

Além do elevado interesse científico, o tema é relevante face aos recentes acontecimentos de acidentes com barragens no Brasil. Desde então, voltam-se a questionar os métodos de deposição, controlo, manutenção e monitorização de resíduos mineiros em todo o mundo.

O objetivo geral deste trabalho pretende responder à questão: é possível desenvolver uma análise integrada de constrições técnicas, ambientais, sociais e económicas, na missão de reprocessar rejeitados mineiros?

Para responder à questão, definiram-se os objetivos específicos propostos, que incluem:

- ✓ Caracterização dos rejeitados depositados na antiga barragem Cabeço do Pião;
- ✓ Desenvolvimento e seleção de modelos matemáticos dos processos mineralúrgicos envolvidos no reprocessamento;
- ✓ Definição de quantificadores ambientais;
- ✓ Definição de quantificadores técnicos;
- ✓ Definição de quantificadores sociais;
- ✓ Definição de quantificadores económicos;

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação encontra-se estruturada em oito capítulos, referências bibliográficas, anexos e o último capítulo com as publicações. No presente capítulo (Capítulo 1) são apresentados os objetivos e a importância do tema no contexto atual da remineração de rejeitados oriundos de antigas instalações mineiras.

No Capítulo 2, faz-se o levantamento do estado da arte em relação aos estudos científicos existentes referentes ao reprocessamento de rejeitados. Apresentam-se as ferramentas conceptuais necessárias para a elaboração dos modelos hidrometalúrgicos aplicados ao estudo de caso. Por último, apresenta-se os fundamentos relativos a análise experimental.

No Capítulo 3, apresenta-se o caso de estudo: a barragem Cabeço do Pião, referem-se as antigas instalações que produziam os rejeitados, o clima, a área e os ecossistemas afetados pela presença da barragem.

No Capítulo 4, descreve-se a metodologia utilizada para caracterizar os rejeitados provenientes de Cabeço do Pião, que se deu através da investigação de campo e experimentação laboratorial.

No Capítulo 5, tem-se os resultados da caracterização ambiental dos rejeitados, análise da distribuição espacial de metais, além da análise do encerramento da barragem de rejeitados.

No Capítulo 6, apresentam-se os modelos ajustados aos testes hidrometalúrgicos, como parte da caracterização técnica do projeto, introduzindo a definição e modelação do fluxograma do reprocessamento de rejeitados.

Por fim, apresenta-se no Capítulo 7, a caracterização socioeconómica, dividida em dois tópicos: a) aplicação de questionário social e b) avaliação económica do reprocessamento, que inclui: análise de custos de capital, custos operacionais e ambientais e análise de fluxo de caixa.

No Capítulo 8, apresentam-se as considerações finais, conclusões possíveis a partir dos resultados alcançados, e perspectivas de trabalhos futuros para propagação e evolução do conhecimento.

Para atingir um dos objetivos propostos durante o doutoramento, o trabalho desenvolvido resultou em diversas publicações em atas de conferências e revistas científicas. Estas publicações são listadas a seguir e apresentadas no Capítulo 9.

Figueiredo, J., Vila, M. C., Gomes, P., Martins, D., Futuro, A., Góis, J., Dinis, M. L., Leite, A., Fiúza, A. (2019). Can old tailings disposals become mineral resources? A Portuguese case study [Comunicação]. International Mining Geology Conference, Perth, Austrália. (1), 459-465, ISBN: 978-1-925100-92-1

Figueiredo, J., Vila, M. C., Fiúza, A., Góis, J., Futuro, A., Dinis, M. L., Martins, D. (2019). A holistic approach in re-mining old tailings deposits for the supply of critical metals: a Portuguese case study. *Minerals* (9), 638. <https://doi.org/10.3390/s19204518>

Figueiredo, J., Vila, M. C., Góis, J., Biju, B. P., Futuro, A., Martins, D., Dinis, M. L., Fiúza, A. (2019). Bi-level depth assessment of an abandoned tailings dam aiming its reprocessing for recovery of valuable metals. *Minerals Engineering*, (133), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.016>

Figueiredo, J., Vila, M. C., Matos, K., Martins, D., Futuro, A., Dinis, M. L., Góis, J., Leite, A., Fiúza, A., Tailings reprocessing from Cabeço do Pião dam in Central Portugal: A kinetic approach of experimental data. *Journal of Sustainable Mining*, (17), 139-144. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2018.07.001>

Figueiredo, J., Vila, M. C., Fiúza, A. (2018). A sustainable tailings reprocessing project: a case of study in Portugal [Comunicação]. 18th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference SGEM, Albena, Bulgária. (18), 3-10, ISBN: 978-619-7408-38-6. <https://doi.org/10.5593/sgem2018/1.4/S04.001>

Figueiredo, J., Vila, M. C., Martins, D., Futuro, A., Fiúza, A. (2018). Design optimization of a tailings reprocessing: tungsten and zinc recovery [Comunicação]. 18th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference-SGEM, Albena, Bulgária. (18), 293-300, ISBN: 978-619-7408-39-3. <https://doi.org/10.5593/sgem2018/2.1/S07.037>

Figueiredo, J., Vila, M. C., Fiúza, A., (2017). Tailings: re-processing or safe storage? A proposal of optimization by multi-objective criteria [Comunicação]. 15th International Conference on Environmental Science and Technology-CEST, Rhodes, Grécia. https://cest2017.gnest.org/sites/default/files/presentation_file_list/cest2017_01235_poster_paper.pdf

2 ESTADO DA ARTE

2.1 REPROCESSAMENTO DE REJEITADOS

Nos últimos anos a indústria mineira incorporou os conceitos de economia circular e nova mineração, referenciados no Capítulo 1, como consequência das necessidades económicas, sociais e de proteção ambiental. É neste contexto de pressão social e ambiental que se encontra a deposição de resíduos, a sua manutenção e a sua desativação, em uma abordagem sustentável. Paralelamente, está a necessidade de minimizar o volume das escombrelas e das barragens de rejeitados, o seu encerramento programado e exigências das autoridades ambientais e sociais com relação a sua gestão. As soluções relacionadas com o reaproveitamento, reutilização, remineração, recuperação ou reprocessamento de resíduos mineiros, passaram a ser investigadas como tecnologias alternativas para uma gestão sustentável e integrada de rejeitados.

O reaproveitamento ou a reutilização de rejeitados mineiros são práticas tecnológicas em constante desenvolvimento. Alguns exemplos são a reutilização na produção de novos produtos como betão, argamassa, cerâmica, tijolos e blocos (Tang et al., 2019), no aproveitamento de materiais em obras de infraestrutura e construção civil (Fontes et al., 2018), em aplicações em geologia de engenharia (Gorakhki e Bareither, 2017), entre outras.

No que diz respeito ao reaproveitamento de rejeitados, em Itatiaiuçu no Brasil, os rejeitados de minério de ferro foram tratados e reaproveitados para geração de areia industrial. O empreendimento foi desenvolvido por mineradora familiar e para a venda local. As instalações de tratamento, de produção de areia e de blocos de alvenaria tiveram como objetivo reduzir o volume de rejeitado gerado pela mineradora. No total 13% em massa de rejeitados foi reaproveitada evitando, que o material fosse depositado na barragem (Gonçalves, 2012).

O primeiro projeto de reprocessamento de rejeitados foi executado em 1905, com o desenvolvimento tecnológico advindo da descoberta da flutuação, tornando-se possível recuperar zinco de rejeitados antigos na Mina de Broken Hill, Austrália. Durante os primeiros 20 anos de operação, recuperaram-se 7 milhões de toneladas de rejeitados com teor de 19 % de zinco (Darling, 2011). Há pouco mais de um século, um pequeno avanço no processamento mineral representou uma grande evolução no aumento da recuperação dos metais nos processos metalúrgicos.

Alguns países, até mesmo os subdesenvolvidos com passado histórico mineiro, têm adotado tecnologias para a remineração e reprocessamento de rejeitados (Famiyeh et al., 2014; Fleming et al., 2010). Na República Democrática do Congo, rejeitados oxidados de cobre e cobalto também foram reprocessados através da flutuação. A legislação local incentivou o desenvolvimento de projetos, considerando os rejeitados como categoria especial de fontes minerais, devida a presença de metais com teores economicamente recuperáveis (Lutandula e Maloba, 2013). A recuperação de cobre proveniente de rejeitados a partir de técnicas de flutuação também é referida em (Alcalde et al., 2018; Stanojlović e Sokolović, 2014; Mackay et al., 2018). Em Falagán et al. (2017) e Yin et al. (2018) investigou-se a

biolixiviação de rejeitados como tecnologia de remoção de metais pesados, tais como o cobre e sulfuretos.

Em Paracatu no Brasil, o reprocessamento de rejeitados contendo ouro foi feito diretamente com introdução do material na alimentação da flutuação na usina de beneficiamento (Monte et al., 2017). A amostragem e a análise granulométrica dos rejeitados da barragem Santo Antônio indicaram uma acumulação do metal em pontos de descarga dos resíduos. Em um ano e meio, a recuperação obtida foi de aproximadamente de 11,5 mil toneladas de rejeitados com produção de 122,5 onças de ouro (Kinross, 2018).

Apesar de serem conhecidos diversos casos de reprocessamento de rejeitados, esta ainda não é uma técnica frequente em grandes mineradoras. Pois, um projeto de reprocessamento requer tempo, dinheiro e desenvolvimento de novas tecnologias não previstas no orçamento, sendo requerido apenas quando não há outro destino para os rejeitados.

2.2 RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE REJEITADOS

A recuperação de metais a partir de fontes secundárias de matérias-primas, de resíduos, estéreis ou rejeitados, apresenta-se como alternativa para reciclagem de material descartado no ambiente ou para uma deposição de rejeitados de forma ambientalmente mais segura. Com o desenvolvimento dos equipamentos industriais, as técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas são utilizadas eficientemente no tratamento desses resíduos. Aos poucos, estes processos tornaram-se economicamente mais viáveis na recuperação de rejeitados sejam eles de baixo teor ou para produção de baixa escala (Jha et al., 2001).

As técnicas hidrometalúrgicas baseiam-se nas propriedades químicas dos materiais a fim de obter um metal puro como produto. No tratamento dos rejeitados de mineração algumas atividades mineiras são dispensáveis, uma vez que, este material já foi submetido a diversas etapas unitárias de cominuição (ex. moagem), de concentração (ex. flutuação), e encontram-se com uma granulometria consideravelmente fina.

O processamento dos rejeitados envolve um conjunto de etapas, definidas pelas características do material, sendo exemplo a calcinação, a lixiviação, a extração por solventes, a precipitação, a eletrodeposição, a separação magnética, a flutuação, entre outras. A dissolução dos metais através da lixiviação tem sido utilizada como primeira etapa no tratamento de rejeitados mineiros para recuperação de metais (Espiriari et al., 2006; Xing et al., 2017; Asadi et al., 2017). A lixiviação é efetuada através de soluções ácidas, básicas ou até mesmo com a ajuda de bactérias, por meio da biolixiviação. Com a dissolução do metal forma-se um licor, separado da fase sólida residual por técnicas de separação sólido/líquido (filtração, decantação ou centrifugação).

Inevitavelmente, algumas espécies mineralógicas, também, são recuperadas no licor durante a dissolução. Torna-se necessário realizar a remoção dessas impurezas por meio da precipitação seletiva, cementação, extração por solventes, permuta iônica ou por adsorção. Removidas as impurezas, o metal com elevada pureza é recuperado por processos de eletrodeposição, cristalização, ou por precipitação iônica ou gasosa. O fluxograma de recuperação hidrometalúrgica de rejeitados pode ser resumido como na Figura 7.

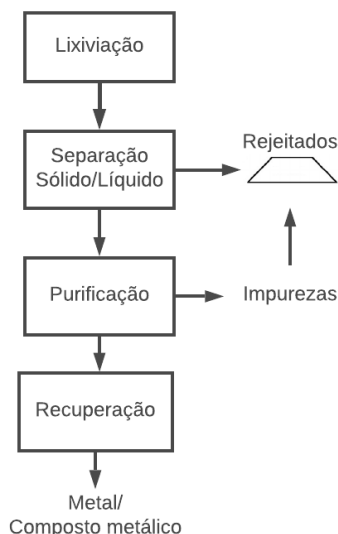


Figura 7. Fluxograma exemplificado para recuperação de metais a partir de rejeitados por vias hidrometalúrgicas (Da autora, 2019).

2.2.1 RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DO TUNGSTÊNIO

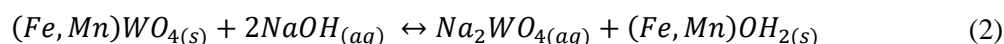
A recuperação de tungstênio a partir de scheelite e da wolframite é executada através de processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos, como a decomposição ácida, ou a digestão alcalina em autoclave por carbonato de sódio (Na_2CO_3), fusão com carbonato de sódio (Quatrini, 1982). A partir de métodos primordiais, outras metodologias foram progressivamente propostas, com algumas modificações. A Tabela 3 apresenta alguns dos processos na obtenção do concentrado intermediário de tungstênio.

Tabela 3. Processos usados na extração de tungstênio a partir de wolframite e scheelite (Martins, 2014)

Processo	Produto Final	Método de tratamento	Observações
Hidrometalúrgico	Ácido de tungstício	Ácidos minerais	Ácido de tungstício obtido num estágio; eliminação das impurezas P, As, Fe, Ca após filtração.
	Tungstato de sódio (Na_2WO_4)	Hidróxido de sódio	Tungstato de sódio obtido sob pressão atmosférica; eliminação de impurezas Fe, Mn, Ca e ganga alcalina.
	Tungstato de sódio ou de amónio	Na_2CO_3 sob pressão e elevada temperatura	Aplicado a baixos teores de tungstênio; aumenta o campo de recuperação e a maior parte da ganga mantém-se sólida.
	Tungstato de Amónio ($\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_9\text{W}$)	Amónia sob pressão e elevada temperatura	Paratungstato de amónio (APT) após estágio de cristalização

Pirometalúrgico	Tungstato de sódio	Fluoreto de sódio sob pressão e elevada temperatura	Redução do consumo de reagente; constante de equilíbrio fica mais alta que a constante de reação com NaOH.
	Tungstato de sódio	Fusão com Na ₂ CO ₃	Aplicado a misturas de scheelite e volframite
	Tungstato de sódio	Fusão de Na ₂ CO ₃ com nitrato de sódio (NaNO ₃) ou cloreto de sódio (NaCl)	NaCl como solvente e acelerador da desintegração do minério e redução de consumo de Na ₂ CO ₃ ; NaNO ₃ agente oxidante de Mn e Fe.
	Cloreto de tungstato	Cloração	Aplicado a baixos teores de tungstênio; o vapor transfere-se para a água e H ₂ WO ₄ é separado de Fe, Mn e Ca.

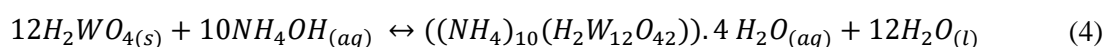
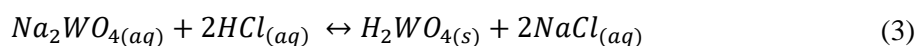
A escolha do melhor processo de beneficiamento irá depender das características mineralógicas do minério e do teor de tungstênio. A digestão alcalina (ou lixiviação) em autoclaves sob temperatura e pressão elevadas tem sido admitida, como técnica mais moderna, no beneficiamento de concentrados de baixo teor em tungstênio (Bohlouli et al., 2016; Quatrini, 1982). A solução alcalina pode ser concentrada com hidróxido de sódio (NaOH) ou com carbonato de sódio (Na₂CO₃). A reação de dissolução da volframite pelo NaOH é apresentada na Equação 2.



A digestão pelo hidróxido de sódio tem como produtos o tungstato de sódio (Na₂WO₄) dissolvido e, também, impurezas insolúveis: ferro e manganês. O processo alcalino extrai o metal desejado, não dissolvendo o tungstênio ligado à sílica ou à alumina (geralmente presentes nesse tipo de minério). Pelo que são necessárias etapas adicionais de refinação dos lixiviados provenientes da digestão alcalina (Martins, 2014).

O licor de tungstato de sódio pode ser vendido como um produto intermediário, ficando a cargo da purificação pela metalurgia conforme a necessidade e aplicação. A etapa de purificação do licor pode ser feita por extração por solventes (Zhang et al., 2016), precipitação ou eletrodeposição e, posteriormente, filtração.

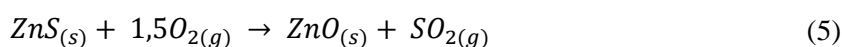
Quando da extração por solventes, o ácido túngstico (H₂WO₄) é obtido pela acidificação da solução alcalina com HCl (Equação 3). A solução é dissolvida em amônia (NH₃), resultando uma solução de tungstato de amônio que, quando evaporada forma cristais de paratungstato de amônio ((NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂))·4H₂O (Equação 4).



O composto paratungstato de amónio é conhecido como APT e constitui um dos principais produtos de tungsténio comercializados no mercado. Há ainda o processo de purificação por calcinação, que converte o APT em WO_3 , com cerca de 60 a 70 % de pureza.

2.2.2 RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE ZINCO

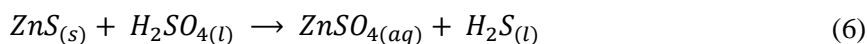
A recuperação hidrometalúrgica de minérios com sulfureto de zinco (ZnS) compreende, geralmente, em ustulação, lixiviação e eletrólise (*roasting, leaching and electrolysis*, RLE). O processo consiste numa reação inorgânica do sulfureto de zinco na presença de oxigénio, onde a combustão dos sulfuretos produz óxidos dos metais e dióxido de enxofre (posteriormente convertido em ácido sulfúrico, H_2SO_4), conforme reação da Equação 5:



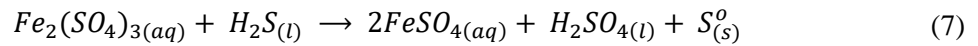
Entretanto, este não é o processo mais indicado no tratamento de rejeitados de zinco, especialmente, aqueles com elevados teores de sílica, cálcio, cobre e ferro. Pelo que são recomendadas outras técnicas, como a lixiviação direta atmosférica ou sob pressão (Adelson Dias de Souza, 2007). A lixiviação direta atmosférica de sulfuretos de zinco, embora, ainda não muito adotada industrialmente, apresenta vantagens económicas, comparadas com os custos associados à injeção de oxigénio em que a lixiviação sob pressão está sujeita.

A lixiviação da esfalerite, presente em resíduos mineiros, pode ser realizada sob a ação de lixiviantes, escolhidos pelas características do material, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, solução de amónia ou solução de hidróxido de alumínio. O ácido sulfúrico é mais utilizado por ser um ácido inorgânico bastante forte e com custo relativamente baixo. A lixiviação sulfúrica do sulfureto de zinco é, portanto, alvo frequente de pesquisas com o objetivo de definir as melhores tecnologias no tratamento de sulfuretos de zinco e, também, de minérios oxidados e rejeitados sulfuretados (Asadi et al., 2017; Amiliana et al., 2017; Dutrizac, 2006).

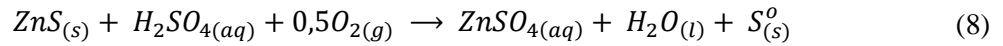
Minerais de óxido de zinco são, geralmente, solúveis em soluções de ácido sulfúrico. Dutrizac (2006) verificou pela mineralogia da esfalerite, que estas partículas são diretamente atacadas pelo ácido durante a lixiviação. A lixiviação direta atmosférica, em meio sulfúrico, é uma reação heterogénea representada pela Equação 6:



Entretanto, é necessário a adição de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) para que em contato com a esfalerite seja possível dissolver o zinco e remover o ácido sulfídrico (H_2S) (Equação 7). Caso contrário, o íão férrico Fe^{3+} seria proveniente dos minerais de ferro presentes geralmente em minerais sulfuretados, como a pirite ou pirrotite. O que contribuiria para um aumento do teor de ferro dissolvido juntamente com o zinco (Dutrizac, 2006; Guler, 2016). A reação química do enxofre com o íão Fe^{3+} aumenta sucessivamente o zinco dissolvido conforme a reação de oxidação da Equação 7:



Durante a oxidação do ZnS, o enxofre elementar é o principal produto da reação, com conversão de cerca de 85 a 95 % do sulfureto (Dutrizac e Macdonald, 1978). A reação de lixiviação, pode ser resumida na forma global como na Equação 8:



2.3 LIXIVIAÇÃO

A extração sólido/líquido, ou lixiviação decorre geralmente em reatores agitados sob pressão, normalmente designados por autoclaves e, consiste na extração tanto quanto possível seletiva, de um ou mais produtos solúveis a partir de uma massa sólida, com o auxílio duma solução aquosa composta por um ácido ou uma base. Durante a lixiviação, o metal é então recuperado na fase líquida, constituindo a solução lixivante ou licor, posteriormente, este é submetido a um processo de separação sólido/líquido (filtração, espessamento ou hidrociclonagem) com separação da massa sólida de rejeitados da solução fértil.

Quando um metal está sujeito a dissolução, é importante entender o comportamento das reações químicas heterogéneas, de oxidação e redução, que ocorrem a determinadas velocidades. No estudo da cinética de lixiviação, por meio de modelos matemáticos, utilizam-se as condições experimentais do processo. Seja a reação química dos reagentes *A* e *B*, com produtos *C* e *D*, representada na Equação 9:



a, *b*, *c* e *d* são os coeficientes estequiométricos das espécies *A*, *B*, *C* e *D*, respectivamente. As constantes dessa reação, para reagentes e para produtos são definidas como (Fuerstenau & Han, 2003):

$$r_R = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} \quad (10)$$

$$r_P = -\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} \quad (11)$$

com C_A , C_B , C_C e C_D as concentrações (mol.L⁻¹) de *A*, *B*, *C* e *D*, respectivamente.

Considerando, o sistema em estado estacionário, a constante de desaparecimento dos reagentes (r_R) é equivalente a constante de formação dos produtos (r_P), por isso:

$$r_R = r_P = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_c}{dt} \quad (12)$$

2.3.1 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Os processos hidrometalúrgicos envolvem uma série de reações químicas dependentes da temperatura, o estudo cinético da lixiviação irá determinar a velocidade destas reações. De acordo com a reação química da Equação 9, as velocidades de reação direta (v_1) e indireta (v_2) são dadas, respectivamente, por:

$$v_1 = K_1[A][B] \quad (13)$$

$$v_2 = K_2[C][D] \quad (14)$$

com K_1 e K_2 as constantes cinéticas da reação direta e indireta, respectivamente.

No estado estacionário (ou equilíbrio químico), as velocidades são iguais, portanto, a constante cinética da reação de lixiviação K_L , pode ser dada por:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_1}{K_2} = K_L \quad (15)$$

Usando a equação de Van't Hoff, que relaciona a constante de equilíbrio com a variação de temperatura, pode-se demonstrar que:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (16)$$

em que ΔH é a variação de entalpia (J.mol^{-1}), T a temperatura absoluta em Kelvin (K) e R a constante universal de gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Atendendo às considerações anteriores, podemos escrever:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ou

$$(17)$$

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{d \ln K_2}{dT} + \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Ora $\Delta H = E - E^0$ ou $E = \Delta H + E^0$, sendo E e E^0 , respectivamente, as energias de ativação à temperatura absoluta T e à temperatura de referência T^0 . Portanto, verificar-se-á:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{E}{RT^2} + C_1 \quad (18)$$

sendo C_1 uma constante. Se $C_1 = 0$ a Equação 18 integra-se dando:

$$K_L = A_r * e^{-E/RT} \quad (19)$$

que representa a lei de *Arrhenius* (Levenspiel, 1999).

A constante A_r é o fator de frequência ou fator pré-exponencial (min^{-1}). A análise experimental pela variação de temperatura permite verificar a importância da energia de ativação como parâmetro no efeito da temperatura na constante de lixiviação. A constante cinética da reação é um fator fundamental no dimensionamento, otimização e controlo de processos metalúrgicos de recuperação de rejeitados.

A partir da Equação 18 sob as mesmas concentrações, mas em diferentes temperaturas, escreve-se:

$$\frac{\ln K_2}{\ln K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (20)$$

desde que a energia de ativação permaneça constante. Segundo Levenspiel (1999) o valor do fator de frequência A_r não afeta a temperatura sensitivamente e, portanto, pode ser desconsiderado.

2.3.2 CINÉTICA E MECANISMO DA REAÇÃO

Como abordado na secção anterior, através de ensaios experimentais determinam-se a energia de ativação e a constante cinética da reação. O perfeito entendimento de uma reação química envolve sua estequiometria, a sua cinética e o seu mecanismo de controlo.

O mecanismo de controlo de uma reação heterogénea é determinado pela velocidade a que ocorre cada etapa do processo. Na maioria dos casos práticos, uma das etapas é mais lenta que outras, de forma a limitar a reação geral, refere-se, então, à etapa limitadora ou à etapa determinante da razão da reação. Existem três tipos de mecanismos de controlo do sistema (Bartlett, 1971):

1. Difusão através da camada limite fluida, adjacente à partícula;
2. Reação química heterogénea na interface sólido/líquido;
3. Difusão através da camada de produtos da reação.

A lixiviação é um processo controlado, geralmente, pelos dois primeiros mecanismos de controlo: controlo por difusão através da camada limite ou controlo pela própria reação química.

Caso a velocidade seja controlada pelo processo de transporte de difusão através da camada limite, que conduz os reagentes à superfície do sólido, a reação química é muito rápida. Os fatores determinantes da velocidade serão a agitação e a concentração dos reagentes envolvidos. No caso do segundo

mecanismo de controlo da cinética por reação química na interface sólido-líquido, os fatores determinantes são a temperatura e a pressão.

Vários são os modelos cinéticos adotados para representar as reações de lixiviação: modelo de núcleo encolhedor (*Shrinking Core Model*, SCM), modelo de partícula encolhedora (*Shrinking Particle Model*, SPM), modelos cinéticos, modelos de reação de dissolução, modelos termodinâmicos, modelos empíricos e semi-empíricos, modelos de energia de ativação variável e modelos geoquímicos (Othusitse & Muzenda, 2015).

2.4 LIXIVIAÇÃO EM REATOR IDEAL

O processo de lixiviação pode ser realizado sob diversos métodos: dinâmico, estático, *in-situ*, sob pressão, por aglomeração e digestão, biolixiviação ou eletrolixiviação. Na lixiviação em reator ideal, o material sólido entra em contato com o meio líquido sob condições de agitação, em regime descontínuo, contra-corrente, corrente cruzada ou co-corrente.

Existem dois modelos de reatores de mistura ideal: o reator de mistura de agitação ideal (*ideal stirred tank reactor*) e o reator de fluxo pistonado ideal (*ideal plug flow reactor*). Considerando uma lixiviação em reator de mistura ideal em regime de agitação contínuo, a reação de dissolução de rejeitados sólidos em solução ácida é uma reação heterogénea controlada por um modelo cinético, no caso mais simples de primeira ordem. Considerando ainda que, as concentrações das espécies mineralógicas variam em relação ao tempo de residência no reator, as variações no espaço podem ser desprezadas, de forma que, as propriedades e o estado do sistema sejam considerados homogéneos em todo o volume (Levenspiel, 1999; Fuerstenau e Han, 2003).

O reator de mistura de agitação ideal encontra-se em estado estacionário em agitação contínua (*continuous stirred flow reactor*, CSFR). Tem-se o caudal de saída idêntico ao caudal de entrada do reator. Para um dado reagente (agente lixiviante), considerando a evolução da quantidade dos constituintes no interior do reator, o balanço de massa do CSFR é dado por:

$$\Sigma \text{entradas} = \Sigma \text{saídas} \pm \text{variação no retido} \quad (21)$$

$$\text{em termos de caudais mássicos:} \quad \Sigma(W_{ei} * Z_{ei}) = \Sigma(W_{si} * Z_{si}) + \Sigma \Delta_i \quad (22)$$

com W_{ei} , o caudal mássico de entrada da espécie i , W_{si} , caudal mássico de saída da espécie i , Z_{ei} teor de entrada da espécie i , Z_{si} teor de saída da espécie i no reator.

Seja m a massa da espécie i e Δ_i a variação no retido da espécie i , a variação de massa será dada por:

$$\Delta m(t) = \{ \text{entrada}(t) - \text{saída}(t) \} \Delta t \quad (23)$$

seja t o tempo de residência no sistema, com $t = t_0 + \Delta t$ e $m_0 = m(t_0)$, para um processo contínuo faz-se:

$$m(t) = m_0 + \Delta m(t) \quad (24)$$

$$m(t) = m_0 + \{ \text{entrada}(t) - \text{saída}(t) \} \Delta t \quad (25)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \{ \Delta m(t) / \Delta t \} = \frac{dm(t)}{dt} \quad (26)$$

Por fim, o balanço de massa para a componente i no licor no reator, pode ser escrito como na Equação 27:

$$\frac{dM_i Z_i}{dt} = \frac{dm_i}{dt} Z_0 - \frac{dm_i}{dt} Z_i - K_L m_i \quad (27)$$

onde M_i (kg), representa a massa total de sólidos i no interior do reator, $\frac{dm_i}{dt}$ o caudal mássico ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) de entrada e de saída na espécie i no reator, Z_0 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) o teor da espécie i na alimentação do reator, Z_i ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) o teor da espécie i no resíduo sólido, K_L a razão de eliminação/desaparecimento (h^{-1}) da espécie i , m_i (g) massa da espécie i no reator (Figura 8).

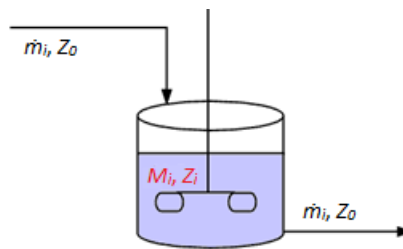


Figura 8. Representação esquemática de um reator de mistura ideal agitado (Da autora, 2017).

com \dot{m}_i ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) o caudal mássico de entrada e de saída da espécie i no reator. Dividindo a Equação 27 por M_i , fica:

$$\frac{dZ_i}{dt} = \frac{\dot{m}_i}{M_i} Z_0 - \frac{\dot{m}_i}{M_i} Z_i - K_L Z_i \quad (28)$$

Seja \dot{m}_i/M_i , com as devidas unidades ($(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}) \cdot \text{kg}^{-1}$), então tem-se φ , a constante temporal da lixiviação (h^{-1}). A equação do balanço de massa para lixiviação, com cinética de primeira ordem, poderá ser reescrita:

$$\frac{dZ_i}{dt} = \varphi Z_0 - \varphi Z_i - K_L Z_i \quad (29)$$

$$\frac{dZ_i}{dt} = \varphi (Z_0 - Z_i) - K_L Z_i \quad (30)$$

A resolução desta equação diferencial de 1ª ordem, tem como resposta a Equação 31, em função do teor da espécie i no resíduo sólido ($Z_i(t)$). Ou seja, o teor final do metal de interesse no resíduo da lixiviação em um reator CSFR será:

$$Z_i(t) = \frac{\varphi * Z_0 * e^{(K_L - \varphi)t} + K_L * Z_0 * e^{-\varphi t}}{e^{K_L t} * (\varphi + K_L)} \quad (31)$$

com Z_0 o teor da espécie i na alimentação do reator, ou seja, no tempo t_0 .

A eficiência da lixiviação (ou extração, X_i) será dada pela razão entre a massa dissolvida da espécie i e sua massa inicial m_0 (Equação 32):

$$X_i = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (32)$$

em que m_f é a massa da espécie i restante no resíduo sólido não lixiviado.

2.4.1 MODELO DE NÚCLEO ENCOLHEDOR (*SHRINKING CORE MODEL, SCM*)

Este modelo parte dos seguintes pressupostos: durante a lixiviação, um conjunto de partículas esféricas reagem, através de um núcleo central cujo raio diminui com o passar do tempo. O núcleo encolhido representa a fração da partícula que não reagiu, sendo a fração que reage representada por uma camada composta pelo produto da reação ou por um composto inerte. Admite-se que a partícula mantém aproximadamente constante a sua forma e tamanho durante o processo (Figura 9).

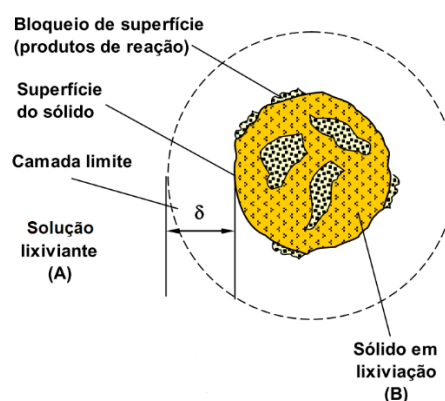


Figura 9. Representação esquemática para o modelo cinético de dissolução de núcleo encolhedor (Adaptado de Silva & Silva, 2015).

O modelo de dissolução do material sólido em solução lixivante (gasosa ou líquida) ocorre segundo as seguintes etapas (Levenspiel, 1999):

1. Difusão do reagente A (Figura 9) através da camada limite (ou camada filme) que envolve partícula até superfície do sólido;
2. Penetração e difusão de A através da camada de produto para a superfície do núcleo não reagido;
3. Reação do fluido A com o sólido na superfície de reação;
4. Difusão do produto solúvel, através da camada de produto, para o exterior da superfície do sólido;
5. Difusão do produto líquido através da camada de limite para a solução do sistema.

Controlo por difusão através da camada limite

Em um modelo SCM, em que o transporte através da camada limite do fluido é determinante da constante da reação, a variação da concentração do reagente A na camada limite pode ser representada como na Figura 10.

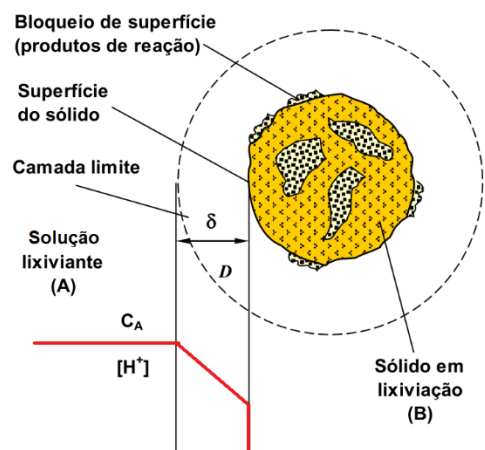


Figura 10. Representação esquemática modelo cinético de dissolução por difusão com raio constante (Adaptado de Silva & Silva, 2015).

Considerando o sistema em estado padrão, pressupondo que não há reagente presente na superfície da partícula ($C_{As} \approx 0$), de forma que, a concentração C_A (mol.m^{-3}) é constante em todos os momentos durante a reação da partícula:

$$-\frac{1}{4\pi R_B^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R_B^2} \frac{dN_A}{dt} = bK_f(C_A - C_{As}) = bK_f C_A = \text{constante} \quad (33)$$

onde R_B é o raio da partícula (m), N_B é o número de moles de B presente no sistema (mol), N_A é o número de moles de A na solução (mol), t o tempo da dissolução (s), b o coeficiente estequiométrico da reação, K_f o coeficiente de transferência de massa (m.s^{-1}) entre o fluido e a partícula. O tempo τ (s) para completa conversão de uma partícula de raio R_B (m), quando $r_c = 0$, é dado por:

$$\tau = \frac{\rho_B R_B}{3bK_f C_A} \quad (34)$$

em que ρ_B é a densidade molar do sólido B ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$). Com a Equação 34 encontra-se o raio do núcleo r_c (m) não reagido da partícula, em termos de τ (Equação 35).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_B}\right)^3 = X_B \quad (35)$$

que conduz à expressão da taxa de conversão da partícula B , ou fração convertida, na solução lixivante A (Equação 36):

$$X_B = \frac{t}{\tau} \quad (36)$$

Controlo pela reação química

Em um modelo SCM, quando a reação química heterogénea é determinante da constante da reação, o progresso desta reação não é afetado pela presença de qualquer camada. Então, a concentração do reagente na camada limite será nula (Figura 11) e a constante da reação é proporcional à superfície do núcleo que não reagiu.

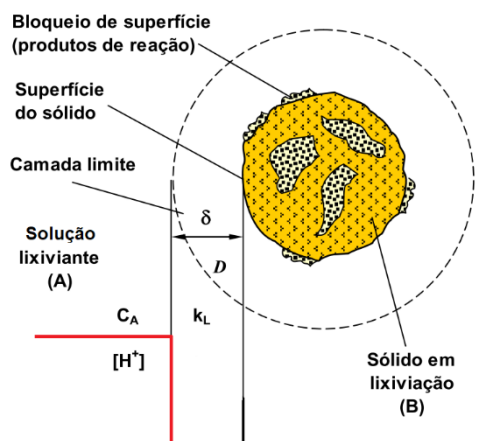


Figura 11. Representação esquemática do modelo cinético de dissolução por reação química com tamanho constante da partícula (Silva & Silva, 2015).

Com base no raio r_c do núcleo não reagido (m), a variação do número de moles de A , com o tempo, é proporcional à concentração de A na solução, C_A ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) (Equação 37):

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bK'' C_A \quad (37)$$

onde N_A é o número de moles de A na solução (mol), K'' é a constante cinética de primeira ordem da reação química na superfície ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). O tempo para completa conversão da partícula B, τ (s), quando $r_c=0$, é dado pela Equação 38:

$$\tau = \frac{\rho_B R_B}{bK''C_A} \quad (38)$$

em que ρ_B é a densidade molar do sólido B ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) e R_B é o raio da partícula B (m).

A diminuição do raio do núcleo não reagido r_c ou o a taxa de conversão X_B da partícula é encontrada em termos de τ :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R_B} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (39)$$

a taxa de conversão da partícula X_B , ou fração convertida, é dada por:

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (40)$$

No caso do modelo de partícula encolhedora a ser tratado na próxima secção, quando o controlo se dá pela reação química, o comportamento é idêntico ao modelo aqui apresentado. Logo a Figura 11, e Equações 37- 40 mantêm-se válidas.

2.4.2 MODELO DE PARTÍCULA ENCOLHEDORA (*SHRINKING PARTICLE MODEL, SPM*)

O modelo considera que não há formação de uma camada de produtos sólidos, pois os produtos são formados no estado líquido, o tamanho da partícula diminui durante a reação até ao seu completo desaparecimento. Geralmente, o modelo é aplicado para lixiviação sob pressão, de forma que os produtos são rapidamente conduzidos para o seio da solução bruta através de agitação (Fiúza, 2003). Portanto, não há resistência da camada de produtos e o processo decorre conforme os três passos listados a seguir (Levenspiel, 1999):

1. Difusão do reagente A da solução bruta através da camada limite até a superfície da partícula sólida;
2. Reação na superfície entre o reagente A e a partícula sólida;
3. Difusão dos produtos da reação da superfície da partícula sólida através da camada limite de volta à solução bruta. Não há formação de camada inerte e, portanto, não há resistência à difusão devido a presença desta.

Controlo por difusão através da camada limite

Em um modelo SPM, em que o controlo pela resistência da camada limite do fluido depende de vários fatores, como a velocidade relativa entre partícula e fluido, o tamanho da partícula e as propriedades do fluido (Levenspiel, 1999). A concentração do reagente A na camada limite decresce uniformemente até anular-se para o interior da partícula (Figura 12).

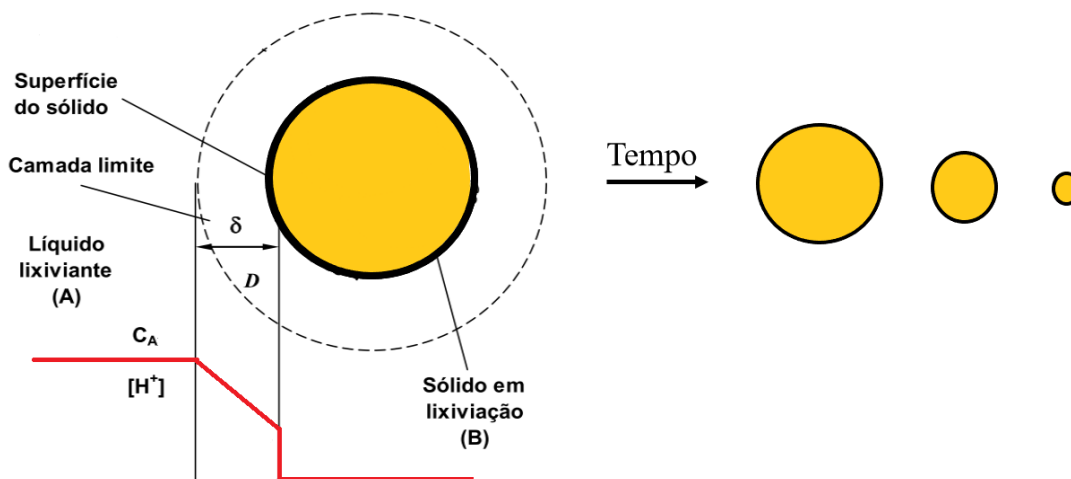


Figura 12. Representação esquemática para o modelo cinético de dissolução por difusão com diminuição do tamanho da partícula (Da autora, 2020).

Considerando, que o movimento de partículas pequenas obedece ao regime de *Stokes* e que o raio da partícula diminui, com o passar do tempo, temos:

$$-\frac{1}{4\pi R_D^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B 4\pi R_D^2}{4\pi R_D^2} \frac{dR_D}{dt} = -\rho_B \frac{dR_D}{dt} = bK_f C_A \quad (41)$$

onde R_D é o raio final da partícula (m), N_B é o número de moles de B presente no sistema (mol), em dado tempo t (s), b o coeficiente estequiométrico da reação e K_f o coeficiente de transferência em massa ($m.s^{-1}$) entre o fluido e a partícula, que pelo regime de *Stokes* pode ser escrito por:

$$K_f = \frac{D}{R_B} \quad (42)$$

sendo D a difusividade da espécie i na água ($m^2.s^{-1}$). O tempo τ para completa conversão de uma partícula de raio inicial R_B , será dado por:

$$\tau = \frac{\rho_B R_B^2}{2bDC_A} \quad (43)$$

Após algumas manipulações algébricas, tem-se:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R_D}{R_B}\right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (44)$$

e a taxa de conversão da partícula X_B , ou fração convertida:

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{2/3} \quad (45)$$

Na Tabela 4 resumem-se os modelos apresentados nas secções 2.4.1 e 2.4.2 e suas respectivas equações.

Tabela 4. Modelos de controlo da lixiviação em reator (Adaptado deLevenspiel, 1999)

Modelo	Controlo	
	Reação Química	Difusão pela camada limite
Núcleo Encolhedor (SCM)	$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R_B} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_B}\right)^3 = X_B$ $X_B = \frac{t}{\tau}$
Partícula Encolhedora (SPM)	$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R_B} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R_D}{R_B}\right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ $X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{2/3}$

2.4.3 DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

A distribuição do tempo de residência das partículas num reator ideal constitui um parâmetro importante o processo de lixiviação de minérios de baixo teor, como acontece com a lixiviação de rejeitados. A partir do conhecimento das reações químicas relacionadas com esse processo, inicia-se a escolha e dimensionamento do circuito de lixiviação.

Consideremos o reator da Figura 8, com caudal de alimentação igual ao caudal de descarga, tanto para líquidos quanto para sólidos. Assumindo, que a concentração da solução lixivante C_A permanece constante durante a reação e que há uma agitação contínua e uniforme da polpa (sólidos + líquidos). Seja \bar{t} o tempo médio de residência (h) das partículas de raio constante, definido pela relação entre o volume do reator V (m^3) e o caudal mássico da alimentação W ($m^3 \cdot h^{-1}$) (Equação 46).

$$\bar{t} = \frac{V}{W} \quad (46)$$

A fração de partículas de determinado tamanho com tempo de residência entre t e $t + dt$ que sai do reator é $E(t) dt$ (Bartlett, 1971; Levenspiel, 1999). Em um circuito de lixiviação com apenas um reator de mistura agitada, a distribuição do tempo de residência $E(t)$ será:

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} \quad (47)$$

em um dado instante de tempo t (h).

Em vista de uma maior eficiência é convencional adotar mais de um reator de mistura agitada, indicam-se organizá-los em série ou em um único reator com o mesmo volume do circuito total (Bartlett, 1971). A distribuição do tempo de residência das partículas com j reatores em série é dada por:

$$E(t) = \frac{j^j \left(\frac{t}{\bar{t}}\right)^{j-1} e^{-j(t/\bar{t})}}{\bar{t}(j-1)!} \quad (48)$$

com t o tempo de residência das partículas para j reatores e \bar{t} o tempo médio de residência das partículas para todo o sistema (considerando a soma do tempo de residência em todos os reatores).

A distribuição do tempo de residência é feita para cada tamanho de partícula que alimenta o reator. Seja a taxa de conversão média \bar{X}_B para todas as partículas do sistema que saem do reator, a média da fração não convertida das partículas $1 - \bar{X}_B$ em um tempo infinito é dada por:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\infty} (1 - X_B) E dt, \quad X_B \leq 1 \quad (49)$$

Por outro lado, a média da fração não convertida das partículas $1 - \bar{X}_B$, em dado tempo τ é encontrada pela Equação 50:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} (1 - X_B) E dt \quad (50)$$

desde que, na saída do reator E seja contínua. A Equação 50 pode ser expressa conforme os mecanismos de controlo da reação, explicados nas secções 2.4.1 e 2.4.2, com substituição de X_B .

Quando o mecanismo de controlo decorre pela difusão através da camada limite, para o caso em que o raio da partícula se mantém constante, ou seja, o modelo de núcleo encolhedor (SCM) (Bartlett, 1971; Levenspiel, 1999), substituindo a Equação 36 e 47 na Equação 50 obtém-se:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \left(\frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}\right) dt \quad (51)$$

pela integração por partes, simplifica-se a:

$$\bar{X}_B = \frac{\bar{t}}{\tau} (1 - e^{-\tau/\bar{t}}) \quad (52)$$

De acordo com a Equação 48, para mais de um reator no circuito de lixiviação, a Equação 51 fica:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \left(\frac{j^j (t/\bar{t})^{j-1} e^{-j(t/\bar{t})}}{\bar{t}(j-1)!}\right) dt \quad (53)$$

Quando o mecanismo de controlo ocorre pela reação química, considerando os dois modelos SCM e SPM, substituindo a Equação 40 e 47 na Equação 50 obtém-se:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \left(\frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}\right) dt \quad (54)$$

integrando por partes através de fórmulas de recursão de integrais:

$$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{t}}{\tau} - 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^3 * (1 - e^{-\tau/\bar{t}}) \quad (55)$$

Segundo a Equação 48, para mais de um reator no circuito, a Equação 54 fica:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \left(\frac{j^j (t/\bar{t})^{j-1} e^{-j(t/\bar{t})}}{\bar{t}(j-1)!}\right) dt \quad (56)$$

2.5 FLUTUAÇÃO

A flutuação em espumas é uma técnica de processamento mineral que explora o comportamento físico-químico da superfície das partículas minerais imersas numa polpa aquosa. As partículas podem apresentar uma superfície hidrofílica em que há uma afinidade com a água, estabelecendo ligações polares partícula-água. O contrário ocorre com partículas com superfície hidrofóbica, quando não há afinidade com a água, e tendem a repulsar as moléculas de água. Pois, apresentam uma superfície apolar e estabelecem ligação com as bolhas de ar, moléculas polares, com capacidade de flutuar.

As variáveis químicas relacionadas ao comportamento da flutuação são hidrofobia e hidrofília, já as variáveis físicas incluem aquelas resultantes do tipo de minério, tais como granulometria e libertação.

E, alguns fatores impostos pelos equipamentos como caudal de ar e tamanho das bolhas de ar (Wills, 2016).

Este sistema complexo integra três fases: sólido-líquido-gasoso (Figura 13), e tem como objetivo separar um mineral de interesse, pelo aprovisionamento com as bolhas de ar, de parte da ganga. Na maioria dos casos, o mineral de interesse agregado às bolhas de ar é arrastado pela espuma. Por outro lado, as partículas minerais de ganga constituem o rejeitado deprimido, processo conhecido como flutuação verdadeira/direta. Entretanto, casos particulares podem ocorrer em que o mineral útil com valor económico é recuperado no deprimido, o processo denomina-se flutuação reversa/inversa.

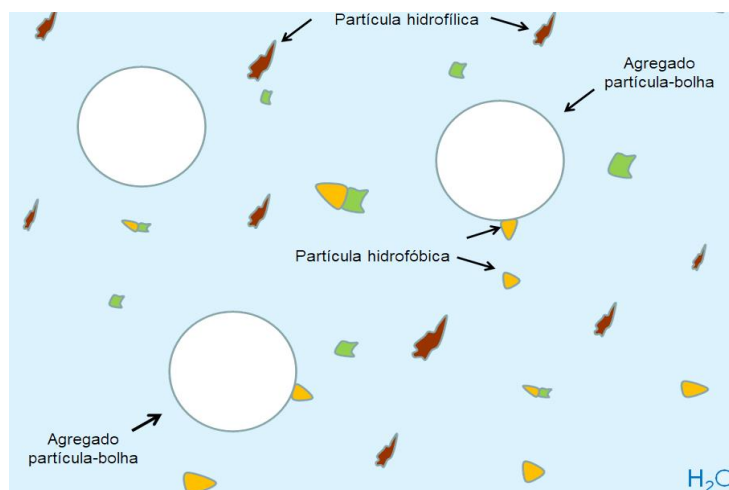


Figura 13. Representação esquemática do sistema de polpa aquosa em uma flutuação por espumas (Da autora, 2017).

Na flutuação, a separação física ocorre pela diferença de ligações estabelecidas entre as partículas minerais, moléculas de água e bolhas de ar. A ligação entre minerais valiosos com as moléculas de ar é um dos mecanismos mais importantes, pois, influencia a eficiência de recuperação dos minerais no concentrado. Embora, a maioria dos minerais sejam naturalmente hidrofílicos, poucos são aqueles que possuem um carácter apolar em sua superfície (Luz et al., 2010).

A flutuação em espumas envolve a adição de reagentes orgânicos e inorgânicos, com diferentes funções que garantem a efetividade da separação como, coletores, espumantes, reguladores de pH (depressores e dispersantes) e floculantes. Os coletores têm a função de se adsorverem à superfície dos minerais, transformando-a de hidrofílica para hidrofóbica, de modo a facilitar a captura pelas bolhas de ar. Os reguladores são utilizados no ajuste de pH da polpa, na ativação ou depressão da ligação mineral às bolhas de ar e no controlo da dispersão de partículas do sistema. Os espumantes ajudam a produzir bolhas finas com finalidade de aumentar a taxa de colisões partícula-bolha e manter a estabilidade da espuma em um sistema agitado (Wills, 2016). Os coletores e espumantes são surfactantes que conferem não só a hidrofobia aos minerais, mas possibilitam uma adsorção seletiva do coletor, impedindo a interferência de espécies minerais dissolvidas ou partículas coloidais (Fuerstenau e Han, 2003).

2.5.1 FLUTUAÇÃO EM CÉLULAS

A flutuação pode ser executada em vários tipos de equipamentos industriais, tais como células mecânicas, colunas de flutuação, reatores, entre outras mais avançadas. Tais equipamentos são

projetados para garantir o fluxo da polpa em contato ativo entre partículas e bolhas, o arraste das bolhas de ar agregadas a minerais até a parte superior da célula e a remoção das partículas retidas por transbordo ou mecanicamente.

Na flutuação em células mecânicas a polpa é agitada até atingir turbulência suficiente para promover a colisão entre partículas e bolhas. Tendo como resultado aglomerados de partículas-bolhas transportados pela espuma. O equipamento, exemplificado na Figura 14, é adotado para recuperação de partículas bem finas, pois a densidade do agregado partículas/bolhas deve ser menor que a densidade da polpa para que o mesmo seja flutuado.

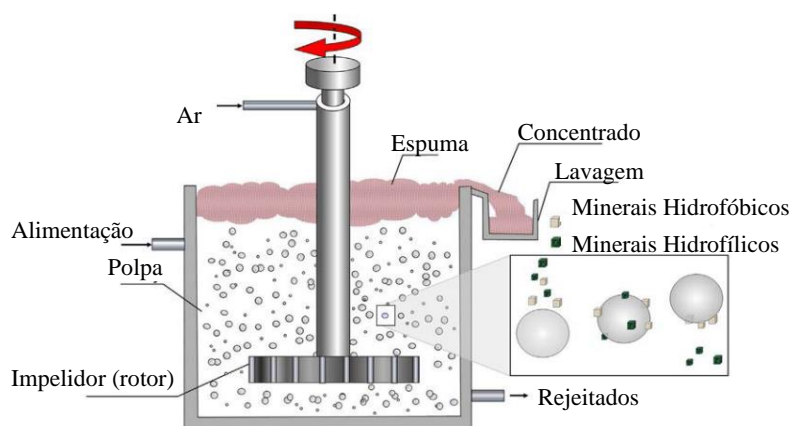


Figura 14. Representação esquemática de uma célula mecânica de flutuação (Adaptado de Wills, 2016).

A espuma retém as partículas minerais e as transportam para o *overflow* da célula, até o transbordo para lavagem da espuma. No geral a eficiência da flutuação depende do sucesso de acontecimentos a quais as partículas estão sujeitas (Luz et al., 2010):

1. A partícula entra em contato com o coletor;
2. O coletor adsorve sobre a superfície da partícula;
3. A partícula coletada colide com um número de bolhas de ar suficiente de modo a ser leve a ponto de flutuar;
4. A partícula não pode desprender-se das bolhas durante o percurso ascendente;
5. A partícula permanece dentro da espuma e escorre para a calha de lavagem do concentrado.

Circuitos de Flutuação

Os equipamentos de flutuação podem ser individuais ou formarem um conjunto de uma ou mais células dispostas em circuito. Geralmente, a alimentação é feita numa das extremidades do circuito e na extremidade oposta tem-se o compartimento de descarga. A espuma é descarregada por transbordo sobre calhas dispostas ao longo da extensão do conjunto de células e constitui o material concentrado com os minerais de interesse. O rejeitado, representado pelo deprimido contendo os minerais de ganga, é arrastado pela água e encaminhado para a célula seguinte (Luz et al., 2010). O arranjo de células pode estabelecer um fluxo em série ou paralelo, com recirculação de polpa. Bancos de células são organizados

em paralelo quando os fluxos são muito grandes para uma única linha de série. A complexidade dos circuitos de flutuação é função da complexidade do minério a ser processado (Fuerstenau e Han, 2003).

A composição de um circuito de células de flutuação é projetada visando obter um melhor teor e recuperação do mineral de interesse. As etapas de flutuação, incluem o desbaste ou desengrosso, o apuramento e a lavagem ou reclamação (*rougher*, *scavenger* e *cleaner*, respectivamente). Em geral, o arranjo dum circuito de flutuação direta pode ser representado como na Figura 15.

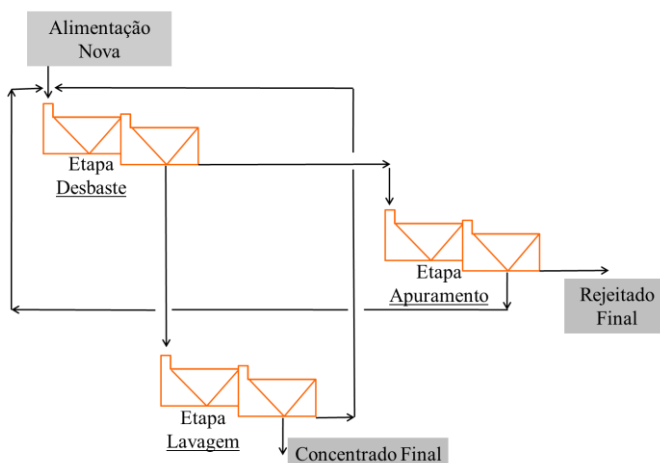


Figura 15. Circuito geral de flutuação direta, com etapas de desbaste, apuramento e lavagem (Da autora, 2020).

1. Desbaste: constituído pela nova alimentação e concentrado reciclados (concentrado proveniente do apuramento e rejeitado da fase de lavagem); o concentrado produzido é de baixo teor; o rejeitado contém teores consideráveis dos minerais de interesse;
2. Apuramento: o rejeitado da fase de desbaste constitui sua alimentação; o concentrado produzido nesta fase pode ser reciclado no estágio de desbaste ou pode ser lavado separadamente; o deprimido é rejeitado final;
3. Lavagem: a alimentação é feita pelo flutuado (concentrado) do desbaste; o concentrado e rejeitado são produtos mais limpos; o concentrado pode ser produto final ou seguir para mais uma etapa de lavagem; o rejeitado, com elevado teor, retorna ao circuito e alimenta o desbaste.

Na Figura 15 representa-se um circuito de flutuação direta, podendo ser adicionados outros estágios para garantir melhor apuramento dos teores obtidos no concentrado final. Assim como, a recirculação de rejeitados ou concentrados, pois podem conter minerais úteis e por isso devem ser retornados ao circuito.

O processo de flutuação direta é uma modalidade de flutuação bastante utilizada para a concentração de minerais de interesse na espuma. Contudo, quando as propriedades dos minerais de interesse não permitem a recuperação na espuma, estes são concentrados no deprimido e os minerais de ganga são flutuados e arrastados pela espuma. O processo recebe o nome de flutuação inversa e está exemplificado na Figura 16.

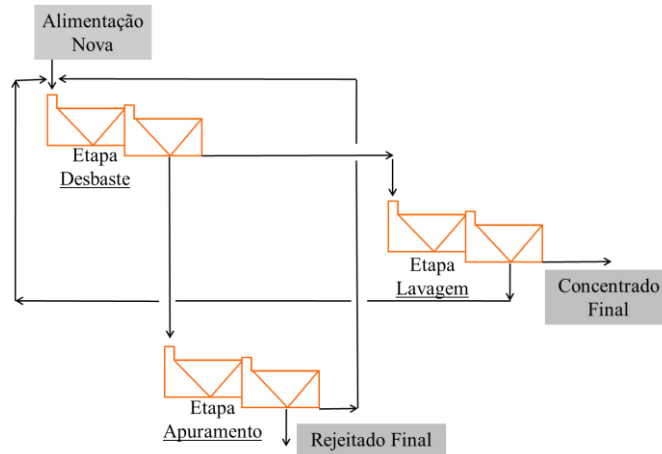


Figura 16. Circuito geral de flutuação inversa, com etapas de desbaste, apuramento e lavagem (Da autora, 2020).

No circuito de flutuação inversa, o produto flutuado da etapa desbaste alimenta a etapa de apuramento, para uma melhor recolha de minerais de ganga na espuma. O produto deprimido do desbaste alimenta a etapa lavagem, que tem como deprimido o concentrado final. Na etapa de lavagem o produto flutuado retorna ao circuito para recuperar algum mineral de interesse ainda restante na espuma. Na etapa de apuramento, o produto flutuado representa o rejeitado final, já o produto deprimido retorna à circulação do circuito, para recuperação de partículas muito finas de minerais de interesse.

2.5.2 CINÉTICA DE FLUTUAÇÃO

Numa flutuação em células mecânicas a velocidade na qual as espécies minerais são removidas da célula seguem, no caso mais simples, uma reação cinética de primeira ordem. A constante da flutuação depende de uma série de acontecimentos e fatores já mencionados como: a concentração das partículas e bolhas, a frequência de colisões, a eficiência da fixação de partículas após a colisão e a estabilidade desta fixação (Wills, 2016).

Admitamos que o circuito de flutuação opera aproximadamente em regime contínuo e em condições de estado estacionário, sendo válida a lei da conservação da massa, e em regime de mistura perfeita (polpar) (Semeano, 2016). De modo que, a razão de desaparecimento da massa das partículas ($-dm/dt$) é proporcional a massa das partículas no interior da célula de flutuação:

$$\frac{-dm}{dt} = km \quad (57)$$

em que k é a constante de proporcionalidade, ou constante de velocidade de flutuação (h^{-1}), t (h) o tempo de residência médio da polpa na célula e m a massa das partículas na célula (kg). A constante cinética da flutuação k possibilita a medição de algumas variáveis não mensuráveis, para entendimento do controlo da velocidade da reação. A constante também é definida pelo tamanho e liberação das partículas imersas na polpa.

A solução da Equação 57 considera o desaparecimento da massa das partículas ao longo do tempo. Portanto, a massa inicial m_0 , no tempo 0, é maior que a massa m no instante t :

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = -k \int_0^t dt \quad (58)$$

$$\ln \frac{m}{m_0} = -kt \quad (59)$$

$$m = m_0 \exp(-kt) \quad (60)$$

Entretanto, pela inserção da recuperação na flutuação, $R_f = \frac{m_0 - m}{m_0}$ obtém-se:

$$R = 1 - \exp(-Kt) \quad (61)$$

mantendo constantes algumas condições físicas da flutuação.

É usual, estimar a recuperação mais próxima de 100% e o tempo necessário para atingir tal objetivo, consideremos a equação de primeira ordem (Vieceli et al., 2016b; Wills, 2016):

$$R_f = R_\infty [1 - \exp(-Kt)] \quad (62)$$

$$R_f = R_\infty - R_\infty \exp(-kt) \quad (63)$$

$$\frac{R_\infty - R_f}{R_\infty} = \exp(-kt) \quad (64)$$

$$(65)$$

por fim, $\ln[(R_\infty - R_f)/R_\infty] = -kt$

sendo R_∞ a recuperação máxima alcançada por um tempo infinito, encontrada por:

$$R_\infty = \frac{R_f}{1 - \exp(-kt)} \quad (66)$$

2.6 ANÁLISE EXPERIMENTAL

A análise experimental exige um planeamento para obter dados estatísticos precisos e minimizar os custos associados à execução do experimento. Pois, o tempo e o investimento despendido durante as fases de experimentação, muitas vezes tornam a experiência impraticável.

O planeamento da experimentação (ou design do experimento) deve-se a Ronald A. Fisher, progenitor da estatística moderna. Através de dados obtidos em estudos de ciências agrícolas, Fisher elaborou

técnicas revolucionárias na aplicação da estatística para análise dos erros, estimação de parâmetros e análise da variância (Montgomery, 1997).

A experimentação planeada consiste em uma série de ensaios, nos quais se induzem mudanças deliberadas ou estímulos nas variáveis de entrada (*inputs*) do processo ou sistema, para observar e identificar os efeitos nas respostas ou nas variáveis de saída (*outputs*). O processo ou sistema de transformação é representado pela combinação de métodos e outros recursos, que transformam uma entrada em resultados com características e/ou parâmetros específicos. A Figura 17 apresenta o modelo geral de um sistema de transformação:

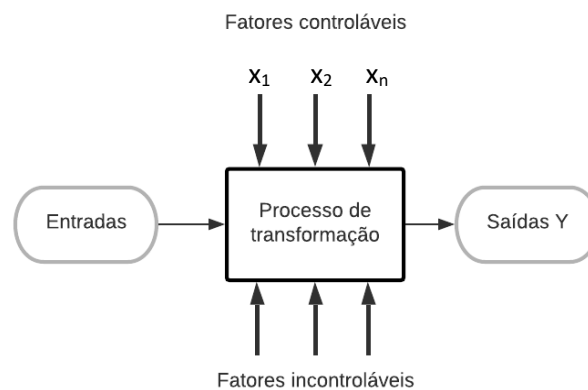


Figura 17. Modelo geral de um sistema de transformação (Adaptado de Montgomery, 1997).

Os fatores de entrada e os fatores controláveis podem ter origem qualitativa ou quantitativa e produzirem uma ou mais resposta de interesse (saídas) (Silveira, 2003).

O planeamento da experimentação tem como finalidade melhorar a qualidade dos resultados, reduzir o número de testes, otimizar as condições do ensaio experimental e reduzir custos. Envolve as seguintes etapas:

1. Definição do problema, da função objetivo e das variáveis de decisão;
2. Definição das variáveis relevantes;
3. Definição do número de ensaios a serem realizados;
4. Definição das condições experimentais, execução dos ensaios e coleta de dados;
5. Análise de dados experimentais.

A análise de dados experimentais, parte integrante do planeamento da investigação, inicia-se com escolha da metodologia estatística específica, definida pelos resultados da experimentação e objetivos da pesquisa. Geralmente, os dados obtidos na pesquisa experimental são tratados por métodos de regressão, estes métodos, também, são adotados para quando não há um planeamento da experimentação. Ou seja, os modelos de regressão podem ser aplicados para a análise experimental não planeada.

2.6.1 MODELO DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Em muitos problemas de engenharia, existem duas ou mais variáveis independentes (ou fatores, x_1, x_2, \dots, x_k) que estão relacionadas e afetam a variável de resposta do sistema (variável dependente: y). A relação entre essas variáveis e um conjunto de dados experimentais pode ser ajustada num modelo empírico de regressão linear múltipla com k variáveis de regressão (Montgomery, 1997), descrito por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (67)$$

os parâmetros $\beta_j, j = 0, 1, \dots, k$ são os coeficientes de regressão lineares e ϵ a parcela do erro aleatório. O modelo descreve um hiperplano no espaço k -dimensional das variáveis regressoras $\{x_j\}$, sendo β_0 a interseção com o plano do modelo (Montgomery, 1997).

A estimativa de parâmetros está relacionada as estimativas de efeito, ou seja, β_j representa a mudança esperada em y por unidade de variação em x_j , quando todas as outras variáveis $x_i (i \neq j)$ são mantidas constantes. Ou ainda, obter uma relação que nos permita, a partir de observações das variáveis x_k , prever o correspondente valor de y , sem necessidade de medi-lo.

A Equação 67 descreve de uma forma geral um modelo de regressão linear, entretanto, existem outras formas mais complexas de escrever o modelo de regressão linear múltipla. Por exemplo, considerando um termo de interação entre duas variáveis como em um modelo de primeira ordem com duas variáveis:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \epsilon \quad (68)$$

nesse caso $x_1 x_2$ representa a interação entre os fatores x_1 e x_2 .

Os coeficientes de regressão linear são estimados pelo método de mínimos quadrados, que considera a estimação dos valores que minimizam a soma dos quadrados dos erros. Supondo que $n > k$ observações da variável de resposta, ou seja, y_1, y_2, \dots, y_n . Para cada resposta observada, y_i , tem-se uma observação em cada variável, pelo que x_{ij} refere-se a i -ésima observação ou nível da variável x_j . Considerando, que o termo erro tenha média nula ($E(\epsilon) = 0$) e a variância dos erros seja constante ($V(\epsilon) = \sigma^2$) e $\{\epsilon_i\}$ como variáveis aleatórias não correlacionadas (Montgomery, 1997).

A Equação 67 pode ser escrita em termos das observações:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \epsilon_i \quad (69)$$

$$= \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + \epsilon_i \quad (70)$$

para $i = 1, 2, \dots, n$.

Pelo método dos mínimos quadrados são escolhidos os coeficientes de regressão β 's, que minimizem a soma dos quadrados dos erros ϵ_i . A função dos mínimos quadrados é:

$$L = \sum_{j=1}^n \epsilon_j^2 \quad (71)$$

$$= \sum_{j=1}^n \left(y_j - \beta_0 - \sum_{i=1}^k \beta_i x_{ji} \right)^2 \quad (72)$$

a função L deve ser minimizada em relação a $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$.

Consideremos o modelo da Equação 68, com duas variáveis, x_1 e x_2 , podemos escrever a função a ser minimizada como:

$$Erro(L) = L(\beta_0, \beta_1, \beta_2) = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2)]^2 \quad (73)$$

com $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ os estimadores mínimos quadrados que minimizam a Equação 73. A partir da derivada desta Equação em relação aos β 's tem-se equações normais dos mínimos quadrados:

$$\frac{d(Erro)}{d\beta_0} = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \beta_{12} x_1 x_2) * (-2) = 0 \quad (74)$$

$$\frac{d(Erro)}{d\beta_1} = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \beta_{12} x_1 x_2) * (-2) x_1 = 0 \quad (75)$$

$$\frac{d(Erro)}{d\beta_2} = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \beta_{12} x_1 x_2) * (-2) x_2 = 0 \quad (76)$$

$$\frac{d(Erro)}{d\beta_{12}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \beta_{12} x_1 x_2) * (-2) x_1 x_2 = 0 \quad (77)$$

As equações anteriores podem ser escritas na forma matricial:

$$\begin{bmatrix}
 n & \sum_{i=1}^n x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} \\
 \sum_{i=1}^n x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 x_{2i} \\
 \sum_{i=1}^n x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i}^2 \\
 \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i}^2 & \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 x_{2i}^2
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 \beta_0 \\
 \beta_1 \\
 \beta_2 \\
 \beta_{12}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 \sum_{i=1}^n y_i \\
 \sum_{i=1}^n y_i x_{1i} \\
 \sum_{i=1}^n y_i x_{2i} \\
 \sum_{i=1}^n y_i x_{1i} x_{2i}
 \end{bmatrix}
 \quad (78)$$

Esta matriz é simétrica e no caso de um planeamento fatorial seus valores são todos iguais a zero, com exceção da diagonal principal. A resolução da equação matricial $\hat{y} = X\beta + \varepsilon$ é feita com localização do plano que melhor se aproxima da maioria dos pontos, ou seja, que minimiza a distância ou comprimento vertical global dos pontos em relação à reta. Localiza-se uma reta de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima, pelo ajuste por mínimos quadrados ou análise de regressão. Assim, para a Equação matricial 78, têm-se:

$$\hat{y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \dots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix} \text{ e } \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \dots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad (79)$$

O modelo de regressão ajustado aos dados experimentais é dado por:

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \quad (80)$$

sendo X a matriz das variáveis independentes, o vetor dos estimadores dos mínimos quadrados de β é igual a:

$$\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (81)$$

desde que, a matriz $(X^t X)^{-1}$ seja ortogonal e não-singular e os modelos sejam lineares nos coeficientes β 's.

Em geral, o modelo de regressão na forma escalar é dado por:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_{ij} \quad (82)$$

com $i = 1, 2, \dots, n$.

A diferença entre a observação medida y_i e o valor correspondente previsto \hat{y}_i , denomina-se resíduo e é dado por $e_i = y_i - \hat{y}_i$.

2.6.2 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia da superfície de resposta (*MSR*) é usada quando várias variáveis influenciam a resposta do sistema, sendo necessário a otimização desta. Em outras palavras, através da *MSR* determinam-se as melhores condições operacionais de uma série de experimentos em busca de uma resposta ideal. A primeira etapa da *MSR* é encontrar uma aproximação adequada para a relação entre y e um conjunto de variáveis independentes. Quando a resposta modelada resulta em uma função linear das variáveis independentes, então, tem-se um modelo de primeira ordem como na Equação 67.

Caso contrário, quando existe uma curvatura no sistema, então, tem-se um modelo de segunda ordem (ou mais) dado como:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (83)$$

O método dos mínimos quadrados, também, é utilizado na definição dos parâmetros para modelos de segunda ordem. A análise da superfície de resposta é feita através do ajuste de uma superfície aos dados experimentais.

A superfície de resposta η , geralmente, é representada através de um gráfico, onde η é plotada versus os níveis de x_i e x_j , como na Figura 18.

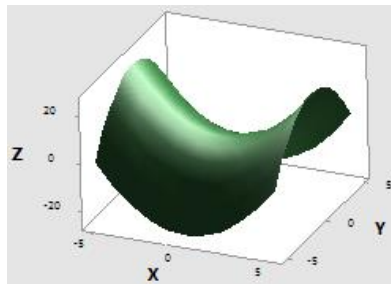


Figura 18. Exemplo de uma superfície de resposta tridimensional (Adaptado do Minitab® 18, 2019).

Para melhor visualização da superfície de resposta duma condição ideal do sistema, ela é transformada em um gráfico de contorno, como na Figura 19.



Figura 19. Exemplo de gráfico de contorno de uma superfície de resposta (Adaptado do Minitab® 18, 2019).

A previsão e localização da região ótima de uma função do sistema é feita pela análise intuitiva do gráfico de contorno da superfície tridimensional correspondente. Mais uma vez, o objetivo de uma MSR é encontrar as condições ótimas operacionais de um sistema ou determinar a região no espaço fatorial no qual os requerimentos operacionais são satisfeitos com razoável precisão (Montgomery, 1997).

O gráfico de contorno consiste em um conjunto de linhas com o valor de resposta constante, que são desenhadas em planos definidos por pares de duas variáveis x_i, x_j e, cada linha de contorno representa uma coordenada z específica da superfície de resposta.

Na localização do ótimo da função, denominado ponto estacionário, desejam-se encontrar os níveis de x_1, x_2, \dots, x_k deste ponto, sendo eles a derivada parcial $d\hat{y}/dx_1 = d\hat{y}/dx_2 = \dots = d\hat{y}/dx_k = 0$. Ou seja, o ponto estacionário pode ser um ponto de máxima resposta, um ponto de mínima resposta ou ainda uma resposta máxima/mínima.

A MSR pode ser facilmente aplicada com a ajuda de *software* para análise experimental estatística, como o Minitab, R ou MATLAB.

2.7 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

A definição da região ótima de uma função objetivo e, conseqüentemente, das condições ótimas operacionais, constitui um problema de otimização de processos. Em relação à otimização de processos hidrometalúrgicos considera-se, normalmente, um problema de otimização com objetivos múltiplos, pois representam cenários reais associando mais de uma função objetivo a ser alcançada. A finalidade da otimização de processos é encontrar um modelo matemático que expresse os vários critérios (ou objetivos) em apenas um critério. A construção da solução ótima, ou eficiente, relaciona-se à busca por um conjunto de variáveis de decisão que satisfaçam as funções objetivo.

A análise multicritério tem sido utilizada como um método que auxilia os tomadores de decisão na avaliação de desempenho de soluções em relação ao critério quantitativo e/ou qualitativo. Neste contexto, o problema real deste projeto é a otimização das etapas de reprocessamento de rejeitados, cujo problema será resolvido pela otimização multicritério.

A formulação do problema de otimização resume-se nas seguintes definições:

1. Função objetivo;
2. Modelo do processo;
3. Restrições.

Portanto, a função objetivo é a função matemática que deverá ser maximizada ou minimizada, tendo como variáveis de decisão as variáveis independentes que representam o processo. As restrições são os limites impostos ao sistema ou estabelecidos pelas leis naturais, que governam o comportamento do sistema, a que estão sujeitas as variáveis de decisão.

Um problema de otimização multicritério com as restrições de igualdade, $h(x)$, e desigualdade, $g(x)$, pode ser escrito como:

$$\min/\max = S(x) \quad (84)$$

$$\min/\max = V(x) \quad (85)$$

$$\text{sujeito a: } h_j(x) = 0, j = 1, 2, \dots, m \quad (86)$$

$$g_j(x) \leq 0, j = 1, 2, \dots, p \quad (87)$$

$$x \in X \subseteq \mathfrak{R}^n \quad (88)$$

onde $S(x)$, $V(x)$, $g(x)$ e $h(x) \in C^2$. O conjunto de todos os pontos viáveis é definido por:

$$K = \{x \in X \subseteq \mathfrak{R}^n / h(x) = 0, g(x) \leq 0\} \quad (89)$$

3 DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO

O caso de estudo selecionado para esta dissertação foi a Barragem de Rejeitados Cabeço do Pião (BRCP), que pertencia ao complexo mineiro da Mina da Panasqueira, localiza-se localiza-se na região da Beira Baixa, a cerca de 30 km a oés-sudoeste da cidade da Covilhã, entre os maciços de São Pedro do Açor e da Gardunha, em plena Cordilheira Central. Tal como mostra a Figura 20, a Mina da Panasqueira possui limítrofes com as freguesias São Jorge da Beira, aldeia de São Francisco de Assis (SFA), Dornelas do Zêrere, Barroca Grande e Silvares.

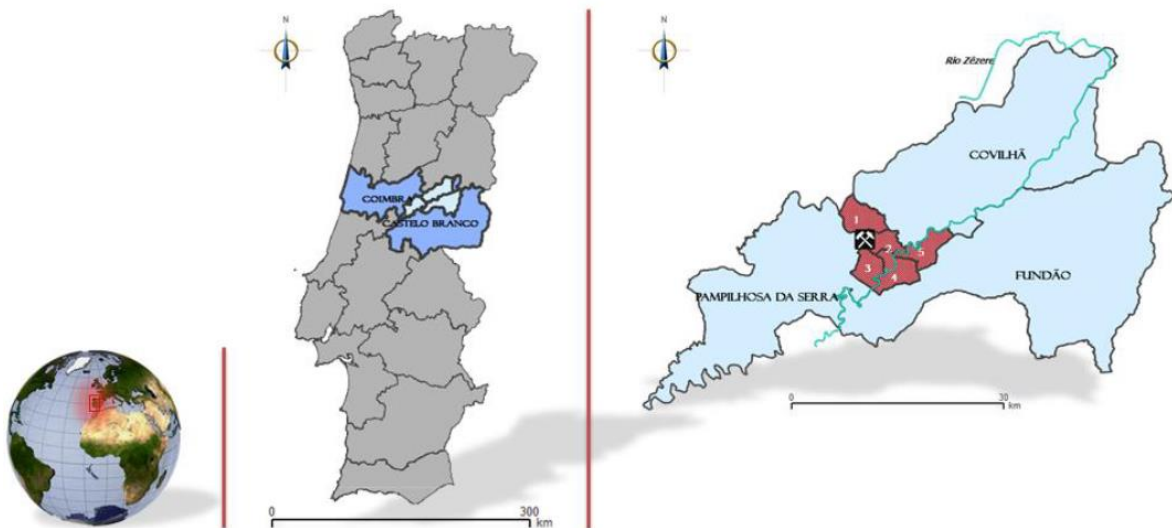


Figura 20. Localização geográfica da Mina da Panasqueira com as freguesias limítrofes São Jorge da Beira (1), Aldeia de São Francisco de Assis (2), Dornelas do Zêrere (3), Barroca Grande (4) e Silvares (5) (Pinto, 2014).

Em relação à localização geológica, o “Couto Mineiro da Panasqueira” está inserido no Maciço Central Hespérico na Zona Centro-Ibérica (ZCI) (Figura 21), constituído principalmente por xistos argilosos da Beira, predominante sedimentares, fortemente metamorfizadas e com grandes manifestações extrusivas (Thadeu, 1951). Nesta zona estão presentes formações quartzosas irregulares e discordantes, litologias graníticas e rochas filonianas de diferentes tipologias (Ribeiro, 2013; Wheeler, 2016).

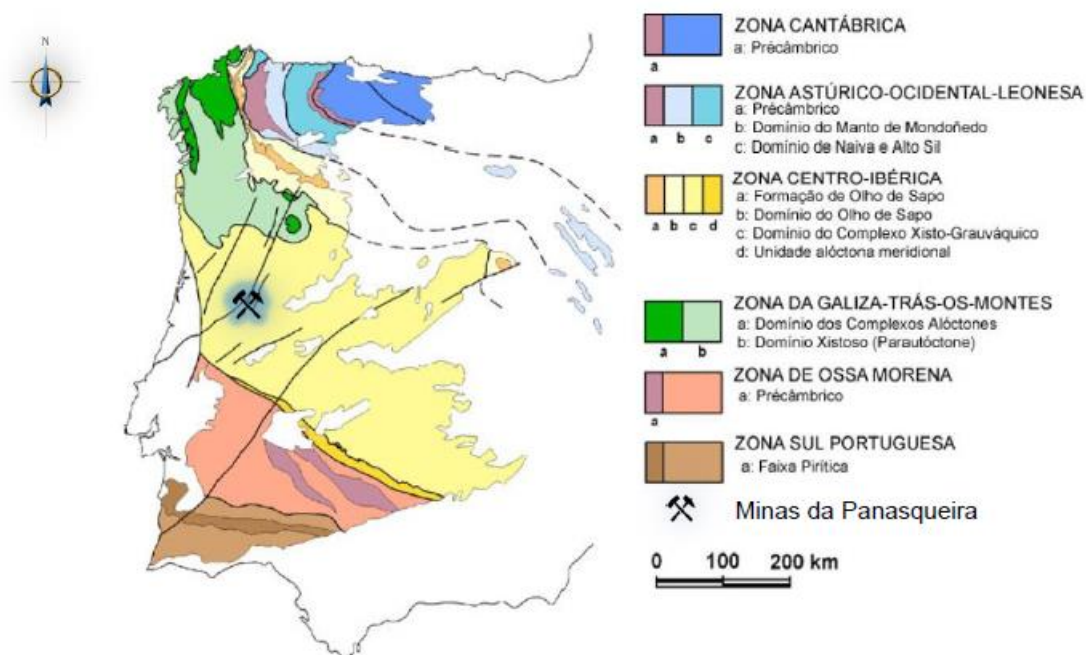


Figura 21. Unidades morfoestruturais da Península Ibérica e localização do no Maciço Central Hespérico (Pinto, 2014).

A mineralização do jazigo da Panasqueira é composta por um vasto campo filoniano e uma série de veios de quartzo finos e planos. A composição química das soluções hidrotermais alcalinas, circulantes e de preenchimento, contribuiu para a diversidade dos minerais presentes no mesmo. Neste campo filoniano coexistem filões quartzosos com volframite ou com outros minerais como calcopirite, galena e pirite, neste caso são orientados segundo uma foliação vertical (Reis, 1971; Thadeu, 1951; Wheeler, 2016). Os veios lavráveis, do maciço rochoso, têm a característica única de afinarem-se bruscamente conhecidos como “rabos de enguia”, perfeitamente representados na Figura 22.



Figura 22. Típico "rabo de enguia" presente nos veios de quartzo da Mina da Panasqueira (Wheeler, 2016)

3.1 O COMPLEXO DA MINA DA PANASQUEIRA

Ao longo dos anos, o direito de exploração da Mina da Panasqueira passou por modificações na sua concessão, mas desde o início de 2016, o grupo canadiano Almonty tem 100 % da propriedade da Beralt Tin & Wolfram (BTW) (Almonty, 2017). A área atual concessionada é cerca de 19,14 km² e estende-se por cerca de 5 km.

Estudos recentes revelam uma zona global mineralizada com dimensões aproximadas de 2500 m em comprimento, 400 m a 2200 m de largura e pelo menos 500 m em profundidade. Entre os minerais encontrados estão arsenopirite, calcopirite, galena, cassiterite, pirrotite, fluorite, calcite, volframite, pirite, esfalerite, entre outros.

O principal mineral explorado sempre foi volframite, seguido dos subprodutos cassiterite e calcopirite. O processamento do minério da Panasqueira tem como principais minerais rejeitados a arsenopirite e quartzo. Estima-se, que durante os mais de cem anos de exploração da Mina da Panasqueira, houve uma movimentação de rochas no total de 40 milhões de toneladas (Wheeler, 2016).

Para enquadramento do caso de estudo, faz-se a seguir uma breve descrição do empreendimento do Complexo da Mina da Panasqueira.

3.1.1 PRODUÇÃO E PROCESSAMENTO

Em atividade há quase 130 anos, a Mina da Panasqueira passou por obstáculos e mudanças das condições de operação e de trabalho. Contudo, ainda em exploração pela grandiosidade do jazigo e escassez de volframite na Europa. O método de exploração por câmara e pilares é convenientemente aplicado desde 1974, quando ocorreu a mecanização das operações mineiras. A escolha por essa tipologia de lavra deu-se pelas exigências do corpo de minério e da rocha encaixante. Relativamente, ao desenvolvimento da mina, uma rede complexa de rampas horizontais e poços constituem o meio de ligação entre as galerias de operação e o acesso subterrâneo.

Antiga Lavaria Rio

A instalação da primeira lavaria “Rio” foi construída em 1904 próxima à barragem Cabeço do Pião e ao rio Zêrere, pela proximidade deste no fornecimento de água. Essa instalação, que operou até 1996, recebiam o minério proveniente de um britador de maxilas e de uma crivagem húmida, que garantiam a granulometria da alimentação da moagem em moinho cónico. O material alimentado na primeira etapa da lavaria “Rio” tinha entre - 9 mm e 12 mm, calibre máximo de libertação da volframite. As etapas anteriores a moagem (no interior da mina) sofreram algumas alterações, pois muito dependia da qualidade do minério bruto (*run of mine*) proveniente das frentes de lavra (Reis, 1971). Na Figura 23 apresentam-se o diagrama simplificado de processamento de minério da antiga lavaria “Rio”.

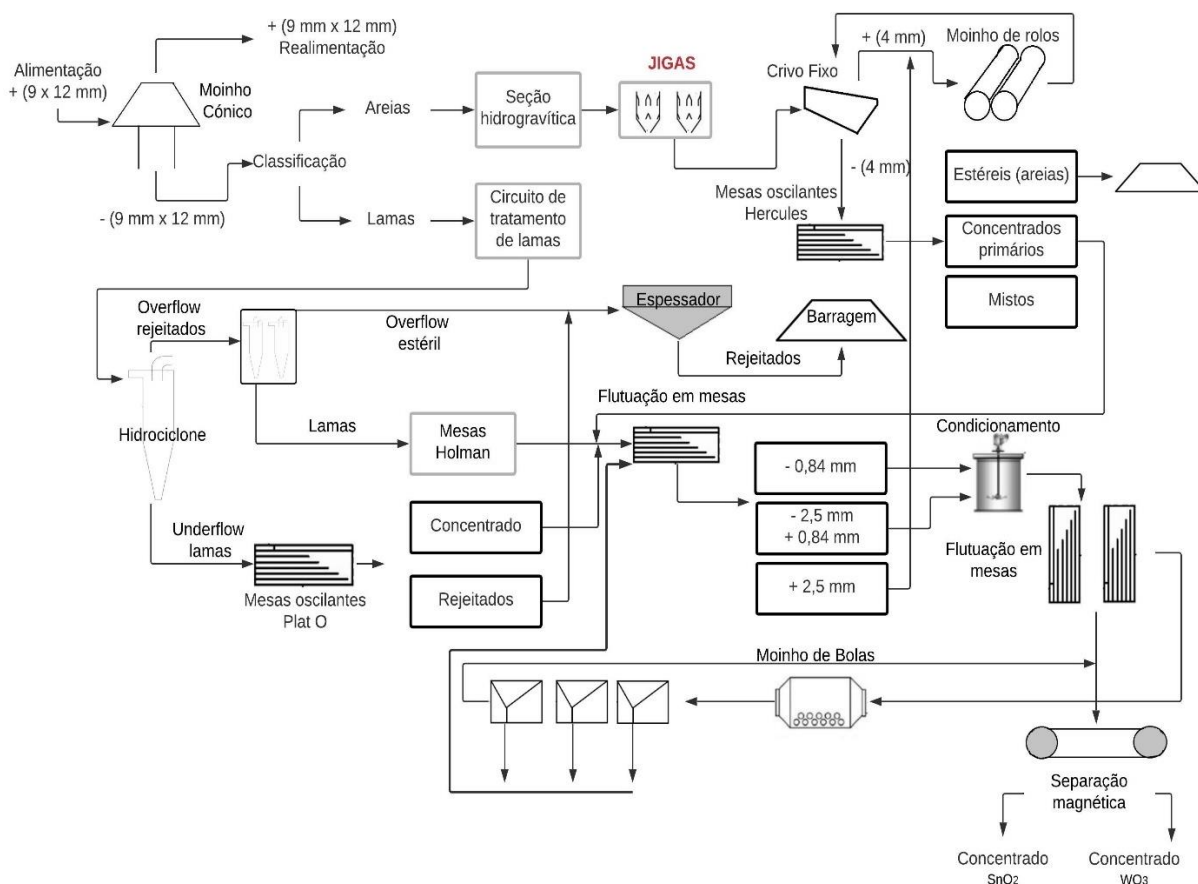


Figura 23. Diagrama simplificado da antiga lavaria "Rio" do complexo da Mina da Panasqueira.

Para este trabalho é interessante dar a conhecer os principais estágios da planta de processamento que originaram os rejeitados depositados na barragem Cabeço do Pião. A antiga lavaria era dividida em dois circuitos um de areias e outro de lamas, cada um dos circuitos produzia dois tipos de rejeitados com diferentes calibres de partículas. Os rejeitados de areias, nomeadamente os estéreis, eram originados na moagem em moinhos de rolos, seguidamente por um desaguamento em jigas, que visava o reaproveitamento de água e a otimização da recuperação de volframite. Por fim, esse material de granulometria mais grosseira era enviado à barragem.

Os rejeitados finos produzidos durante o processamento do circuito de lamas, passavam por diversas operações, como a hidrociclonagem, a flutuação e a separação magnética. Esta última tinha função de separar o concentrado de volframite do concentrado de estanho. Os rejeitados de lamas eram espessados em tanques espessadores e bombeados para deposição no vale da barragem.

Lavaria Barroca Grande

Atualmente, as instalações de tratamento de minério localizam-se em Barroca Grande, com alguns equipamentos da antiga lavaria reaproveitados na configuração do processo atual. A lavaria Barroca Grande conta com operações de fragmentação prévia, desengrosso de calibres grosseiros, circuito de areias, circuito de lamas, fragmentação principal, concentração final, circuito do cobre, circuito do estanho (Wheeler, 2016).

Na Figura 24 é possível ver as instalações da lavaria nova e a barragem de Barroca Grande, assim como ao fundo o depósito de resíduos do Cabeço do Pião.



Figura 24. Instalações da lavaria e barragem de Barroca Grande, ao fundo barragem Cabeço do Pião (Da autora, 2017).

Os produtos concentrados obtidos nos três circuitos atuais: circuito principal, circuito do cobre e circuito do estanho, apresentam elevada qualidade e pureza reconhecidas mundialmente. Eles são armazenados e posteriormente embalados em sacos para o transporte até o porto de Lisboa (Figura 25).



Figura 25. a) Concentração por separação magnética e b) armazenamento de concentrado de wolframite (Da autora, 2017).

No atual processo da lavaria Barroca Grande a recuperação global é igual a 81 % em WO_3 , com mais de 90 % das MTUs (Unidades de Tonelada Métrica) recuperadas num concentrado de tungsténio de alto teor (por volta de 75 % de WO_3). O concentrado de cobre chega a ter teor maior que 28 % com apenas 2 % de arsénio, o concentrado de estanho tem um teor aproximado de 74 % (Wheeler, 2016).

Estimam-se que em 2016, foram produzidas cerca de 69000 MTUs de WO_3 , 384 toneladas de concentrado de cobre e 69 toneladas de concentrado de estanho. A produção histórica (desde 1934 até 2016) do processamento do complexo da Mina da Panasqueira conta um total de produto concentrado, aproximado, de 128000 t de WO_3 , 32000 t de Cu e 6600 t de concentrado de Sn (Wheeler, 2016).

3.1.2 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

A Estação de Tratamento de Água (ETA) de Salgueira, construída em 1950, tem capacidade para receber um caudal de $500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Recebe água coletada proveniente de Drenagem Ácida de Mina (DAM), água acumulada nas barragens de rejeitados e lixiviados da base dessas barragens.

Entretanto, durante o inverno devido às cheias, vez ou outra, não é possível controlar o volume total de água que chega à ETA, e portanto, algum volume de efluente é descarregado no rio Zêrere sem tratamento prévio (Wheeler, 2016), contribuindo para a degradação da qualidade das águas superficiais.

3.1.3 NOVO DEPÓSITO DE RESÍDUOS MINEIROS

O atual complexo de barragens de escombros e rejeitados provenientes da Mina da Panasqueira localiza-se em Barroca Grande próximo às instalações da planta de processamento (Figura 24). A barragem com capacidade de armazenamento de 1,45 milhões de m^3 , recebe materiais escombros de rocha encaixante, ganga e areias, lamas da ETA de Salgueira e rejeitados da lavaria. Os principais minerais presentes nos rejeitados são a arsenopirite e outros sulfuretos. Na Figura 26 é possível visualizar os aspetos e a estrutura da barragem, com previsão de fim de vida útil para 2020. Entretanto, tem-se planeado a construção de um novo depósito com capacidade de armazenamento de aproximadamente 1,73 milhões de m^3 (Wheeler, 2016).



Figura 26. Barragem nova de rejeitados da lavaria Barroca Grande (Da autora, 2017).

A barragem de Barroca Grande está a cerca de 6 km de distância da barragem Cabeço do Pião, na Figura 27 é possível localizar as duas barragens.



Figura 27. Barragem de Barroca Grande no complexo da Mina da Panasqueira, barragem Cabeço do Pião e a antiga lavaria “Rio” (Google Earth Pro, 2020).

3.3 BARRAGEM DE REJEITADOS CABEÇO DO PIÃO

A antiga barragem Cabeço do Pião, localizada próxima à antiga lavaria do “Rio”, foi projetada para armazenar rejeitados e escombros originários da Mina da Panasqueira em 1927. No seu extremo sul está localizado o rio Zêzere (Figura 28), o principal fornecedor de água da região, que abastece dois reservatórios antes de alimentar o grande reservatório de Castelo do Bode, abastecedor da região de Lisboa (a 299 km).

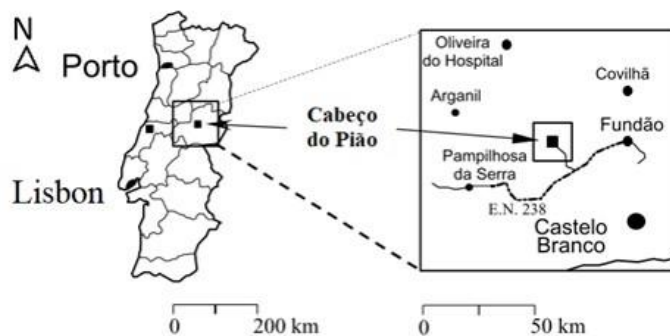


Figura 28. Localização da Barragem Cabeço do Pião.

A barragem tem a como base o flanco de uma colina protegido por um dique de seção transversal reduzida construído ao longo perímetro superior, para limitar a capacidade do depósito e evitar o arraste de material para o leito do rio. A barragem com altura média de 90 m e taludes inclinados entre 30 e

35 °, armazena um volume total de, aproximadamente, 1 900 000 m³, configurando uma paisagem alterada com evidentes riscos de instabilidade geotécnicas e geoquímicas.

A base da estrutura foi feita com um material rochoso de granulometria grosseira (+ 125 mm), obtido no desmonte de rochas encaixantes no desenvolvimento da mina subterrânea, constituído em geral por xisto e quartzo e com menor percentagem de pirite e arsenopirite. No topo da estrutura principal na direção noroeste, o estéril proveniente da moagem foi depositado através de um plano inclinado elevado com um *skip*, constituindo uma pilha com cerca de 70 m de altura. Esta pilha possibilitou aumentar a capacidade do depósito com um aporte 9 400 m³ de areias.

O rejeitado de granulometria bastante fina, com calibre médio inferior a 74 µm, provenientes do circuito de lamas, foi depositado no vale no topo da barragem Cabeço do Pião. Admite-se que 730 000 m³ de material seja encontrado no local, com alto teor de metais pesados, como As, Cu, Zn e W. A análise mineralógica (Ávila et al., 2008) deste material encontrou quantidades abundantes de escorodite, esfalerite, volframite, quartzo, natrojarosite, montmorilonite, illite-vermiculite, alguns silicatos como caulinite e minerais sulfatados.

Na Figura 29, a estrutura da barragem é exibida com identificação dos materiais construtivos da barragem Cabeço do Pião.

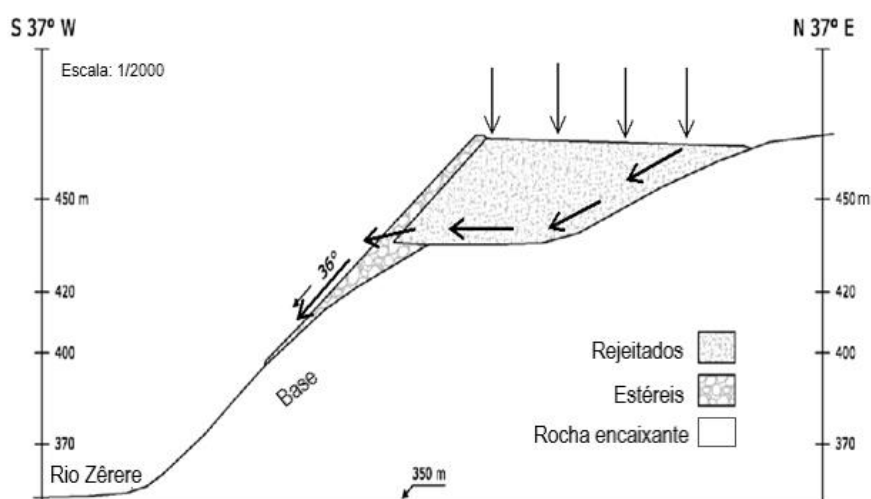


Figura 29. Diagrama estrutural da barragem Cabeço do Pião (Adaptado de Farinha, 2005).

Já na Figura 30 é exibido os aspetos da barragem em duas épocas diferentes, onde é possível identificar a pilha de areia estéril com cerca de 70 m de altura e na Figura 31 um aspeto geral da barragem por levantamento aéreo.

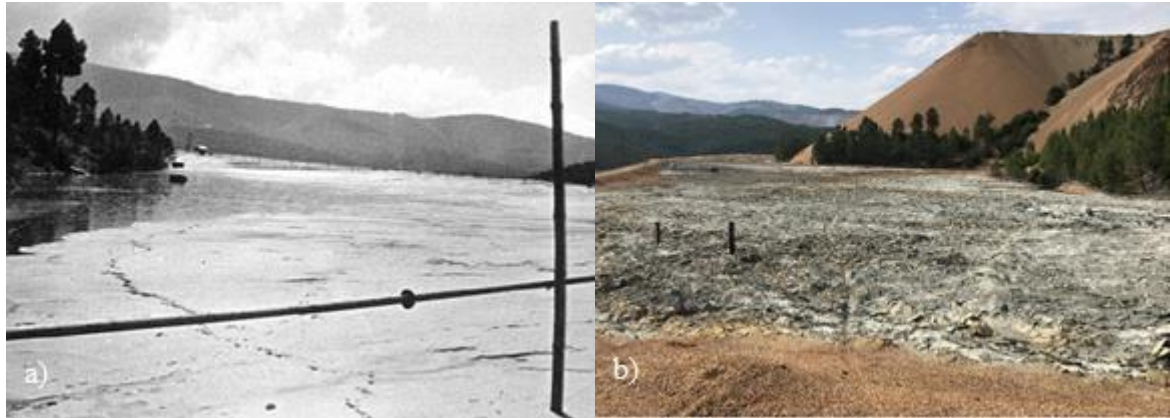


Figura 30. Aspeto de Cabeço do Pião em a) 1951 (Reis 1951) e em b) 2017 (Da autora, 2017).



Figura 31. Barragem de rejeitados Cabeço do Pião (Google Earth Pro, 2020).

A deposição dos resíduos na barragem deu-se por encerrada em 1996, quando foi construída a nova barragem em Barroca Grande. Em 2006, BRCP e as instalações da antiga lavaria deixaram de ser concessão da BTW, tornando-se responsabilidades das entidades regionais, pelo que o Município de Fundão, atualmente, detém o controlo e manutenção deste legado mineiro.

A BRCP apresenta um risco potencial de colapso, com zonas de instabilidade visíveis, que ao longo dos anos evoluíram pelas frequentes condições climáticas adversas da região. Os riscos apresentados à região no entorno do local motivaram um grupo de professores do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP e Câmara Municipal do Fundão a trabalharem juntos na procura de soluções sustentáveis desse legado mineiro.

3.1.4 REPROCESSAMENTO NA PANASQUEIRA

Antes de dar por encerrada (1996) a deposição de rejeitados em BRCP houve uma tentativa de se reprocessar os rejeitados lá depositados. Conforme abordado por Clemente et al. (1993), os rejeitados

de Cabeço do Pião são ultrafinos, contendo volframite abaixo da fração granulométrica de 25 µm, associada a minerais complexos incluindo zinco, cobre, sulfuretos (arsenopirite, pirite, pirrotite, siderite), turmalina, silicatos, ferromagnéticos e outros minerais fortemente magnéticos.

Com o objetivo de melhorar a recuperação de volframite no circuito de processamento e verificar a viabilidade do reprocessamento dos rejeitados, foram realizados testes de flutuação, separação magnética, concentração gravítica e separação multi-gravítica. Os testes obtiveram recuperação entre 70 e 86 % de volframite, com aumento do teor inicial de 0,3 % para 40 %. Os resultados obtidos foram consideravelmente bons, o que resultou na implantação de algumas mudanças em escala industrial do processamento, na referida época. Todavia, as dificuldades relacionadas ao beneficiamento do mineral volframite, estiveram nas suas propriedades físicas, especificamente, seu alto potencial magnético em baixo campo magnético, que impediu a separação da siderite, ou a associação com outros minerais, dificultando a flutuação da volframite.

3.1.5 LEVANTAMENTO AMBIENTAL DE ESTUDOS ANTERIORES

Alguns autores estudaram minuciosamente a geoquímica, bem como o impacto da Drenagem Ácida de Mina (DAM) e suas consequências ambientais e sociais da barragem Cabeço do Pião. A seguir é feito um levantamento da caracterização ambiental com base na literatura revista durante a elaboração deste trabalho.

Um dos primeiros e, mais importante estudo de Ávila et al. (2008), consistiu em avaliar a dinâmica de lixiviação, transporte e acumulação de alguns metais e metaloides, a partir de diferentes meios amostrados. As amostras foram coletadas em meios diversos: sedimentos de fluxo, aluvião, águas superficiais e ainda rejeitados da superfície das barragens de Barroca Grande e Cabeço do Pião.

Os rejeitados de Cabeço do Pião foram caracterizados com base no conhecimento da granulometria e na mineralogia do minério original. A BRCP também foi estudada segundo suas condições geotécnicas e hidrológicas, tais como, instabilidade, deslizamentos de terras, formação de barrancos, erosão, circulação de água na superfície e ressurgimentos. A análise química de amostras de testemunhos retirados na superfície da barragem Cabeço do Pião demonstraram teores elevados em As, Cd, W, Zn, Cu e Fe (Tabela 5).

Tabela 5. Análise química de rejeitados de Cabeço do Pião (Ávila et al., 2008)

Teor	As	Cd	W	Zn	Cu	Fe
Médio (%)	7,37	0,12	0,41	0,68	0,25	12,5

A arsenopirite presente no local, quando exposta às condições atmosféricas, revelou a formação de licor resultante de DAM. A análise macroscópica dos testemunhos obtidos nas sondagens comprovou a oxidação resultante num zonamento vertical. A região superior dos testemunhos observados era composta por uma lama cinza escura, com teores de arsénio entre de 8,7 a 24 % (Ávila et al., 2008).

O teor alto de arsénio justifica-se pelo processo de beneficiamento do minério, com libertação muito fina dum minério e rejeitado sulfuretados, o que propiciou maior reatividade do material à intempérie e à lixiviação. A região inferior dos testemunhos com teor de As abaixo de 1 % possuía coloração avermelhada, tons cinzentos esverdeados e crustas ferruginosas causadas por processos de oxidação excessiva decorrentes de verões secos e invernos chuvosos (Ávila et al., 2008).

A análise dos dados de Ávila et al. (2008) permite uma melhor compreensão da dinâmica inerente à lixiviação, ao transporte e à acumulação de alguns metais pesados pelos diferentes meios amostrados. Os rejeitados provenientes do processamento de minério da Panasqueira são em grande parte responsáveis pelos altos níveis de metais em Cabeço do Pião. Concomitantemente, a oxidação de rejeitados ricos em sulfuretos e o seu arraste são a principal fonte de poluição da área envolvente, sendo encontrados a uma distância considerável a jusante da barragem.

A influência da DAM no rio Zêzere foi analisada por Candeias et al. (2013), através de amostras de águas superficiais, que permitiram identificar o caminho do transporte por difusão ao longo do rio. Alguns compartimentos ambientais foram amostrados, como a água de DAM, o rio Zêzere (montante e jusante), locais após confluência dos rios Casinhas e Zêzere, além de amostras de material rejeitado de Barroca Grande e Cabeço do Pião. Verificaram-se a ocorrência de diferentes processos hidrogeoquímicos, mudanças significativas nas concentrações dos constituintes dissolvidos, na mineralogia, nas propriedades físicas dos resíduos mineiros e dos aquíferos envolventes.

Observou-se que as concentrações dos iões aumentam com a diminuição do pH, o que está diretamente relacionado com a dissolução dos minerais presentes nos escombros de rocha encaixante. Presume-se, que a descarga de drenagens é típica de água de mina, proveniente da lixiviação de sulfuretos (arsenopirite, pirite e calcopirite) e dissolução de minerais secundários. Do mesmo modo, as águas superficiais do rio Zêzere são contaminadas por metais, devido a dissolução de carbonatos e silicatos. Consequentemente, há aumento progressivo de pH, de reações de neutralização ácida e a atenuação das concentrações de metais dissolvidos liberados de resíduos mineiros (Candeias et al., 2013).

Candeias et al. (2014) avaliou o possível impacto da contaminação por metais pesados em plantas, solos, poeiras de estrada e solos superficiais, nas localidades de São Francisco Assis e Casegas. As freguesias, localizadas próximos à Barroca Grande, possuem uma população dependente da agricultura, pelo que conhecimento da situação de exposição é fundamental para manutenção da saúde e qualidade de vida. A análise das amostras de solos superficiais em ambos os locais estudados apresentaram um certo enriquecimento do teor de alguns metais pesados (As, Ba, Au, Pb, Cu) nas amostras, no entanto, o estudo não avaliou a origem dos metais encontrados.

3.1.6 CLIMA

A caracterização climática da área em estudo, foi feita pelos parceiros do projeto REMinE que recorreram ao modelo meteorológico global NEWS. Os diagramas climáticos da METEOBLUE são baseados em 30 anos de medições horárias de um modelo meteorológico. Assumiu-se o clima da localidade de Silvares (aproximadamente a 3,8 km da barragem) como sendo representativo do local (Fiúza, 2019). A Figura 32 apresenta as temperaturas e precipitações médias atuais para a localidade de Silvares (Meteoblue, 2019).

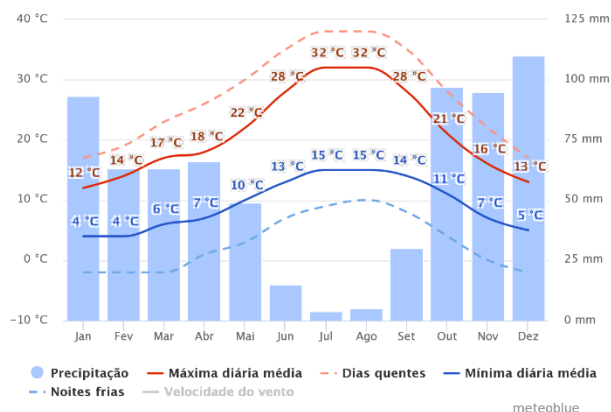


Figura 32. Temperaturas e precipitações médias de Silvares (Meteoblue, 2019).

O diagrama de temperatura mostra que os dias mais quentes do ano ocorrem entre junho e setembro, com temperaturas máximas atingindo 32 °C. Este período é acompanhado por baixos níveis de precipitação (menos de 25 mm mensais), o que caracteriza um verão quente e seco. Os dias mais frios do ano ocorrem entre os meses de novembro a abril, com temperaturas mínimas médias de 4 °C entre janeiro e fevereiro. O inverno em Silvares é acompanhado por intensas chuvas com elevado nível de precipitação de outubro a abril, com média mensal de 84 mm.

3.1.7 LEVANTAMENTO DOS ECOSISTEMAS AFETADOS

A atividade mineira tem como consequência uma série de impactos ao meio ambiente que se intensificam ao longo dos anos, por não serem devidamente solucionados. Entre os passivos ambientais deixados pela mineração estão os depósitos de rejeitados construídos ao ar livre e ocupando uma enorme área. A barragem de rejeitados Cabeço do Pião compreende uma área total de 2 000 ha, uma área degradada, que ao longo de décadas, sofreu redução dos serviços de ecossistemas fornecidos e da biodiversidade, levando a perda de interesse e abandono local.

Os danos causados aos compartimentos ambientais, biodiversidade e sociedade como um todo, podem ser avaliados a partir do mapeamento da situação dos ecossistemas envolvidos do local. Verificam-se a alteração da paisagem, da biodiversidade e, conseqüentemente, o desenvolvimento de espécies invasoras. Essa degradação dos ecossistemas tende a causar danos às populações locais, que sempre tiveram a atividade mineira ou a agricultura como fonte de subsistência.

A delimitação e avaliação da condição do estado de conservação dos ecossistemas da região (BRCP) basearam-se na *Millenium Ecosystem Assessment* (MEA). A MEA é adotada globalmente e, inclusive, em Portugal, não só na identificação de serviços de ecossistemas fornecidos à sociedade. Bem como, na avaliação integrada das alterações dos ecossistemas no bem-estar humano, nas opções disponíveis para a sua conservação e contribuição dos ecossistemas em responder às necessidades humanas (Pereira et al., 2009).

A avaliação do estado dos ecossistemas de BRCP está inserida no escopo do projeto remineração sustentável, como quantificador útil para a tomada de decisão. A valoração dos recursos naturais e ecossistemas ainda é uma tarefa difícil, uma vez que, não existem técnicas e metodologias, que definam com êxito o valor dos ecossistemas em termos quantitativos, nomeadamente, monetários (Leitão et al., 2017).

Um ecossistema é o conjunto formado pela interação de comunidades de organismos vivos (fatores bióticos) com os ambientes físicos e químicos (fatores abióticos). A biodiversidade é vista como toda e qualquer pluralidade de vida na terra e nos ecossistemas, incluindo os ecossistemas terrestres, marinhos e aquáticos. Essa envolve a diversidade dentro das espécies, entre espécies e entre ecossistemas, pelo que têm um papel estrutural no estabelecimento dos ecossistemas. Os serviços de ecossistemas, aqueles dos quais a população usufrui de algum benefício, incluem do ar puro que respiramos à água que bebemos, da provisão de alimentos para a humanidade e outras funções para manutenção do seu bem-estar.

A biodiversidade está incluída no mapeamento dos ecossistemas pois, a sua manutenção encontra-se intrinsecamente ligada ao fornecimento dos serviços de ecossistemas. No entanto, a manutenção de um serviço de ecossistema não implica igual manutenção da biodiversidade deste ecossistema (EU, 2015).

A avaliação de Portugal para o MEA (Pereira et al., 2009), identifica oito categorias de ecossistemas presentes no território português:

1. Floresta;
2. Agricultura;
3. Montanha;
4. Águas interiores superficiais;
5. Águas subterrâneas;
6. Montado;
7. Oceano;
8. Ilhas oceânicas.

Para área de estudo de caso verificam-se as cinco primeiras categorias de ecossistemas. A seguir, segue a avaliação qualitativa dos ecossistemas afetados pela presença da BRCP, baseada nesta classificação.

Floresta

O ecossistema de Floresta de Portugal é basicamente dividido em quatro tipos de representação vegetativa: Pinheiro, Eucalipto, Medronheiro e o Montado.

Na região da BRCP é predominante a vegetação do tipo Pinheiro, nomeadamente, pinheiro bravo. Esse tipo de floresta encontra-se atualmente com forte redução de território em Portugal, devido a constantes incidentes de incêndios e exploração pelo valor de mercado da madeira (Pereira et al. 2009).

A mineração causa de fato, uma eliminação, modificação ou diminuição da cobertura vegetal, como é o caso da área envolvente a BRCP. As poeiras e a contaminação química por metais pesados acabam por impedir o crescimento de uma nova vegetação, diminuindo a capacidade de regeneração (Gonçalves, 2014), o que agrava a situação da paisagem abandonada e devastada.

A vegetação de pinheiro bravo, de pequeno a médio porte, está distribuída ao longo das montanhas, encostas e ribeira do rio Zêrere (Figura 33). É possível identificar algumas árvores de pinheiro crescendo em um solo contaminado por DAM proveniente de escorrência da barragem.



Figura 33. Vegetação pinheiro bravo crescendo nos taludes e na base da barragem (Da autora, 2017).

Agricultura

Portugal sempre foi um país dependente dos ecossistemas de agricultura, apesar do seu pequeno território, esta atividade esteve presente ao longo da história de subsistência dos portugueses. As regiões interiores do país apresentam baixas densidades populacionais, aliadas a economias locais atrasadas e dependentes. As atividades agrícolas na maioria extensivas distribuem-se conforme a necessidade local, sendo o olival, predominante, no interior Norte e Centro, o trigo no Alentejo e as vinhas em áreas demarcadas, como no Douro, Dão e Alentejo (Pereira et al., 2009).

Na região BRCP a agricultura de subsistência e a indústria mineira têm sido as principais fontes de renda duma população distribuída em pequenas freguesias. Como abordado na secção 3.1.5, alguns estudos geoambientais concluíram a atividade mineira tem causado impactos na vida da população residente local.

Na localidade de São Francisco de Assis (SFA), as análises demonstraram, que há um elevado risco de contaminação do solo. Em conjunto com a freguesia de Caségas, as análise de couve e batata, principais vegetais cultivados e consumidos pela população local, apresentaram um elevado risco por ingestão de elementos tóxicos, especificamente, arsénio, cobre, chumbo, cádmio e zinco (Candeias et al., 2014; Candeias et al., 2013).

A contaminação do solo e vegetais confirmam o impacto da ação mineira em diferentes ecossistemas da região, nomeadamente, a agricultura, águas superficiais, águas subterrâneas e ainda, os serviços de ecossistemas fornecidos por estes, o que inclui a saúde pública dos seus habitantes.

Montanha

Portugal é fisiograficamente montanhoso num total de sete cadeias montanhosas com altitudes maiores que 700 m. A área BRCP encontra-se situada no denominado Sistema Central, compreendido pelas Serras da Malcata, Estrela, Gardunha, Açor e Lousã. O ecossistema de montanha tem como funções (serviços) fornecer em qualidade, quantidade e regularidade do consumo de água, além de reunir condições favoráveis à retenção e sequestro de carbono no solo (Pereira et al., 2009).

O mapa termoclimático (Figura 32) está diretamente relacionado com as cadeias de montanha de Portugal, no Sistema Central. Os períodos de chuva e temperatura média controlam os serviços fornecidos pelo ecossistema de Montanha. Os períodos chuvosos contribuem para aumentar a erosão das escarpas áridas e lixiviação de sulfuretos presentes nos rejeitados da barragem.

No caso de BRCP, os serviços do ecossistema de montanha são alterados pela presença de contaminantes (metais pesados) no solo, provocando erosões sucessivas devido a intensos períodos chuvosos agravados pela DAM, impossibilitando a fixação de vegetação na área degradada. Na Figura 34 observam-se os flancos, em uma região adjacente a barragem, próxima a estrutura da antiga lavaria “Rio”.



Figura 34. Antiga lavaria e lugar de Cabeço do Pião (Da autora, 2018).

Como pode ser observado, o ecossistema de montanha foi alterado pela deposição de material inerte em toda a área. Verificam-se intensas erosões ao longo dos flancos. Apesar disso, alguns pinheiros bravos cresceram em um solo rico em metais pesados.

Águas Interiores Superficiais

O ecossistema de Águas Interiores Superficiais de Portugal é representado por cinco tipos de sistemas de armazenamento de água: praias fluviais, albufeira, zonas húmidas, rios (ribeira e canais, leitos e margens) e aquíferos (Pereira et al., 2009).

Como evidenciam as Figuras 28, 29 e 31, existe um curso de água de grande importância para a região, o rio Zêzere, que abastece um percurso de 214 km, sendo um dos principais responsáveis pelo abastecimento de água no centro de Portugal. Infelizmente, a ocorrência de DAM proveniente de BRCP atinge as águas interiores superficiais causando acidificação das águas para abastecimento humano e perda de algumas espécies vivas do meio.

O assoreamento das margens do rio, decorrente da ausência de vegetação natural e lixiviação dos perfis da barragem, intensifica o processo de erosão e de arraste de contaminantes para as águas superficiais (Figura 35).



Figura 35. Marcas de escorrência e alteração do ecossistema do rio Zêzere (Da autora, 2018).

Observa-se que apesar de existir uma contenção na base da barragem, evidentemente precária, ela não impediu a acumulação de material fino após a contenção. Os resíduos acabaram por alcançar o leito do rio, que em regime de seca verifica-se a presença dum material assoreado contendo sulfuretos oxidados provenientes de DAM.

Convém ressaltar, que esse ecossistema e seus serviços fornecidos encontram-se alterados não só pela presença da BRCP mas também pela presença de uma série de atividades de intervenção humana, como a indústria mineira local e a barragem de Barroca Grande, localizada a montante da BRCP.

Águas subterrâneas

As atividades mineiras têm impactos significativos na qualidade da água subterrânea, uma vez que a sua excessiva extração pode provocar alterações dos padrões da qualidade de água em relação ao pH, salinidade, composição química e volume em profundidade. Podendo ocorrer acidificação das águas e o aumento do conteúdo em metais pesados através da infiltração. Outra ameaça latente à saúde desse ecossistema é o transbordo acidental das barragens de rejeitados que pode vir a ocorrer.

Portugal possui uma vasta rede de águas subterrâneas que abrange quatro unidades hidrogeológicas, subdivididas em 62 sistemas aquíferos (LNEG, 2019). Na Figura 36 é possível identificar a distribuição dos sistemas aquíferos portugueses.

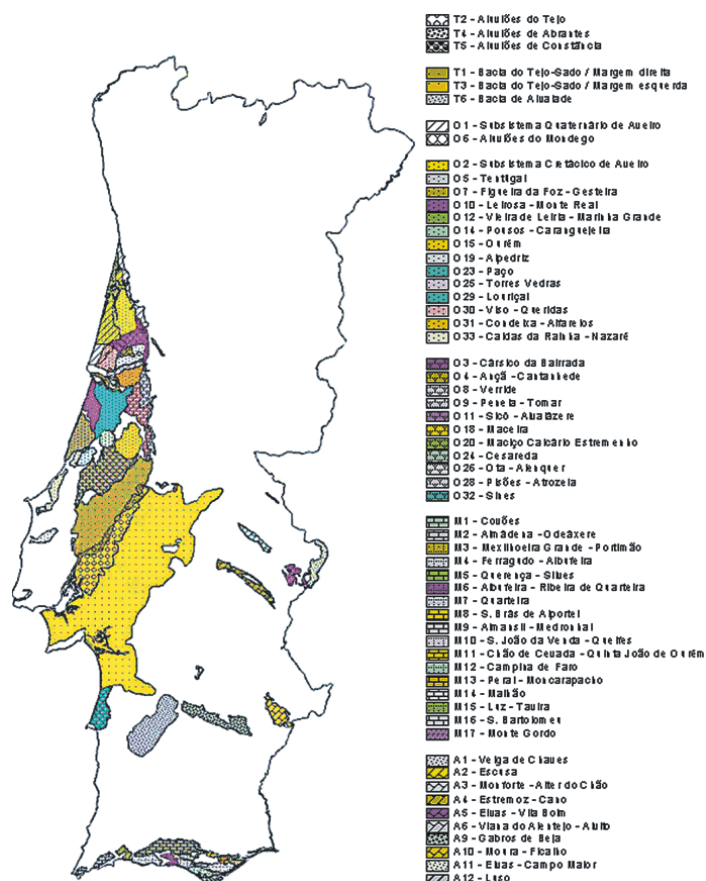


Figura 36. Principais aquíferos em Portugal continental (LNEG, 2019).

Conforme a localização de BRCP para este tipo de ecossistema, designa-se o sistema de aquífero de Castelo Branco, nomeadamente, o Maciço Antigo Indiferenciado, que está presente em boa parte do território português.

Sabe-se que a barragem é a principal fonte de poluição na área circundante, causada principalmente pela oxidação dos sulfuretos com mobilização e migração de metais pesados para o meio ambiente, liberando contaminantes que pode vir a atingir os aquíferos subterrâneos. O efeito das atividades mineiras da Panasqueira e a produção de DAM é recorrente, não só para águas residuais, como para as águas subterrâneas (Candeias et al., 2013). Presume-se que este ecossistema e o serviço de fornecimento de água potável estejam afetados pela presença de tais atividades, agravados pela presença de agricultura e pecuária.

3.2 CARACTERIZAÇÃO SOCIOECONÓMICA

Considerando uma remineração sustentável, o desenvolvimento social tem relação com a aprovação do empreendimento a partir da Licença Social Operacional (LSO), que compreende em um acordo entre as comunidades locais, trabalhadores, público em geral e a empresa concessionária (Moffat e Zhang, 2014). Neste estudo, o acordo definiria os objetivos a serem alcançados com um projeto de recuperação da área, nomeadamente, o projeto de reprocessamento de rejeitados. Para tal, é usual a implantação de uma investigação de campo, em busca do entendimento da relação entre os envolvidos, além do levantamento de documentos que reportem o passado histórico do empreendimento mineiro.

Como mencionado ocorreram transferências de responsabilidades e algumas mudanças de concessão sobre o complexo da Mina da Panasqueira. O que levou a perda de informações e materiais sobre a barragem Cabeço do Pião. Entretanto, existem vários trabalhos feitos para conhecer o histórico da exploração mineira atividades desenvolvidas no local e levantamento ambiental da área degradada, que já foram referenciados.

Pela obtenção da LSO, o comprometimento do projeto estaria no envolvimento da comunidade, com apresentação dos planos de contenção de risco para o ambiente e impactos sociais nas comunidades próximas. Deve-se ter presente a consciencialização da curta vida-útil do empreendimento, com geração de empregos temporários, a fim de evitar uma dependência económica das atividades desenvolvidas durante a execução da remineração.

Uma das características socioeconómicas de projetos mineiros consiste na definição do número de efetivos diretos a serem contratados, preferencialmente, trabalhadores locais. A empregabilidade do projeto está relacionada também com a criação de atividades indiretas desenvolvidas com a instalação das atividades mineiras. Como a região já está habituada a presença da mineração, espera-se uma contribuição positiva no aumento da procura de serviços.

A responsabilidade social empresarial por parte do setor da mineração mundial tem sido avaliada através de ferramentas, que caracterizam e divulgam as ações sociais. As principais ferramentas de avaliação de sustentabilidade social, são (Mancini e Sala, 2018):

1. *United Nations Sustainable Development Goals (SDG)*
2. *Global Reporting Initiative (GRI)*
3. *Europe Union Better Regulation Policy*
4. *Social Life Cycle Assessment (SLCA)*

A atribuição correta de indicadores sociais é um desafio abstrato de conversão da satisfação social em valores conceptuais quantitativos. Estas ferramentas, embora já adotadas por diversas empresas mineradoras, são mais utilizadas na elaboração de relatórios anuais de sustentabilidade. Para Sánchez (2010) a realização de entrevistas e questionários aliados ao estudo histórico são importantes ferramentas na definição dos indicadores sociais relacionados ao empreendimento mineiro em uma dada população.

3.2.1 INQUÉRITO SOCIAL

Na caracterização socioeconómica do projeto de remineração, o primeiro passo é entender a relação histórica entre a comunidade local, a atividade mineira do complexo da Mina da Panasqueira e a barragem Cabeço do Pião. Para cumprir tal requisito, desenvolveu-se um inquérito social o qual passa a ser exposto a seguir.

3.2.2 OBJETIVOS

O principal objetivo do inquérito social foi obter dados quantitativos das características socioeconómicas dos residentes próximos à barragem Cabeço do Pião, para que fossem incorporados à

ferramenta de gestão integrada. Em buscar do entendimento entre as partes interessadas e obtenção da licença social para funcionamento do empreendimento mineiro.

O problema em análise representa um passivo social e ambiental, que há 20 anos afeta não só a qualidade de vida das populações locais, como a saúde, segurança, entre outros aspetos. Logo, entender a evolução das perceções dos residentes com o passar de tantos anos é fundamental no discernimento da viabilidade do projeto de remineração.

3.2.3 METODOLOGIA DE APLICAÇÃO

O instrumento de pesquisa consistiu em um inquérito composto por 40 perguntas objetivas, divididas em três módulos, incluindo informações sobre a composição socioeconómica da família, das condições de saúde e da opinião de cada entrevistado sobre a problemática local.

O inquérito foi testado, preliminarmente, utilizando uma pequena amostra para verificar possíveis omissões, ambiguidades e outras considerações, que posteriormente, foram corrigidas para um melhor entendimento da pesquisa.

O primeiro módulo do inquérito incluiu a identificação do entrevistado e seu agregado familiar, dados demográficos e condições de morada. O mesmo envolveu questões sobre idade, qualificação académica e tempo de residência naquele local. Ainda nesse módulo, havia algumas questões que visaram caracterizar o comportamento socioeconómico do entrevistado e verificar se há grande dependência económica da comunidade em relação à atividade mineira local.

O segundo módulo composto por perguntas relacionadas com o estado de saúde e qualidade de vida da população teve como pretensão identificar algum padrão de saúde com ligação a fontes de poluição ambiental, decorrentes da presença da mineração ou da barragem Cabeço do Pião.

O último módulo foi elaborado atendendo ao objetivo principal do inquérito, com questões relativas à perceção dos riscos e danos que a barragem Cabeço do Pião representa, além de expectativas futuras com relação à solução do problema.

3.2.4 LOCALIZAÇÃO DA POPULAÇÃO E AMOSTRAS

O Município do Fundão está inserido no Distrito de Castelo Branco, e tem uma população residente de 29 213 indivíduos (Censos, 2011), subdividido em 30 freguesias. A 65 km da capital do Distrito Castelo Branco, está localizada a barragem na margem esquerda do rio Zêrere, pelas freguesias de Silvares e da Barroca. Na Tabela 6 tem-se a relação da população residente e a distribuição populacional da região.

Tabela 6. Distribuição populacional da região de Cabeço Pião

Localidade	População Residente	Área (km ²)	Densidade Populacional (habitantes/km ²)
Castelo Branco (Distrito)	196 262	6 627,50	29,61
Fundão (Município)	29 213	700,20	33,15
Casegas e Ourundo (Freguesia)	797	48,25	16,52
Silvares (Freguesia)	968	20,30	47,68
Barroca (Freguesia)	496	23,10	21,47
Dornelas do Zêrere (Freguesia)	682	16,40	41,59

(DGT-CAOP 2016, CENSOS 2011)

A barragem de rejeitados Cabeço do Pião está inserida no interior de Portugal, em um cenário com diversas freguesias dispersas entre montanhas. Sendo uma população pequena ligada à agricultura, aquelas mais próximas do complexo de Mina da Panasqueira dependentes da mineração e demais atividades decorrentes dela. A população alvo definida para este inquérito constitui-se pelos residentes de Cabeço do Pião; pelas freguesias a montante, Casegas e Silvares; pelas freguesias a jusante da barragem, Barroca e Dornelas do Zêrere; e o Município do Fundão, atual responsável pelas instalações de Cabeço do Pião. As distâncias entre as freguesias mencionadas e a barragem Cabeço do Pião e suas localizações encontram-se representadas na Tabela 7, e na Figura 37 o mapa com as localizações destas em relação a BRCP.

Tabela 7. Distância por estrada das freguesias estudadas até a barragem Cabeço do Pião

Freguesia	Distância (Km)
Fundão	25,00
Casegas	11,40
Silvares	6,30
Barroca	9,60
Dornelas do Zêrere	12,30

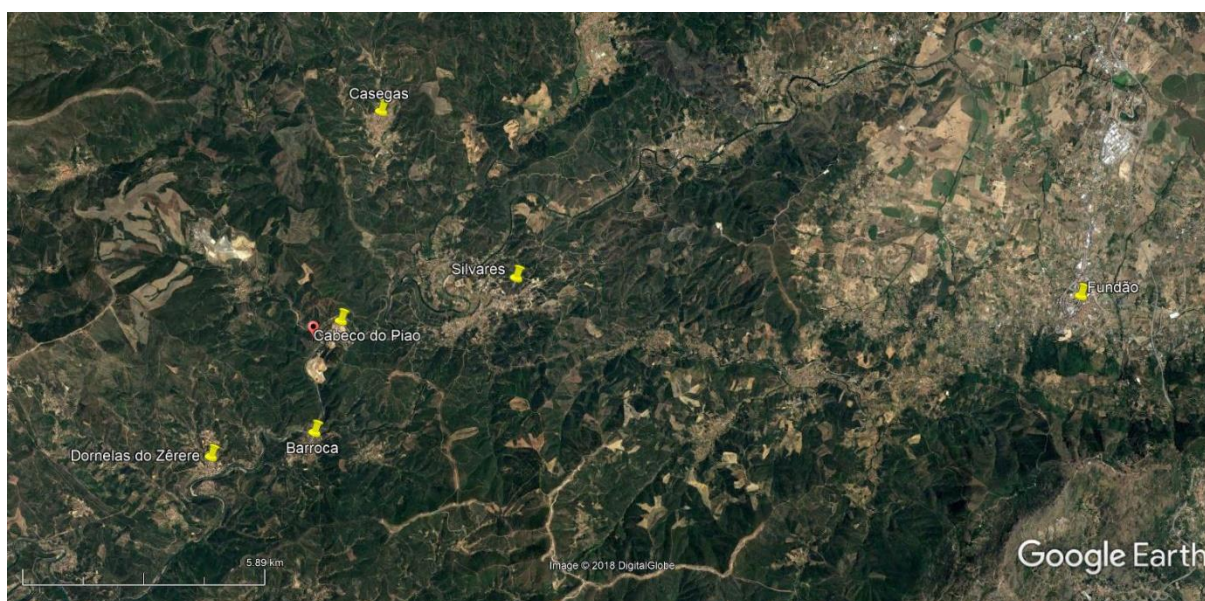


Figura 37. Localização das populações estudadas (Google Earth Pro, 2017).

Por tratar-se de uma região em que parte da população não é permanente, ou seja, uma parte da população recenseada é hipotética ou de difícil acessibilidade. Considerou-se uma amostragem não-estratificada em que os entrevistados foram escolhidos aleatoriamente a esmo. Contudo, pretendia-se entrevistar um mínimo de 10% dos residentes locais, para obter uma amostragem estatisticamente significativa.

3.2.5 RESULTADOS

A inacessibilidade da população não permitiu êxito ao atingir resultados quantitativamente aceitáveis. Os motivos de recusa duma parte da população sem responder ao inquérito são variados, seja pela falta de conhecimento sobre o assunto, por não concordarem com o estudo, por não estarem presentes na

residência ou por terem vínculos com a empresa mineradora. Por estes e outros motivos, as pessoas mostraram-se relutantes em responder ao inquérito. Diante deste cenário, concluiu-se que não valeria a pena insistir na adesão da população em participar da pesquisa. Optou-se, então, que os poucos resultados obtidos seriam tratados qualitativamente, considerando os inquéritos como entrevistas para obtenção de visão geral do problema.

Convém mencionar, que na freguesia de Casegas a pesquisa foi um pouco mais eficiente com um total de 27 respostas do inquérito pela população residente.

Resultados Inquéritos em Casegas

A análise dos resultados mostra que **a maioria dos residentes entrevistados** são idosos (Figura 38), reformados, possuem ensino básico ou secundário, vivem há mais de 20 anos ou durante toda a vida na região. Estas informações são compatíveis com os dados demográficos dos censos de Portugal, informados na Tabela 8.

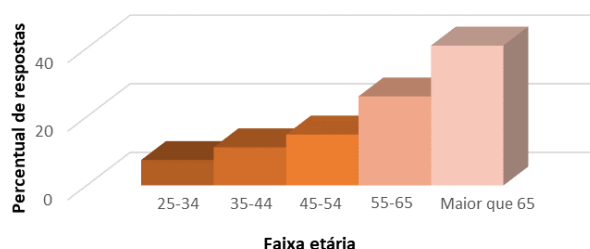


Figura 38. Distribuição de faixa etária pelo percentual de respostas da população de Casegas.

Tabela 8. Distribuição em grupos etários da população de Portugal e Castelo Branco

	Grupos etários				
	Nº total de indivíduos	0-14 anos	15-24 anos	25-64 anos	+ 65 anos
Portugal (HM)	10 541 840	1 560 030	1 137 143	5 795 886	2 048 781
Castelo Branco (HM)	55 824	7 038	5 364	29 945	13 477
Castelo Branco (H)	26 507	3 588	2 654	14 570	5 695
Castelo Branco (M)	29 317	3 450	2 710	15 375	7 782

(DGT-CAOP 2016, CENSOS 2011)

(HM: Homens e Mulheres, H: Homens, M: Mulheres)

O passado histórico da região mineradora influenciou nas decisões de respostas. As relações entre empresa e comunidade criadas ao longo de sucessivas alterações de controlo acionário e respectivas políticas públicas marcaram – positiva ou negativamente – o relacionamento entre os envolvidos. Muitos dos entrevistados podem ter trabalhado alguma vez na mina ou tiveram algum parente próximo a trabalhar (Figura 39).

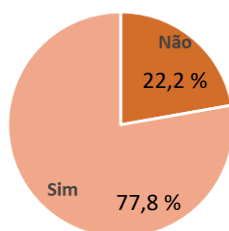


Figura 39. Distribuição de pessoas ou familiares que alguma vez trabalhou no complexo da Mina da Panasqueira, do total de 27 respostas obtidas em Casegas.

Com resultados poucos significativos, as respostas do módulo 2 foram excluídas, pois não se pode inferir que uma pequena parcela de um todo seja estatisticamente representativa da população. Visto ser uma freguesia localizada a montante da estrutura, os residentes de Casegas não são diretamente afetados pela presença da barragem em relação a possíveis cenários de exposição.

Em relação ao terceiro módulo, as respostas das perguntas dos entrevistados em Casegas, apresentam-se nas Figuras 40, 41 e 42.

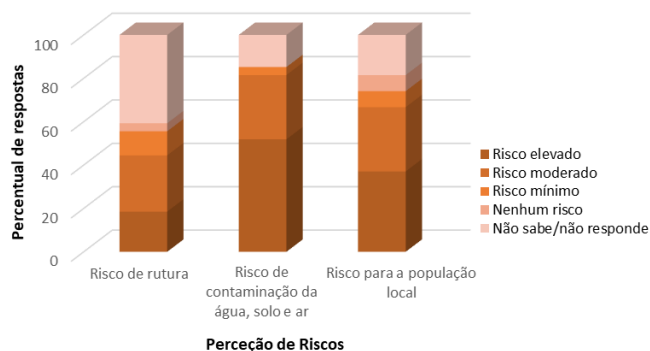


Figura 40. Distribuição perceção de riscos pelo percentual de respostas totais obtidas.

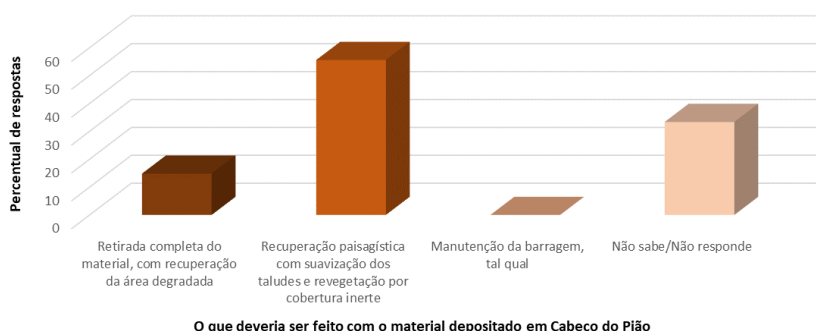


Figura 41. Distribuição da opinião sobre resolução do problema da barragem pelo percentual de respostas totais obtidas.

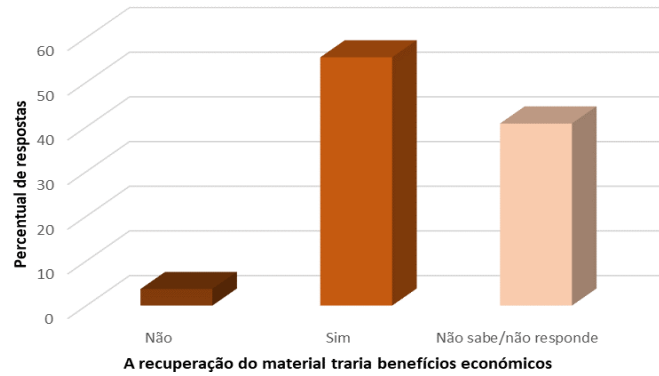


Figura 42. Distribuição da opinião sobre benefícios económicos de um novo projeto pelo percentual de respostas totais obtidas.

3.2.6 CARACTERÍSTICAS INFERIDAS

A pequena vila de moradores de Cabeço do Pião, constituída por antigos trabalhadores da mina ou por seus familiares, não perfaz um total de 50 pessoas. Muitas das moradias encontram-se fechadas, com proprietários vivendo em outras localidades, como Lisboa. Desde a transferência de custódia para o Município do Fundão, os moradores de Cabeço do Pião sobrevivem ao descaso das promessas de oportunidades, que transformariam a vila e antigas instalações da lavaria em um complexo turístico. Aliados a isso, estão a falta de saneamento básico e fornecimento de água potável, esta proveniente de um poço local, compondo um cenário de abandono do legado mineiro.

O fato é que o Município do Fundão responsável por todo o complexo de Cabeço do Pião (localidade e escombreira) pouco tem feito em prol dos moradores, tão pouco intervenções para remediação e conservação das estruturas ali deixadas. A Figura 43 ilustra a real situação do complexo local.



Figura 43. Complexo da Vila de Cabeço do Pião (Da autora, 2018).

As tentativas de abordagem para entrevista foram em vão, justificadas pelos motivos relatados anteriormente e, pelo fato específico dos moradores se mostrarem cansados de serem alvo de pesquisas e nada daí resulte. Entretanto, os poucos moradores recetivos relataram um pouco do dia-a-dia de quem vive ali e deram opinião sobre a barragem.

Quando questionados sobre os danos (físicos, ambientais, solo e degradação da paisagem) verificou-se falta de conhecimento da realidade a que estão sujeitos:

“As pessoas dizem que faz mal à saúde, mas estamos aqui há tantos anos, e nunca vimos ninguém doente, a escombreira está intacta, quem projetou fez aquilo muito bem. E, se até os pinheiros sobrevivem lá, acho que as areias nem são tão prejudiciais [...]”

Quando perguntados sobre a contaminação do rio Zêrere entendem que há escorrências ácidas que chegam até ao rio, confirmado pelo morador e Figura 44 a) e 44 b):

“As condições climáticas não são como antes, hoje há menos chuva. Eu trabalhei na estação de tratamento de água das escorrências que vinham do Cabeço, mas isso era quando a empresa ainda era responsável e havia recolha e tratamento da água. Hoje, quando há muita chuva, a água segue para o rio sem qualquer tratamento. Além do que, é raro ver peixes nessa região [...]”

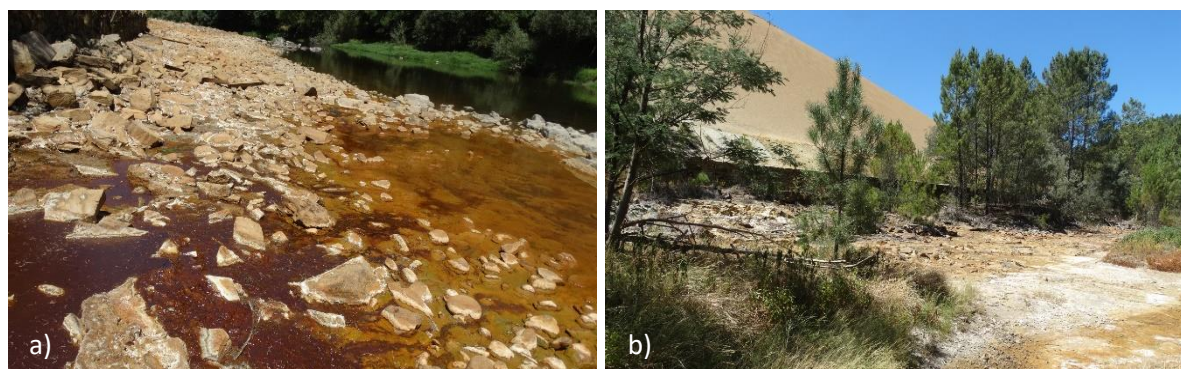


Figura 44. Atual situação de contaminação das margens do Rio Zêrere a) e b) e na base da barragem.

As entrevistas e conversas com os locais permitiram entender a realidade de quem vive por perto. Pode-se concluir, que as populações dos diversos locais visitados estão acostumadas com a paisagem degradada, e acreditam que Cabeço do Pião não apresenta riscos elevados, seja de rutura, poeira contaminação ou para a própria população.

O módulo 3 do inquérito, ainda abordou questões relativamente a propostas de alternativas para o problema da barragem. Um fato interessante é acreditarem que a melhor solução seria: *“recuperação paisagística com suavização dos taludes e revegetação por cobertura inerte”*, talvez a falta de conhecimento ou desinformação os impeçam de pensar que aquele material pode ser completamente retirado do local. Entretanto, quando questionados se a recuperação desse material traria benefícios económicos, a maioria das pessoas entrevistadas acreditam e respondem que sim.

O caso apresentado sobre barragem Cabeço do Pião e seus impactos na vida cotidiana da população exprimem uma relação direta com o passado histórico da região com a mineração. A análise qualitativa

das entrevistas realizadas neste trabalho e de pesquisas estatisticamente validadas (Valente e Figueiredo, 2008) permitem reafirmar, que a exploração mineira local representa a subsistência de alguns em contraposição ao desespero de outros causado pelo encerramento provisório em 1996. Uma população que nasceu, cresceu e envelheceu dependente das aferições provenientes da mineração em que os benefícios económicos e sociais acabam por minimizar os ciclos de degradações ambientais.

O presente inquérito foi executado em novembro de 2018, antes do acontecimento de rutura da barragem de rejeitados Córrego do Feijão, em Brumadinho no Brasil. O que provocou mudanças nas opiniões públicas em relação à manutenção desse tipo de estrutura à montante de populações.

3.2.7 PROPOSTAS PARA MEDIAÇÕES DE CONFLITOS

Por parte do poder público

O poder público falhou no cumprimento de suas atividades, diante disso é necessário que se coloque em discussão um concurso para recuperação da área degradada. É obrigação do poder público, nomeadamente do Município do Fundão, buscar uma solução eficiente para o problema, antes que a situação se agrave e o pior acabe acontecendo.

Por parte da empresa

A empresa que assumir a execução do projeto de remineração, conhecendo o histórico de relações entre as comunidades, deve ser transparente na publicitação do trabalho feito. O projeto deve ser executado de forma sustentável, garantindo a melhoria da qualidade ambiental, económica e social daqueles que vivem ali.

Por parte das comunidades

As comunidades locais diretamente afetadas pela barragem Cabeço do Pião: Silvares, Barroca, a localidade de Cabeço do Pião e o Município do Fundão, devem organizarem-se em associações e elegerem representantes para interlocução na defesa de seus interesses.

Apesar do resultado do inquérito social ser pouco significativo, ele foi fundamental para compreensão das relações sociais estabelecidas entre comunidade, a indústria mineira e o passivo ambiental.

4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O material armazenado em Cabeço do Pião, há mais de cinquenta anos, encontra-se alterado com características mineralógicas, físicas e químicas diferentes em relação ao rejeitado original proveniente da antiga lavaria “Rio”. Considerando os objetivos gerais do projeto REMinE pretendeu-se realizar um levantamento dos quantificadores ambientais, tecnológicos e socioeconómicos. A partir de amostragem e testes físico-químicos avaliaram-se possíveis associações mineralógicas e geológicas presentes nesse depósito de rejeitados. Uma vez que, o estudo sobre a disponibilidade e a qualidade desses “novos” recursos minerais permite a seleção das tecnologias a serem utilizadas na extração e no reprocessamento dos rejeitados (Büttner et al., 2018).

Este Capítulo apresenta a metodologia aplicada para caracterização do material do estudo de caso, rejeitados de Cabeço do Pião.

4.1 INVESTIGAÇÃO DE CAMPO

4.1.1 AMOSTRAGEM

Além de visitas de reconhecimento de campo foram realizadas duas campanhas amostrais, em dezembro de 2016 e janeiro de 2017. A superfície amostrada (Figura 45 a)) possui cerca de 2,6 ha. Para recolha do material utilizou-se uma escavadora (Figura 45 b)). Sendo recolhidas amostras em duas profundidades diferentes - amostras superficiais a 0,50 m de profundidade e amostras mais profundas coletadas aproximadamente a 2,5 m.

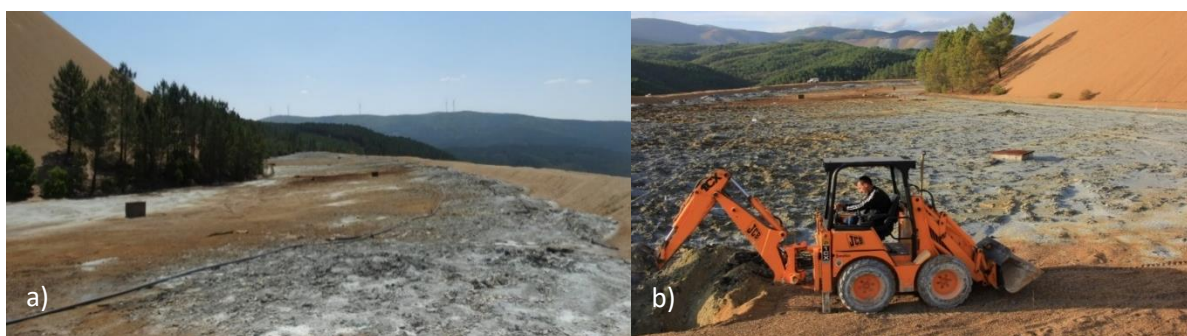


Figura 45. a) Superfície da barragem amostrada; b) Processo de recolha de amostras.

A superfície da barragem Cabeço do Pião foi submetida a uma malha retangular regular de, aproximadamente, 40 por 20 m, com 41 pontos demarcados num total de 82 amostras considerando os dois níveis de recolha. Os pontos demarcados possuíam altitude mínima de 471 m e altitude máxima 488 m, suas coordenadas foram determinadas pelo GPS (*Global Position System*) e georreferenciadas pela UTM (*Universal Transverse Sistema Mercator*). Para análise e preparação em laboratório foram

selecionados 33 pontos, totalizando 66 amostras representadas na malha de amostragem regular da Figura 46. Para projeção desta malha utilizou-se um mapa de base como representativo da área de superfície e as direções (x-y-z) dos pontos amostrados (Tabela 9).

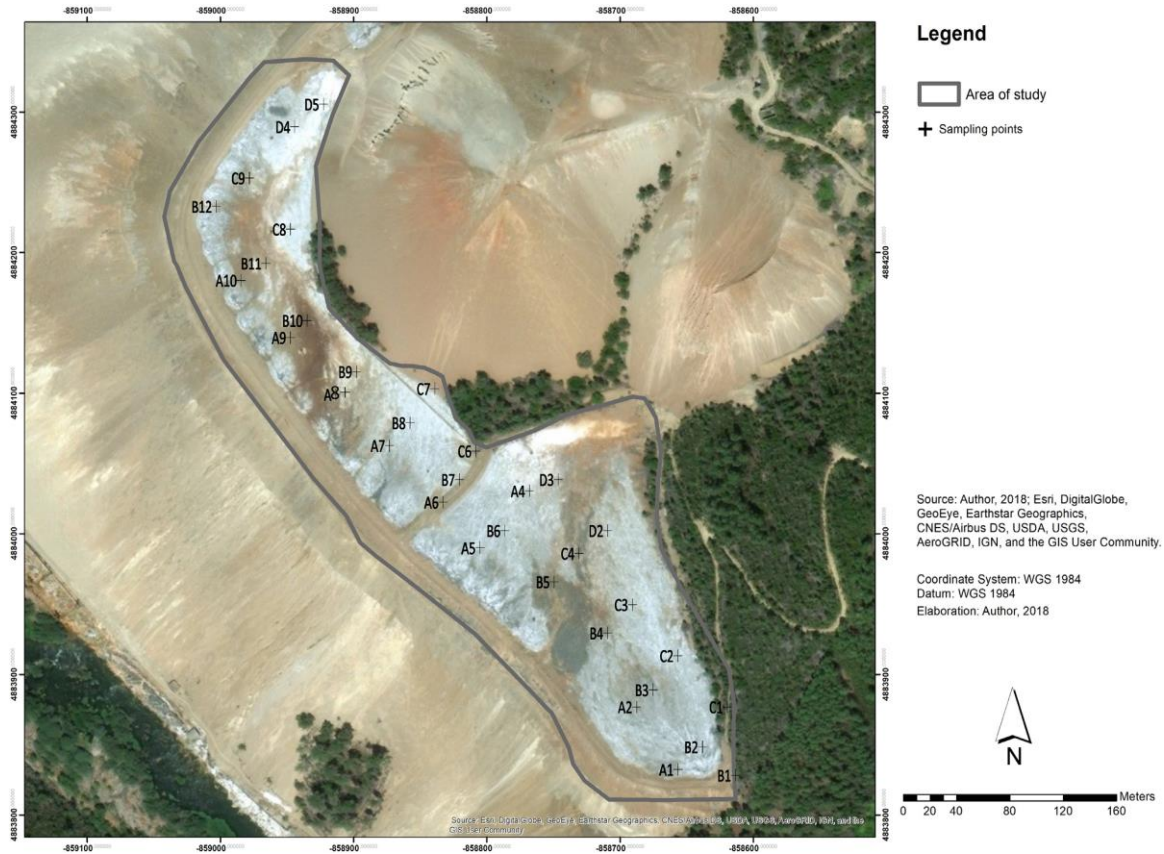


Figura 46. Vista aérea da disposição dos rejeitados de Cabeço do Pião com a localização dos 33 pontos amostrados na barragem (Figueiredo et al., 2018).

As amostras foram identificadas pelas letras A até D (ordenadas) e sequenciadas por números inteiros a partir da direita de 1 a 12. Adicionalmente, para diferenciação dos níveis de recolha foram classificadas pela letra “S” (superficial) ou pela letra “P” (profunda).

Tabela 9. Localização e altitude dos pontos amostrados em Cabeço do Pião (Figueiredo et al., 2018)

Pontos amostrados	Localização WGS85/UTM33N (Graus decimais)		Altitude (m)
	X	Y	
A1	-7,713444	40,123	487
A2	-7,713722	40,123306	485
A4	-7,714444	40,124361	483
A5	-7,714778	40,124083	484
A6	-7,715028	40,124306	482
A7	-7,715389	40,124583	481
A8	-7,715750	40,124833	480
A9	-7,716056	40,125111	480
	X	Y	Z
A10	-7,716389	40,125389	479
B1	-7,713056	40,122972	483
B2	-7,713278	40,123111	488
B3	-7,713611	40,123389	486
B4	-7,713917	40,123667	483
B5	-7,714278	40,123917	482
B6	-7,714611	40,124167	483
B7	-7,714917	40,124417	481
B8	-7,71525	40,124694	481
B9	-7,715611	40,124944	480
B10	-7,715944	40,125194	480
B11	-7,716222	40,125472	480
B12	-7,716556	40,125749	478
C1	-7,713111	40,123306	478
C2	-7,713444	40,123556	479
C3	-7,71375	40,123806	478
C4	-7,714111	40,124056	477
C6	-7,714806	40,124556	477
C7	-7,715083	40,124861	475
C8	-7,716056	40,125638	473
C9	-7,716333	40,125889	473
D2	-7,713917	40,124167	477
D3	-7,71425	40,124417	476
D4	-7,716028	40,126139	471
D5	-7,715833	40,126249	471

Considerando os dois níveis de profundidade totalizaram 66 amostras (amostras superficiais: A1S, A2S, A4S, A5S, A6S, A7S, A8S, A9S, A10S, B1S, B2S, B3S, B4S, B5S, B6S, B7S, B8S, B9S, B10S, B11S, B12S, C1S, C2S, C3S, C4S, C6S, C7S, C8S, C9S, D2S, D3S, D4S, D5S; amostras profundas: A1P, A2P, A4P, A5P, A6P, A7P, A8P, A9P, A10P, B1P, B2P, B3P, B4P, B5P, B6P, B7P, B8P, B9P, B10P, B11P, B12P, C1P, C2P, C3P, C4P, C6P, C7P, C8P, C9P, D2P, D3P, D4P, D5P).

Após a recolha, as amostras foram armazenadas em recipientes adequados e, devidamente, embaladas para transporte até as instalações do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP, Figura 47.



Figura 47. Amostras armazenadas no laboratório.

4.2 EXPERIMENTAÇÃO LABORATORIAL

4.2.1 MANUSEAMENTO E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Para cada ponto amostrado selecionado, foram tomadas subamostras de aproximadamente 1,0 kg de rejeitado, que foi seco por 72 h a 50 °C em estufa. As amostras secas foram destorroadas, homogeneizadas, quarteadas até atingir porções representativas para análise química e análise granulométrica. Na Figura 48 estão amostras em embalagens preparadas para a experimentação laboratorial.



Figura 48. Amostras secas e homogeneizadas.

4.2.2 ANÁLISE QUÍMICA

A composição química das amostras de rejeitados de Cabeço do Pião foi determinada pelo método de *Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva (X-ray fluorescence, XRF)* usando o instrumento *X-MET 7500 Analyser (Oxford Instruments, Figura 49)*. O qual foi operado no Modo Mineração, que permite uma análise rápida e precisa com baixos limites de detecção, com medição realizada de forma triplicada em um tempo de leitura de trinta segundos cada.



Figura 49. X-MET 7500 Analyser (Oxford Instrument).

Os elementos detectados nas amostras foram os seguintes: Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Rb, Se, Sn, Ti, W, Zn, Zr e As.

4.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica das amostras de rejeitados foi feita com algumas amostras previamente selecionadas conforme o teor apresentado para os metais W e Zn. No total 16 amostras (A4S, A10S, B1S, B8S, B12S, C4S, C8S, D3S, A4P, A10P, B1P, B8P, B12P, C4P, C8P, D3P) passaram, primeiramente, por uma separação granulométrica, por crivagem húmida em um crivo < 200 mesh. O material passante de menor calibre foi filtrado, em um filtro de papel poroso (43 – 48 μm), seco e armazenado em recipiente fechado. A sequência de atividades, apresentada na Figura 50, mostra a metodologia de preparação das amostras para a análise granulométrica.

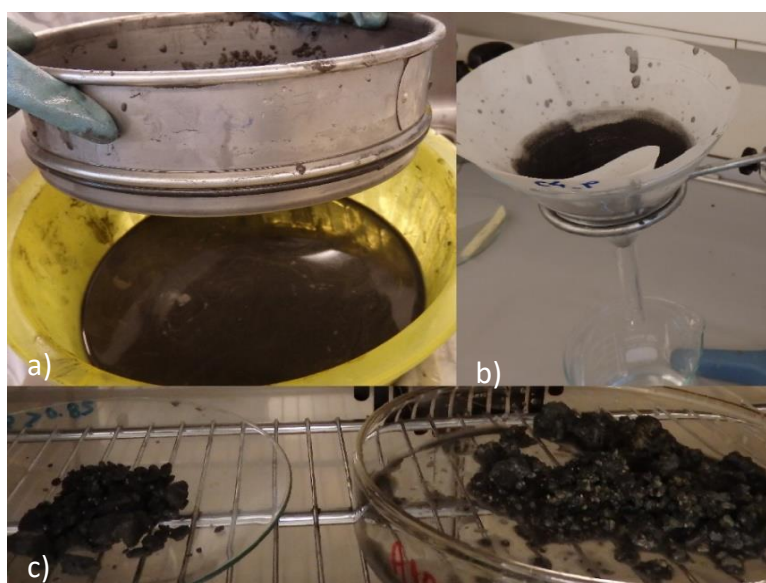


Figura 50. Preparação das amostras a) crivagem húmida, b) filtragem e c) secagem para análise granulométrica.

As amostras secas de calibre inferior a 200 mesh foram submetidas a análise granulométrica pelo método de difração a laser, assegurado pela ISO13320 (2009), com o equipamento Mastersize 2000 Ver. 5.60 (Malvern Instruments Ltd.). O método foi escolhido com o objetivo geral de caracterizar sulfuretos em uma fração inferior a 74 μm .

4.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E PREVISÃO DE GERAÇÃO DE ÁCIDO

A previsão de geração de ácido pode ser realizada em ensaios de laboratório em via cinética ou via estática. Os ensaios cinéticos consistem em simular o que acontece no campo, usando, por exemplo, testes de coluna, que duram dias e, normalmente, têm um custo monetário mais alto que os testes estáticos. Nos ensaios cinéticos objetiva-se prever quando irá ocorrer DAM em colunas de lixiviação ao simular as disposições de resíduos. Os testes estáticos têm um tempo de duração mais curto e permitem quantificar o ácido gerado a partir de amostras específicas, por meio da capacidade de acidificação e neutralização do material.

Neste trabalho foi feito um extenso estudo, em conjunto com os pesquisadores do projeto REMinE, da previsão de geração de ácido pelos rejeitados através de ensaios estáticos, com determinação dos seguintes parâmetros:

- ✓ pH;
- ✓ Enxofre Total;
- ✓ Potencial de Acidez Máxima (*Maximum Pontential Acidity* – MPA);
- ✓ Capacidade de Neutralização de Ácido (*Acid Neutralisy Capacity* – ANC);
- ✓ Potencial de Geração Líquida de Ácido (*Net Acid Producing Potential* – NAPP);
- ✓ Potencial de Geração de Ácido (*Net Acid Generation* – NAG);
- ✓ Ensaios de lixiviação natural;
- ✓ Carência Bioquímica em Oxigênio (*Biochemical Oxygen Deficiency* – CBO);
- ✓ Massa volúmica das partículas;
- ✓ Baridade;
- ✓ Índice de vazios mínimo.

Os ensaios estáticos empregados para contabilização de ácidos e bases (método ABA) têm por objetivo determinar o balanço entre a produção e o consumo de acidez pelos componentes minerais de uma amostra. Por ensaios ABA tradicional teve lugar a determinação de enxofre total, ANC Lawrence, e para ABA modificado os ensaios ANC Sobek e NAG.

O enxofre total do material foi determinado pelo LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia), através da estimativa do teor de trióxido de enxofre (SO₃) em combustão a alta temperatura. Considerou-se como estimativa, visto que o padrão mais elevado da reta de calibração tinha concentração de 5 % em SO₃.

A massa volúmica das partículas, a baridade da amostra compactada e o índice de vazios mínimo, também foram determinados no LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil). Para a determinação da massa volúmica das partículas considerou-se a especificação LNEC E 64: *Cimentos – determinação da massa volúmica*. A massa volúmica das partículas (ρ) corresponde à razão entre a massa das partículas e o seu volume aparente.

A baridade da amostra compactada e o índice de vazios mínimo foram determinados com referência à norma EN 1097-4:2008 – *Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 4:*

Determinação dos vazios do filer seco compactado. A baridade não compactada é definida pela relação entre a massa seca dos agregados e o volume ocupado por ela num recipiente, no qual foi depositado sem qualquer compactação por queda livre. A baridade não compactada é mais conhecida como massa específica aparente das amostras.

O índice de vazios é obtido pela relação entre o volume de vazios e o volume das partículas da amostra total, neste caso, foi calculado comparando o valor da baridade não compactada com o valor da massa volúmica.

O teor em água dos rejeitados não foi passível de determinação pois o processo de recolha, transporte e armazenamento das amostras não permitiram a manutenção do teor em água original.

Para execução dos ensaios de previsão de geração de ácido foram escolhidas as amostras: B1S, B8S, C8S, B1P, B8P, C8P. A escolha foi feita pela homogeneidade da composição química destas amostras, afim verificar a sua representatividade em relação ao material como um todo. E em relação ao conteúdo de sulfuretos presentes nas mesmas, identificado pela composição química. As metodologias dos demais ensaios são apresentadas com mais detalhes a seguir.

4.3.1 DETERMINAÇÃO DO PH

A avaliação do pH é uma medida da acidez dos resíduos quando da exposição inicial em uma barragem ao ar livre. É um parâmetro básico de caracterização que, em conjunto com os demais métodos preditivos, ajuda a prever se o material é ou não formador de solução acidificada (*Potencial Acid Forming* -PAF ou *Non Acid Forming* - NAF).

A determinação do pH foi realizada, com recurso a um medidor de pH, em fração clarificada obtida após agitação constante durante 20 min, com posterior período de repouso de 30 min da mistura composta por 20 g de rejeitado e 20 mL de água destilada. A água destilada dissolve os sais existentes no rejeitado possibilitando a medição do pH. Alternativamente, utilizou-se 10 g de rejeitado com 20 mL de solução de CaCl_2 a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (Black, 1965).

Nas Figuras 51 e 52 são apresentadas as etapas experimentais para determinação do pH dos rejeitados, para as amostras selecionadas.

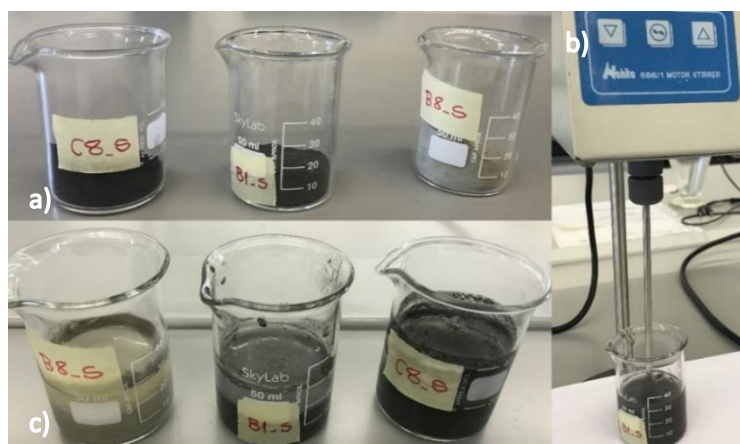


Figura 51. Determinação do pH a) amostras secas, b) agitação do material com solução de água destilada/ CaCl_2 e c) repouso da suspensão.

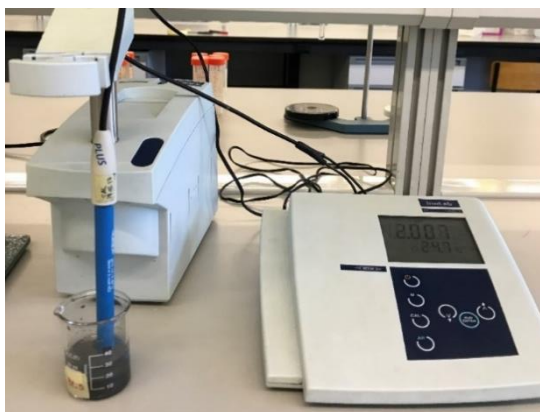
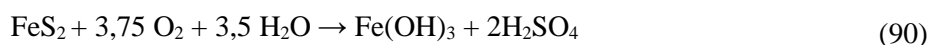


Figura 52. Medição do pH por elétrico na fração clarificada.

4.3.2 POTENCIAL DE ACIDEZ MÁXIMA (MPA)

O potencial de geração de acidez é a quantidade total de ácido gerado por uma amostra através da oxidação de sulfuretos. Devido a presença de pirite nos rejeitados o processo de oxidação da pirite (FeS_2) é gerador de ácido quando exposta ao ar livre. A reação de oxidação da pirite é:



A acidez máxima de uma amostra não considera o enxofre não proveniente do sulfureto de ferro (FeS_2), que é mensurável pela conversão do enxofre em ácido sulfúrico H_2SO_4 . O potencial de geração de ácido máximo é encontrado pelo enxofre total da amostra, para cada 1% de S obtém-se 30,59 kg de H_2SO_4 por tonelada de material. O potencial de acidez máxima (MPA) é obtido conforme a Equação 91 (Smart et al., 2002):

$$\text{MPA (kg H}_2\text{SO}_4/\text{t)} = (\text{Total \% S}) * 30,59 \quad (91)$$

A constante 30,59 é a massa molar de H_2SO_4 dividida pela massa molar do enxofre multiplicada por 10, para obter o resultado em kg/tonelada. Pois, 1 mole de enxofre pode originar 1 mole de H_2SO_4 .

4.3.3 TESTE DE CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDO (ANC)

A oxidação da pirite (FeS_2) tem como produto o ácido sulfúrico (Equação 93) em que, geralmente, parte da reação ocorre com os minerais neutralizantes contidos no material em análise. Esta propriedade é quantificada pelo teste de capacidade de neutralização do ácido (método ANC), que pode ser realizado sob diferentes abordagens, como ABA de Lawrence e ABA Sobek (modificado). O método ANC tem como objetivo quantificar as concentrações de bases presentes na amostra aptas a neutralizar o ácido sulfúrico (H_2SO_4), possivelmente formado pela oxidação dos sulfuretos (Júnior et al., 2019).

Neste método uma quantidade conhecida de ácido clorídrico padronizado (HCl) é adicionado a 2 g de amostra, de modo a quantificar a quantidade de carbonatos presentes no material. A reação dos carbonatos com o ácido adicionado resulta em uma efervescência previamente avaliada pelo teste “fizz”.

Em um vidro de relógio com uma pequena amostra pulverizada de 0,5 g de material, adicionam-se gotas de HCl (aproximadamente 8% HCl) (Mills, 1997). De acordo com a avaliação visual da efervescência define-se o volume de HCl a ser adicionado para o ensaio (Figura 53).

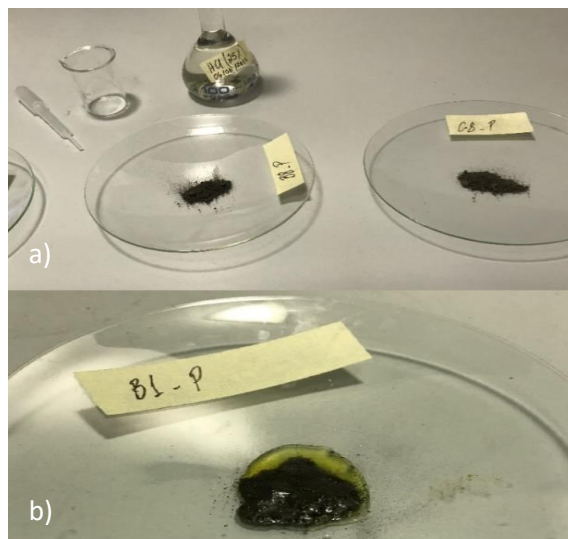


Figura 53. Amostras a) teste de efervescência e b) reagida com gotas de HCl.

A coloração libertada pela reação do material em contato com o ácido indica a taxa de efervescência, a Tabela 10 exibe a classificação desta taxa e a relação de HCl a ser adicionado:

Tabela 10. Relação entre a taxa de efervescência e volume de HCl a ser adicionado (Sobek modificado)

Taxa de Efervescência	Classificação "fizz"	Volume HCl (mL)	Concentração HCl (mol.L ⁻¹)	Concentração NaOH (mol.L ⁻¹)
Nenhuma	0	20	0,1	0,1
Fraca	1	40	0,1	0,1
Moderada	2	40	0,5	0,5
Forte	4	80	0,5	0,5

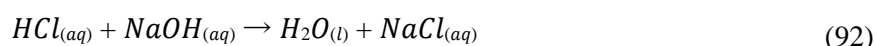
Uma amostra de 2 g é colocada em contato com o volume de HCl, em seguida é aquecida e agitada ocasionalmente por duas horas. Posteriormente, adiciona-se água destilada até um volume total de 125 mL e prossegue-se a fervura por mais um 1 minuto (Figura 54).



Figura 54. Aquecimento da mistura pelo método Sobek modificado.

Deixa-se arrefecer a solução à temperatura ambiente. No método Sobek modificado, filtra-se a solução e adiciona-se 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30 %, para novo ciclo de aquecimento e arrefecimento. A adição desta pequena quantidade de H_2O_2 a 30 % é indicada para amostras com conteúdo elevado de siderite e outros carbonatos. O H_2O_2 impede que estes sejam atacados pelo ácido adicionado, evitando superestimação do potencial de neutralização. O íão férrico Fe^{3+} é dissolvido pela adição de H_2O_2 com formação de $Fe(OH)_3$ (Skousen et al., 1997).

Após esta reação, a solução será titulada com NaOH (0,1 ou 0,5 mol.L⁻¹, igual a concentração HCl utilizada no passo anterior) até um pH igual a 7. Todo o ácido e base adicionados à amostra são convertidos em ácido sulfúrico equivalente, de modo que:



O cálculo de ANC é feito considerando a quantidade de HCl adicionado que foi convertido em NaOH, pela reação de neutralização (Equação 90). A capacidade de neutralização ácida em kg H_2SO_4 /tonelada é (Smart et al., 2002):

$$ANC = \frac{(N_{HCl} * V_{HCl} - N_{NaOH}V_{NaOH}) * 49}{W} \quad (93)$$

em que, V_{HCl} e V_{NaOH} representam, respectivamente, o volume de ácido e base adicionados (mL), N_{HCl} e N_{NaOH} são as concentrações das soluções (mol.L⁻¹) e W o peso da amostra (g). O valor da constante 49 é usado para converter os moles de NaOH em massa (kg) equivalente de H_2SO_4 por tonelada de amostra, de acordo com a seguinte simplificação:

$$98 \frac{g H_2SO_4}{mol H_2SO_4} * \frac{1 g H_2SO_4}{2 mol NaOH} = 49 \frac{g H_2SO_4}{mol NaOH} \quad (94)$$

Para o método ABA de Lawrence não há aquecimento da amostra pelo contrário, a reação ocorre sob agitação constante. A partir da classificação do teste de efervescência, são adicionadas duas quantidades de HCl como explicado na Tabela 11:

Tabela 11. Relação entre a taxa de efervescência e volume de HCl a ser adicionado em função da efervescência ao final de 0 horas e 2 horas (Lawrence)

Taxa de Efervescência	0 horas Volume (mL) de HCl	2 horas
Nenhuma	1,0	1,0
Fraca	2,0	1,0
Moderada	2,0	2,0
Forte	3,0	2,0

A amostra de 2,0 g é colocada em um copo cônico de 250 mL com 90 mL de água destilada e adição dum volume de HCl a 1,0 mol.L⁻¹ no tempo 0, definido pela Tabela 11. A mistura é agitada por, aproximadamente, 2 horas. Em seguida adiciona-se a segunda quantidade de ácido, e após 22 horas, verifica-se o pH da polpa. Se for maior que 2,5, adiciona-se um volume de 1,0 mol.L⁻¹ HCl para aumentar o pH para valores entre 2,0 e 2,5. Caso o pH mantiver menor que 2,0, provavelmente foi adicionado muito ácido na solução, deve-se repetir o teste adicionando um volume reduzido de HCl (Mills, 1997).

Passado 24 horas, adiciona-se água destilada ao copo cônico até atingir um volume aproximado de 125 mL, é feita a medição do pH, que deve estar entre 2,0 e 2,5. Só assim, pode-se titular NaOH, porém, até um pH de 8,3. O potencial de neutralização (NP) também é calculado pela Equação 93.

Através da Equação 93 calcula-se o valor de ANC das amostras de rejeitados que podem ser classificadas conforme a seguir (E.P.A, 1994):

- ✓ ANC < -20: material potencialmente gerador ácido;
- ✓ -20 < ANC < 20: incerto, é difícil se o material é gerar ou não gerar ácido;
- ✓ ANC > 20: material não formador de ácido.

4.3.4 CÁLCULO DE POTENCIAL DE GERAÇÃO LÍQUIDA DE ÁCIDO (NAPP)

O cálculo do Potencial de Geração Líquida de Ácido, refere-se à indicação do potencial de uma amostra gerar DAM. Ou melhor, representa o equilíbrio entre a acidez produzida pela amostra (MPA) e a capacidade de neutralizar esta acidez (ANC). O valor NAPP é expresso em unidades de kg H₂SO₄/tonelada, e encontrado pela diferença entre MPA e ANC (Smart et al. 2002):

$$\text{NAPP} = \text{MPA} - \text{ANC}$$

(95)

4.3.5 TESTE DE POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO (NAG)

Os testes de potencial de geração de ácido (NAG) têm o objetivo de prever a capacidade de uma amostra produzir acidez equivalente a 1 kg de H_2SO_4 por tonelada de amostra. Neste trabalho foi escolhida a metodologia NAG Sequencial indicado para amostras com consideráveis teores de sulfuretos. Quando uma única etapa de NAG pode não ser suficiente para oxidar todo o sulfureto presente na amostra. Por isso, o NAG Sequencial constitui-se em duas etapas com a mesma amostra, na primeira a titulação decorre até atingir um pH igual a 4,5 e na segunda titulação o pH deve chegar até 7.

Em um gabolê adiciona-se 2,5 g de amostra com 250 mL de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) 15 % e deixa-se oxidar por 24 horas (Figuras 55 e 56).



Figura 55. Amostras de rejeitado a serem ensaiadas em NAG sequencial.

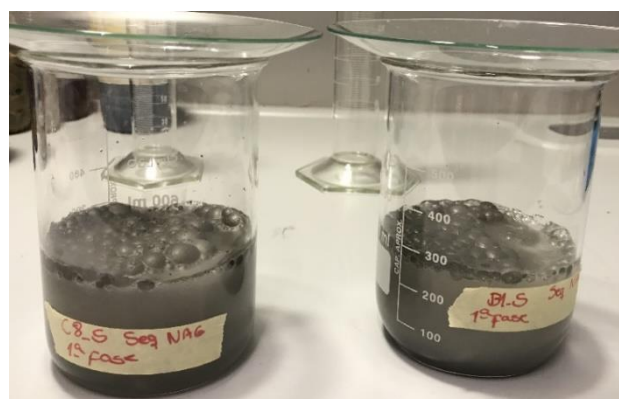


Figura 56. Fotografia do ensaio de NAG na fase de oxidação das amostras com H_2O_2 .

A adição de H_2O_2 é mais uma vez importante para desencadear a oxidação de minerais geradores e neutralizadores de ácidos. Durante a oxidação, as propriedades minerais são reveladas no licor NAG, permitindo levar em conta a acidez e a capacidade de neutralização, que uma amostra pode produzir ao mesmo tempo.

Após a oxidação, a mistura é aquecida por alguns minutos e espera-se arrefecer. Na primeira fase do ensaio de NAG sequencial a solução é filtrada, em seguida o pH do licor é medido. Inicia-se a titulação com hidróxido de sódio, até atingir o pH igual a 4,5 (Figura 57 a) e 57 b)).

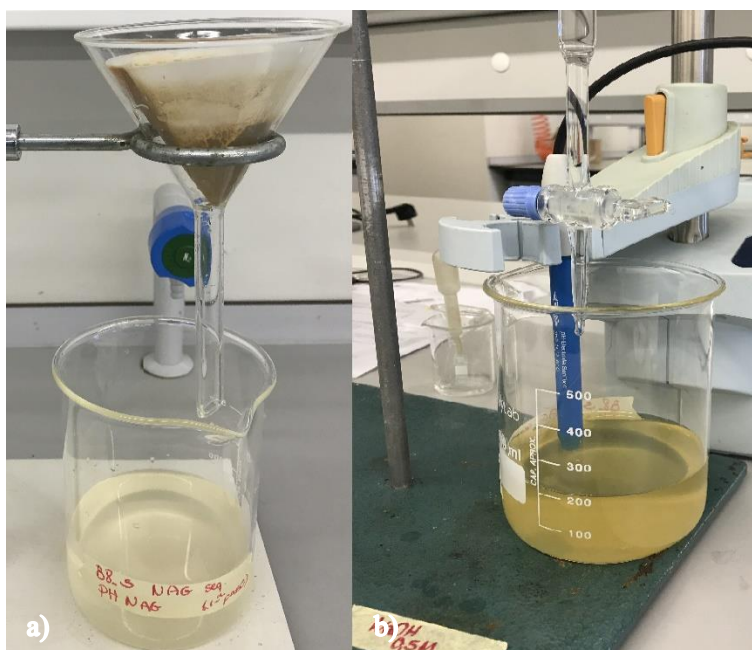


Figura 57. 1ª Fase de titulação do NAG sequencial com titulação até pH 4,5:

A segunda fase do ensaio de NAG sequencial, dá-se com o resíduo sólido da filtragem da primeira fase (Figura 57 a)). Executam-se todos os procedimentos anteriores, entretanto, a titulação prossegue até o pH igual a 7, quando nenhuma titulação é mais necessária, o teste é concluído (Figura 58 a), b) e c)).

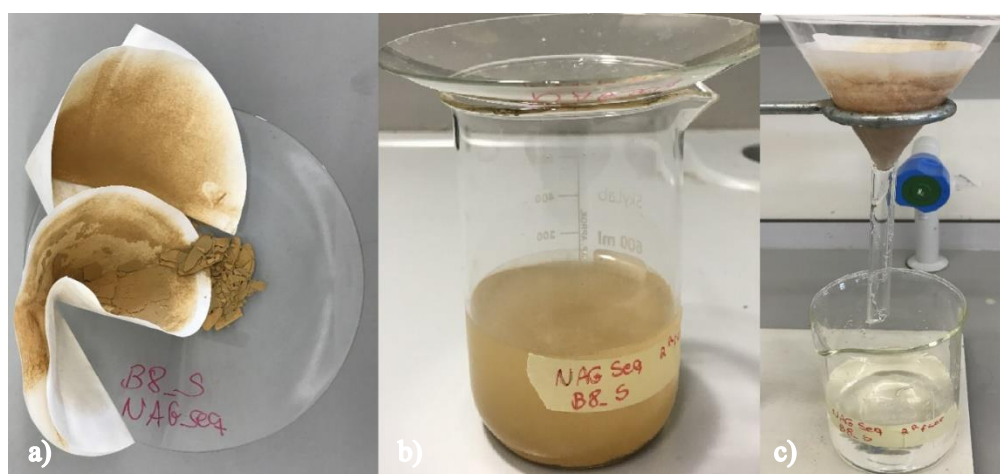
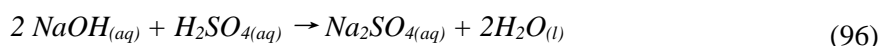


Figura 58. a) Resíduo filtragem 1ª fase NAG, b) 2ª Fase de oxidação e c) Filtragem para 2ª titulação.

O ensaio NAG sequencial é utilizado na verificação da capacidade geoquímica de resíduos mineiros e aplicável para os rejeitados de Cabeço do Pião, com altas concentrações de sulfuretos. Os testes possibilitam mensurar não só a acidez pela presença de ácido livre, ferro ou alumínio solúveis, ao atingir o pH 4,5. Mas também verificar a presença de iões metálicos que precipitam entre pH 4,5 e 7. Neste intervalo, é mais viável que ocorra a completa neutralização da solução formada (Smart et al., 2002). A reação entre o hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, que ocorre durante a geração de ácido é:



De acordo com a reação da Equação 96, todo o NaOH titulado é convertido ao equivalente de H_2SO_4 possibilitando o cálculo do NAG, pela quantidade de ácido que uma tonelada de amostra testada pode produzir ($\text{kg H}_2\text{SO}_4/t_{\text{amostra}}$):

$$\text{NAG} = 49 * V * M/W \quad (97)$$

onde, V é o volume titulado de NaOH (mL), M representa a molaridade da solução de NaOH (mol.L^{-1}), W é o peso da amostra (g). A constante 49 como explicado pela Equação 94, refere-se a conversão dos moles de NaOH em massa (kg) ao equivalente de massa de H_2SO_4 por tonelada.

A classificação da amostra em relação ao seu potencial gerador de ácido, pela Equação 97, é:

- ✓ NAG entre 0 e 2: material não gerador de ácido;
- ✓ NAG entre 2 e 50: material moderadamente gerador de ácido;
- ✓ NAG superior a 50: material com elevado potencial de geração de ácido.

4.3.6 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO NATURAL

Ensaio de lixiviação natural são utilizados para prever o comportamento de diversos fatores físicos, químicos e biológicos, que atuam em um processo de lixiviação de resíduos mineiros geradora de DAM. Como ensaio cinético, o ensaio de lixiviação natural visa simular as condições ambientais naturais provenientes das intempéries como chuva, irradiação solar, presença de oxigénio e bactérias. O processo consiste na geração de DAM pela rápida oxidação dos sulfuretos presentes nos rejeitados (Júnior et al., 2019).

O ensaio laboratorial de lixiviação natural deu-se com uma representativa quantidade de amostra de rejeitados adicionada a um líquido lixivante, no caso água destilada, a mistura formada foi submetida à agitação mecânica de pás giratórias com controlo de velocidade (Figura 59).

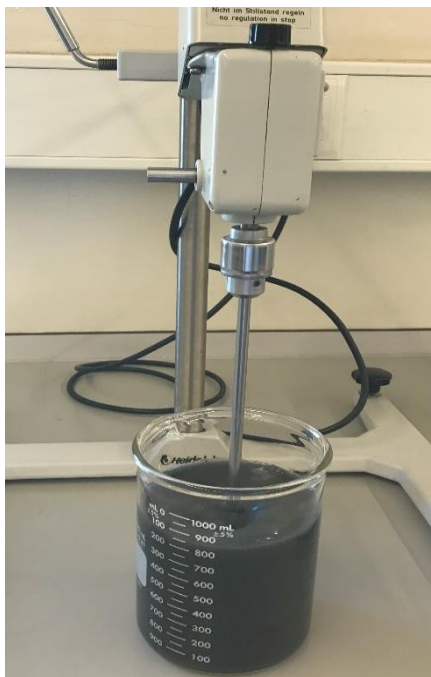


Figura 59. Agitação da solução para lixiviação natural.

O processo de lixiviação natural foi simulado conforme a metodologia DIN 38414-S4, porém, com 48 horas de agitação. A partir de resultados de ensaios de lixiviação natural com 24 horas de agitação (Dinis et al., 2020)(Dinis et al., 2019), efetuados no âmbito do projeto REMinE, verificaram-se não serem representativos as condições de lixiviação natural, devido ao curto intervalo de tempo. A execução do ensaio de lixiviação mais longo (48 horas de agitação) teve como objetivo garantir que a variável tempo de agitação proporcionasse uma melhor simulação do processo natural nos rejeitados.

Os períodos de agitação e repousos, assim como os horários em que houve medições de parâmetros, são explicados na linha do tempo da Figura 60:

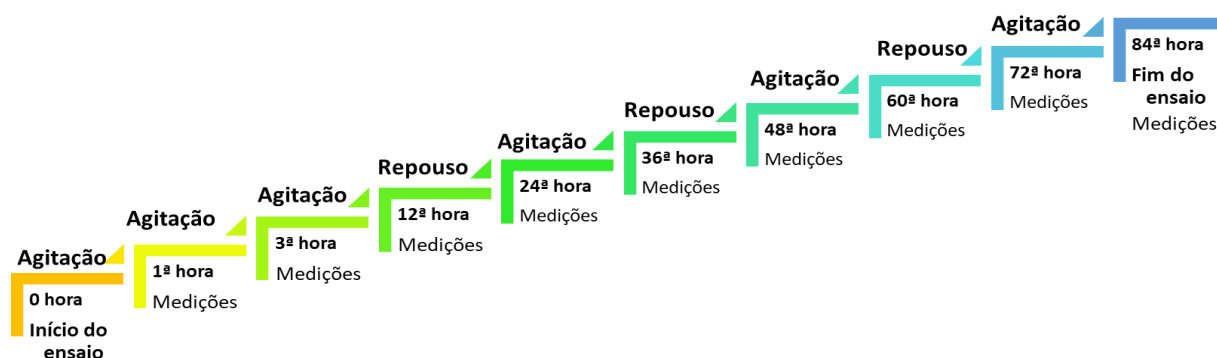


Figura 60. Linha do tempo do ensaio de lixiviação natural com 48 horas de agitação.

O ensaio durou 4 dias, perfazendo 48 horas de agitação e 36 horas de repouso. Os parâmetros medidos durante a lixiviação natural foram:

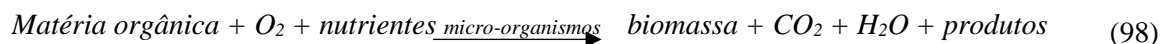
- ✓ Condutividade elétrica (E_c);
- ✓ Tota de sólidos dissolvidos (TDS);
- ✓ pH;
- ✓ Salinidade;
- ✓ Oxigénio dissolvido;
- ✓ Potencial de oxidação/redução (ORP).

Ao final do ensaio a solução foi filtrada, o resíduo sólido foi enviado para análise química, parte do licor obtido (fase líquida filtrada) foi submetida ao ensaio de determinação da carência bioquímica em oxigénio (CBO).

4.3.7 DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA BIOQUÍMICA EM OXIGÉNIO (CBO)

O teste carência de bioquímica em oxigénio (CBO) a partir de amostras retiradas do produto lixiviado (licor) do ensaio de lixiviação natural, teve como finalidade verificar a presença de matéria orgânica neste material. Pois, o material depositado na superfície de BRCP pode conter matéria orgânica, que possivelmente está sendo transportada pela água da chuva até o rio Zêrere.

A matéria orgânica em contato com a água sofre uma reação de oxidação, consumindo oxigénio presente no rio, diminuindo a qualidade deste serviço de ecossistema. Uma elevada carência em oxigénio pode ocasionar total aproveitamento do oxigénio disponível no rio, transformando-o em um curso anaeróbio. A CBO refere-se à quantidade de oxigénio requerida pelos organismos vivos na consolidação da matéria orgânica em um meio líquido, como na reação a seguir (Fiúza, 2014):



O método consistiu em colocar o licor (produto lixiviado) em garrafas com agitação, numa incubadora à temperatura constante de 20 °C. As garrafas foram acopladas a um sensor de respirometria *Oxitop* (Figura 61), possibilitando realizar medições diárias das concentrações em oxigénio dissolvido ao longo de 5 dias.



Figura 61. Garrafas de agitação com sensor *Oxitop* para ensaio CBO.

A CBO (mg.L^{-1}) é calculado conforme a Equação 99:

$$CBO = OD_f * F \quad (99)$$

sendo OD_f a concentração em oxigénio dissolvido (mg.L^{-1}) ao final do 5º dia e F um fator de conversão dado de acordo com o valor de CBO expectável (Tabela 12) (Fiúza, 2014):

Tabela 12. Correlação entre o volume da amostra, valor de CBO espectável e fator de conversão

Volume de amostra na garrafa (ml)	Intervalo de medição de CBO (mg.L^{-1})	F
432	0 – 40	1
365	0 – 80	2
250	0 – 200	5
164	0 – 400	10
97	0 – 800	20
43,5	0 – 200	50

5 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL

O levantamento de quantificadores ambientais, associados ao caso de estudo, será utilizado como componente da análise de viabilidade do reprocessamento de rejeitados. Em conjunto com o Capítulo 3, este capítulo tem como objetivo cumprir as seguintes atividades:

- ✓ Caracterização físico-química dos rejeitados;
- ✓ Definição da distribuição espacial dos metais na barragem Cabeço do Pião;
- ✓ Verificação do potencial de geração de ácido dos rejeitados;
- ✓ Proposição de plano de encerramento da barragem.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A composição química das amostras de rejeitados por *Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva* (XRF) exibiu resultados satisfatórios ao detectar metais pesados (Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sn, W, K, Ti, Bi, Se, Rb, Zr, Cd e Hg) em quase todas as amostras. As estatísticas descritivas dos resultados obtidos foram conduzidas usando a função Análise de Dados do *software* EXCEL®. Os teores dos metais que apresentaram média maior ou igual a 0,01 em conjunto com os respectivos descritores estatísticos são apresentados na Tabela 13 e na e Tabela 14.

Tabela 13. Estatística descritiva dos elementos químicos das amostras superficiais dos rejeitados (n=33)

Elemento	Teor Médio (%)	Mínimo	Máximo	Erro Padrão	Mediana	Desvio Padrão	Variância da Amostra
Mn	0,01	0,00	0,09	0,00	0,01	0,02	0,00
Fe	19,82	9,41	27,44	0,78	21,22	4,46	19,88
Cu	0,36	0,03	1,16	0,05	0,28	0,31	0,09
Zn	0,57	0,03	1,49	0,09	0,60	0,52	0,27
As	12,82	7,35	22,37	0,69	12,64	3,95	15,57
Sn	0,07	0,03	0,12	0,00	0,06	0,02	0,00
W	0,13	0,03	0,41	0,02	0,07	0,12	0,01
Hg	0,04	0,02	0,07	0,00	0,03	0,02	0,00

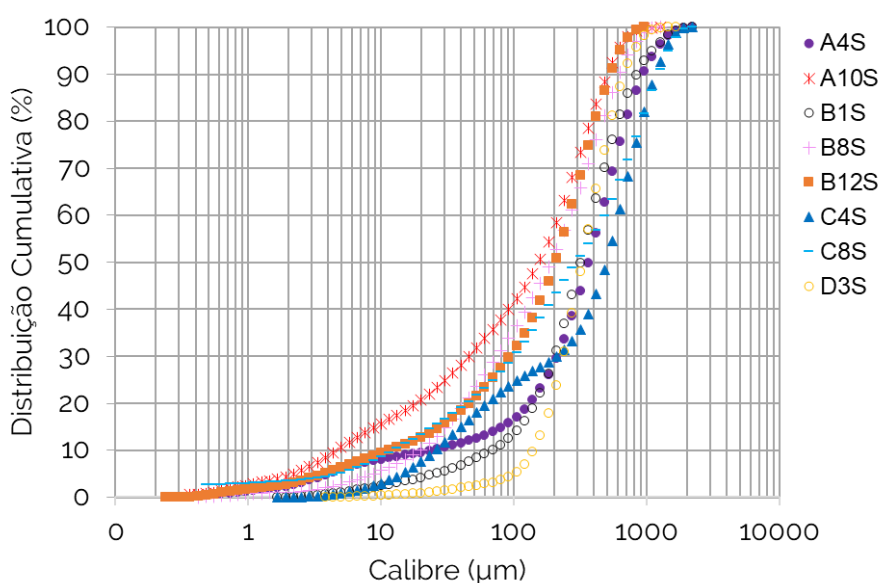
Tabela 14. Estatística descritiva dos elementos químicos das amostras profundas dos rejeitados (n=33)

Elemento	Teor Médio (%)	Mínimo	Máximo	Erro Padrão	Mediana	Desvio Padrão	Variância da Amostra
Mn	0,14	0,00	0,27	0,01	0,14	0,08	0,01
Fe	27,95	24,29	31,28	0,30	27,98	1,72	2,94
Cu	0,59	0,20	0,89	0,03	0,55	0,17	0,03
Zn	1,44	0,87	2,78	0,07	1,43	0,39	0,15
As	15,78	10,19	22,29	0,53	15,29	3,06	9,39
Sn	0,09	0,06	0,12	0,00	0,09	0,01	0,00
W	0,37	0,06	0,57	0,02	0,38	0,12	0,02
Hg	0,05	0,03	0,07	0,00	0,05	0,01	0,00

A análise dos teores (amostras superficiais e amostras profundas) dos elementos químicos indica que os rejeitados de Cabeço do Pião têm potencial económico tungsténio, zinco e cobre, que justificam a investidura do projeto. Os teores médios mais elevados são encontrados naquelas amostras recolhidas a maior profundidade. O que talvez, possa ser explicado pelas fases distintas de deposição na barragem, relacionadas ao processamento de um minério mais rico, em seguida de um minério mais pobre quando os rejeitados foram depositados à superfície. Por outro lado, essa distinção de distribuição de teores pode ser fundamentada pelo carreamento dos metais, da superfície para uma maior profundidade, devido às alterações intempéricas frequentes.

Os elevados teores de arsénio certificam, que a barragem representa uma ameaça ambiental com danos geoquímicos previsíveis. Com a identificação de metais tóxicos (As, Hg, Cu e Sn) na composição química dos rejeitados, pelo levantamento das condições ambientais de degradação da barragem e dos ecossistemas afetados pela sua presença, pode-se prever que o material ali depositado tem impactado negativamente o ambiente. O que poderá ser confirmado pela análise dos resultados do estudo de previsão de geração de ácido mais a seguir.

O resultado da análise granulométrica das 16 amostras de Cabeço do Pião está apresentado nas Figuras 62 e 63.


Figura 62. Distribuição granulométrica das amostras superficiais dos rejeitados de Cabeço do Pião (n=8).

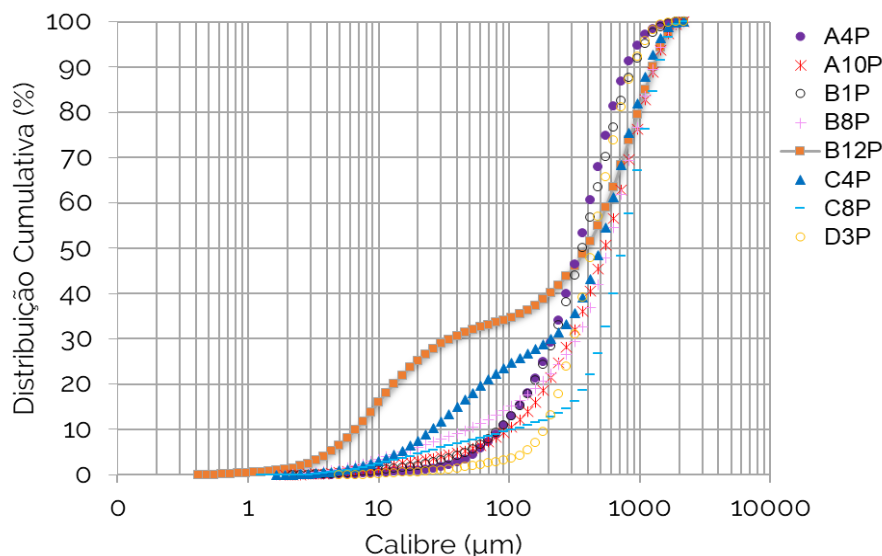


Figura 63. Distribuição granulométrica das amostras profundas dos rejeitados de Cabeço do Pião (n=8).

Pela análise do tamanho das partículas, conclui-se que uma quantidade substancial de partículas tem tamanho menor que 750 μm para as amostras superficiais e menor que 1000 μm para amostras profundas. Com exceção de apenas uma curva, as amostras superficiais apresentaram menor tamanho que as amostras profundas equivalentes.

Para ambos os tipos de amostras a distribuição do calibre das partículas de rejeitados mostrou-se não muito uniforme, no geral, pode-se dizer que os rejeitados são compostos por areais, silte e argilas (Dinis et al., 2020).

O parâmetro granulométrico D_{90} , que representa 90 % das partículas com calibre igual ou inferior ao D_{90} , é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15. D_{90} para 16 amostras de rejeitados de Cabeço do Pião

Amostra	D_{90} (μm)
A4P	797,26
A4S	935,05
A10P	1298,14
A10S	502,81
B1P	896,80
B1S	837,77
B8P	1274,32
B8S	621,15
B12P	1256,39
B12S	527,97
C4P	1238,32
C4S	1162,29
C8P	1399,52
C8S	1214,78
D3P	1298,27
D3S	677,05

Pela Tabela 15 verifica-se que há uma diferença entre a maioria dos parâmetros das amostras profundas e das amostras superficiais. Para um passante cumulativo de 90% o diâmetro médio foi igual a 1151 μm para amostras profundas, enquanto para amostras superficiais, o D_{90} médio foi de 752 μm . Uma justificativa para a diferença de tamanho entre as partículas superficiais e profundas pode ser devido à diferentes fases de processamento e deposição dos rejeitados na barragem. Ou ainda, provavelmente, que as partículas de granulometria mais grosseira foram carreadas e depositadas a uma maior profundidade pelos processos de lixiviação e infiltração. Já as partículas de granulometria mais fina por estarem expostas à superfície contribuem ainda mais para o processo de oxidação e ações intempéricas, devido a maior área superficial de reação disponível.

As características físicas relacionadas com a composição química, mineralógica e granulométrica são fundamentais para compreensão do comportamento de oxidação dos rejeitados e geração de DAM. Pois, a geração DAM está relacionada com a área superficial das partículas que, por sua vez, depende do seu tamanho (Erguler & Kalyoncu Erguler, 2015).

5.2 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS

A Geoestatística é uma metodologia eficiente e, frequentemente, utilizada na avaliação da qualidade ambiental de áreas envolvidas à mineração. O estudo quantitativo e qualitativo permitem verificar a variabilidade espacial de teores desses contaminantes presentes em um local abandonado.

A Geoestatística surgiu como ciência necessária à avaliação da incerteza associada aos fenômenos espaciais. Matheron (1971), Krige (1951), Journel e Huijbregts (1978), David (1977), Deutsch (2002), propulsores da teoria Geoestatística, desenvolveram pesquisas no âmbito acadêmico com o objetivo de encontrar soluções para problemas relacionados à avaliação de reservas minerais. Ao longo dos anos os modelos geoestatísticos evoluíram e passaram a ser relevantes em outras etapas do projeto mineiro e em outras áreas do conhecimento.

A distribuição de metais pesados no ambiente é um fenômeno estrutural, natural ou antrópico, que se apresenta de forma não aleatória, mas, há sempre um grau de incerteza em relação à estimativa da representação espacial. As informações disponíveis são pouco íntegras, não sendo possível prever a continuidade espacial dos teores destes elementos apenas com conhecimentos físicos sobre o meio. A caracterização da continuidade espacial é conduzida por uma série de modelos Geoestatísticos que têm como objetivo estimar e inferir variáveis no espaço não amostrado, a partir de amostras disponíveis (Soares, 2006).

5.2.1 ANÁLISE GEOESTATÍSTICA

O processo de inferência espacial iniciou-se com a amostragem de 33 pontos, distribuídos em uma malha regular retangular (Figura 46). Com a análise estatística descritiva dos dados da análise química (Tabela 13 e 14), tem-se uma ideia inicial a cerca do seu arranjo/estrutura espacial.

A análise geoestatística utilizada no presente trabalho deu-se segundo a abordagem metodológica do Paradigma Geoestatístico, apresentado na Figura 64:

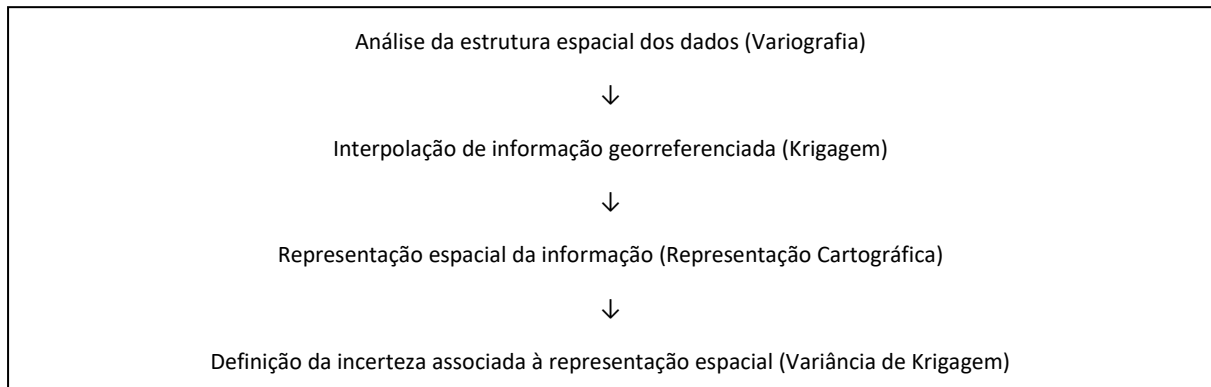


Figura 64. Diagrama do Paradigma Geoestatístico.

Os teores dos elementos químicos foram processados pela metodologia apresentada na Figura 64, com o objetivo de estimar, prever e mapear sua distribuição espacial na barragem Cabeço do Pião. A partir da ideia inicial da estrutura espacial foi possível planejar os modelos variográficos a serem interpolados (Soares, 2006). A modelagem de variogramas experimentais apresenta vantagens inequívocas em relação a outros modelos de interpolação, que não contemplam a estrutura espacial.

A Teoria da Variável Regionalizada considera, que o valor de uma variável em um dado ponto no espaço está relacionado com sua localização e os valores de dois pontos amostrais. Pelo que os modelos de variogramas experimentais obtidos são ajustados a modelos teóricos, os quais determinam o valor da correlação espacial em todo o espaço amostrado (Yamamoto e Landim, 2015).

Neste trabalho, os variogramas experimentais foram criados através da análise da estrutura dos dados espaciais, de forma a caracterizar o grau de dependência espacial entre as amostras. Consideraram-se o teor de um metal uma variável aleatória como $Z(x_i)$ e o conjunto de valores $\{Z(x_i), i=1, n\}$ como função aleatória fornecida pela amostragem. No entanto, com uma única realização é impossível determinar as estatísticas no ponto x_i (Soares, 2006).

Portanto, é necessário definir a função variograma, a qual representa a semi-variância $\gamma(h)$ do incremento $[Z(x+h) - Z(x)]$. O variograma mede a continuidade espacial de $Z(x)$, para vários valores de distância espacial h , através da Equação 100:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E \{ [Z(x+h) - Z(x)]^2 \} \quad (100)$$

onde $Z(x)$ é o valor da variável (teor químico) da amostra na localização x , $Z(x+h)$ é outro valor de uma amostra separada pela distância h de x . A procura de pares de pontos utilizou diferentes distâncias de alcance, que foram correlacionados espacialmente de acordo com sua localização. O modelo que melhor se ajustou aos dados do variograma experimental foi o modelo esférico de variograma, baseando-se na validação cruzada. Este modelo tem um comportamento linear próximo à origem e é descrito pela Equação 101:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C \left[1,5 \frac{h}{a} - 0,5 \frac{h^3}{a^3} \right] & h \leq a \\ C & h > a \end{cases} \quad (101)$$

onde C é o patamar, e a é o alcance (distância segundo a qual $\gamma(h)$ é igual a variância dos dados).

A segunda etapa do Paradigma Geoestatístico constitui o processo de interpolação geoestatística, que considera as estimativas estatísticas das variáveis distribuídas no espaço como independentes entre si, não dependendo da sua localização geográfica. A modelagem da distribuição de teores dos metais pesados foi feita por krigagem pela interpolação da malha regular georreferenciada. O que permitiu a inferência espacial de teores em locais não observados e a quantificação da incerteza associada ao estimador.

No desenvolvimento de modelos geoestatísticos utiliza-se de algum *software*, geralmente o SURFER, GS+ ou SGeMS, entretanto, alguns apresentam limitações de uso. O que requer do usuário um pensamento crítico aliado à robustez e eficácia dos modelos teóricos tradicionais. Para este trabalho foi escolhido o *software* SURFER® 7.0 (Golden Software Inc., 1999), composto por um pacote de programas, que processam de forma rápida e fácil, mapas de contorno, *grids* e superfícies em 2D e 3D. O SURFER é utilizado na modelagem variográfica e tem uma variedade de métodos de interpolação, escolhidos adequadamente, de acordo com as necessidades do objeto de estudo.

Todas as informações obtidas na krigagem foram georreferenciadas pelas coordenadas geográficas também no SURFER. Ou seja, a informação espacial foi representada graficamente, sendo possível estudar a variabilidade espacial de cada elemento analisado na superfície da barragem Cabeço do Pião. A seguir, apresentam-se os variogramas obtidos pelos ajustes dos modelos teóricos, modelados manualmente, com base nos conhecimentos intrínsecos do investigador e experiência adquirida na utilização do *software*. A fim de cumprir o objetivo do trabalho foram escolhidos para o estudo os elementos W, Zn e Cu, com maior interesse económico, e o elemento As, que possui elevado potencial de oxidação. Nomeadamente, para o tungsténio escolheram-se as amostras profundas ($n = 33$) e para o zinco, cobre e arsénio as amostras superficiais ($n = 33$), devido aos valores de teores encontrados para tais metais.

As Figuras 65 a) e 65 b) apresentam os variogramas experimentais ajustados ao modelo de variograma esférico para os elementos W e Zn, respectivamente. Os parâmetros de validação do modelo são exibidos na Tabela 16.

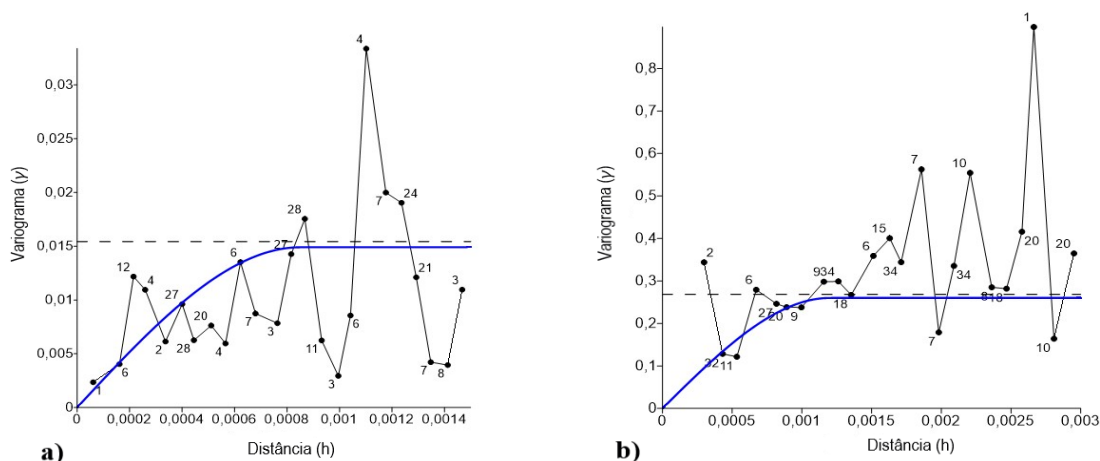


Figura 65. Curva de variograma experimental ajustado a modelo esférico: a) amostras de tungstênio e b) amostras de zinco.

Tabela 16. Parâmetros resultantes do ajuste do modelo de variograma esférico para os elementos de tungstênio e zinco

Metal	C_0	C_1	Alcance ° (m)	Direção de Anisotropia	Tolerância	Razão de Anisotropia
Tungstênio	0	0,014	0,00085 (87 m)	-	90°	1,0
Zinco	0	0,26	0,0012 (123 m)	150°	30°	1,3

Observam-se pela Figura 65 e Tabela 16 que o efeito pepita (C_0) é nulo nos dois variogramas experimentais, o que permite assumir a existência de uma forte variabilidade espacial da distribuição dos teores de W e Zn nos rejeitados. Com o efeito pepita nulo, os valores de escala C_1 são equivalentes aos patamares, em ambos os variogramas, pois o patamar de um variograma é dado por $C_1 + C_0$.

Os intervalos de valores de alcances encontrados foram pequenos, sugerindo que a inferência geoestatística é válida apenas para pequenas distâncias. A análise variograma em diferentes direções mostrou a existência de uma anisotropia geométrica para o Zn e a ausência de anisotropia (comportamento isotrópico) para o W.

O mapa de contorno da distribuição espacial para o tungstênio a nível de amostras profundas encontra-se na Figura 66.

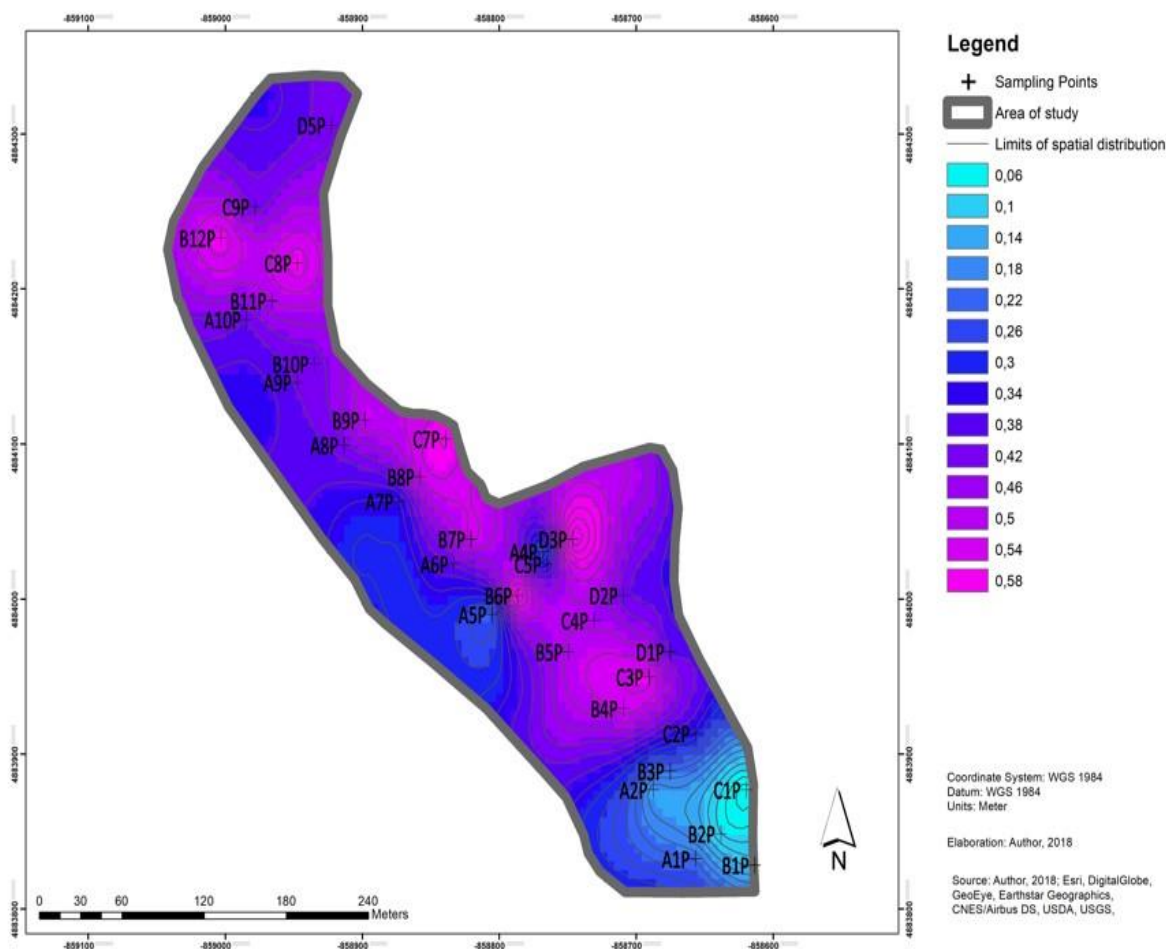


Figura 66. Mapa de contorno para o tungstênio (amostras profundas) em Cabeço do Pião (Figueiredo et al., 2018).

Como exibido na Figura 66, a distribuição espacial do tungstênio mostra quatro regiões localizadas com teores elevados: 1) pontos B4P, B5P, C3P e C4P, definem uma região com teor máximo de 0,49%, 2) B6P (0,54%) e D3P (0,57%) pontos com teores mais altos, localizados na mesma direção, 3) B7P, B8P, B9P e C7P formam outra região com teor máximo de 0,50% e 4) na parte norte da barragem é possível reconhecer uma zona rica em W definida pelos pontos B11P, B12P, C8P e C9P.

O mapa de contorno da distribuição espacial para o zinco a nível de amostras superficiais encontra-se na Figura 67.

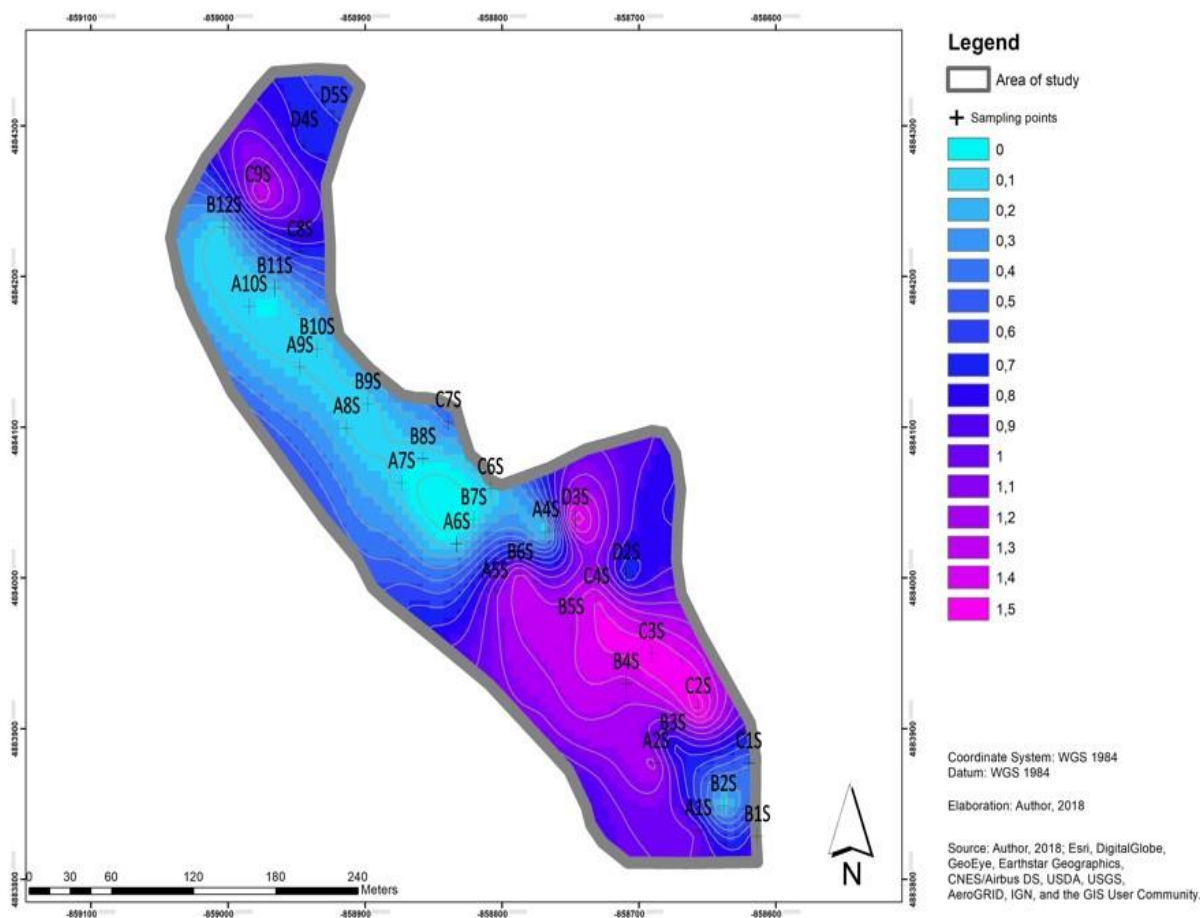


Figura 67. Mapa de contorno para o zinco (amostras superficiais) em Cabeço do Pião (Figueiredo et al., 2018).

Com base no mapa de contorno do teor de zinco (Figura 67), duas regiões com teores elevados podem ser destacadas: 1) uma grande zona na região sudeste da barragem, delimitada pelos pontos: A5S, B4S, B5S, C2S, C3S, C4S e D3S, com 1,84% de teor máximo, 2) ao norte da barragem, tem-se um outro zonamento com o ponto C9S com 1,45% de teor de zinco. Portanto, os teores de zinco apresentaram uma forte variabilidade espacial, concentrados apenas nestas duas regiões.

As Figuras 68 a) e 68 b) apresentam os variogramas experimentais ajustados ao modelo de variograma esférico para os elementos Cu e As, respectivamente. Os parâmetros de validação do modelo são exibidos na Tabela 17.

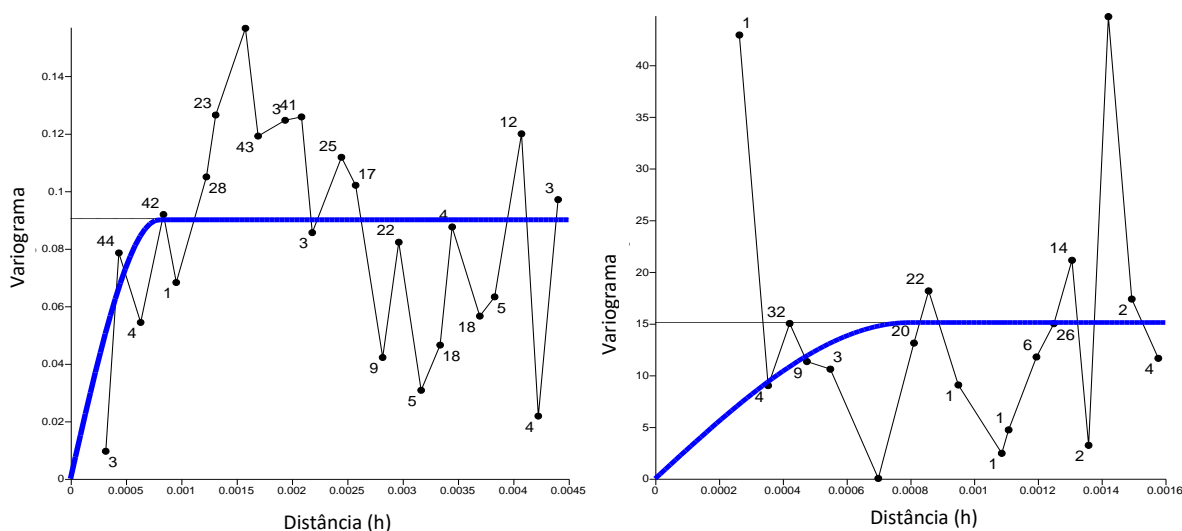


Figura 68. Curva de variograma experimental ajustado a modelo esférico: a) amostras de cobre e b) amostras de arsênio.

Tabela 17. Parâmetros resultantes do ajuste do modelo de variograma esférico para os elementos de cobre e arsênio

Metal	C_0	C_1	Alcance ° (m)	Direção de Anisotropia	Tolerância	Razão de Anisotropia
Cobre	0	0,09	0,0008 (80 m)	120°	30°	1,3
Arsênio	0	15,1	0,0012 (120 m)	120°	30°	1,3

Análogo aos resultados anteriores, pela Figura 68 e Tabela 17, o efeito pepita (C_0) é nulo nos variogramas experimentais para o cobre e arsênio, confirmando a forte variabilidade espacial da distribuição dos elementos nos rejeitados. A análise de variograma em diferentes direções mostrou a existência de uma anisotropia geométrica para o cobre e arsênio, tais elementos encontram-se distribuídos em toda a superfície da barragem. As Figuras com os mapas de contorno da distribuição espacial dos teores permitem identificar esta variabilidade (Figura 69 e Figura 70).

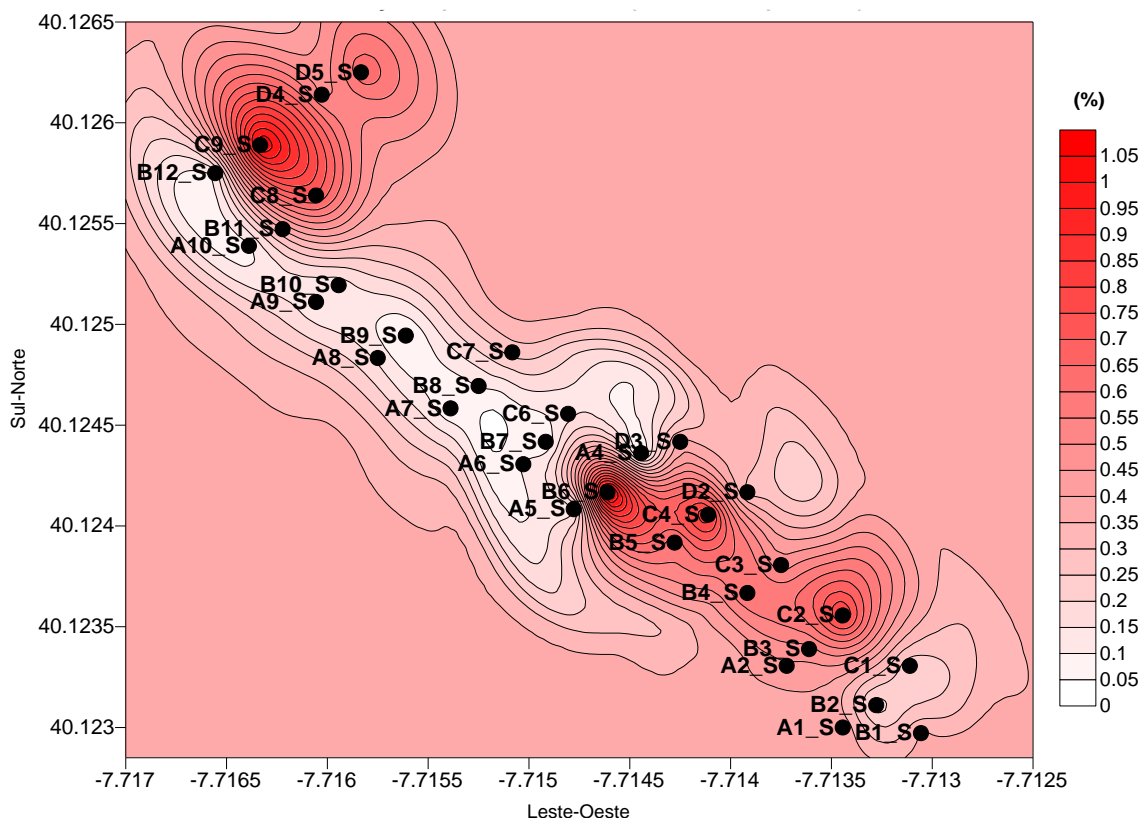


Figura 69. Mapa de contorno para o cobre (amostras superficiais) em Cabeço do Pião.

A Figura 69 representa a distribuição espacial dos teores de cobre na barragem Cabeço do Pião, pelos valores encontrados através da interpolação de Krigagem, ressalta-se que os rejeitados presentes nesta barragem também apresentam interesse económico para este metal. Na Figura 69 foram identificadas duas áreas com teores elevados: 1) pontos C9S, D4S e D5S definem uma região com teor máximo de 1,16 % e 2) B6S, C4S, C3S e C2S com teor máximo próximo de 1,05 %, onde parece existir uma continuidade de valores elevados dos teores de cobre. Nas direções perpendiculares à direção de maior continuidade foi identificada, pelo variograma, uma atenuação dos valores dos teores deste metal.

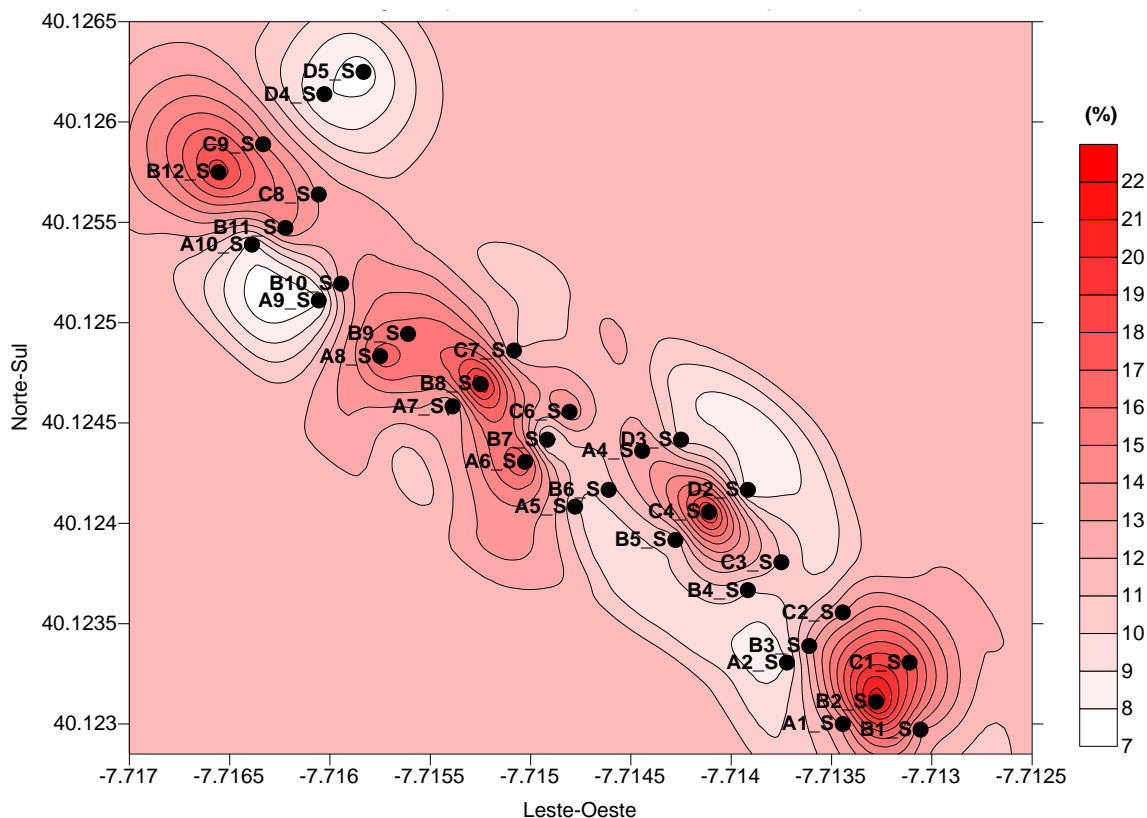


Figura 70. Mapa de contorno para o arsênio (amostras superficiais) em Cabeço do Pião.

A Figura 70 apresenta o mapa de contorno da distribuição espacial do As, mediante uma forte variabilidade dos teores, pela análise desta Figura, verificou-se a existência de quatro áreas de teores elevados de arsênio: 1) pontos B1S, B2S e C1S com teor máximo de 22,37 %, 2) no ponto C4S é possível identificar teor de As igual a 19,97 %, no entanto, há uma forte variabilidade nesta região com atenuação do teor próximo ao ponto amostrado, 3) pontos A6S, B8S e A8S e 4) pontos C8S, C9S e B12S onde existe uma continuidade de valores dos teores de arsênio, com máximo próximo a 18,84 %.

A variabilidade espacial encontrada para o elemento arsênio ao longo da superfície de BRCP reflete a real situação deste material no meio ambiente. O resultado da investigação do potencial de geração de ácido poderá confirmar, que devido a presença de arsênio e outros metais pesados, os rejeitados encontram-se fortemente alterados em consequência de anos de exposição ao intemperismo e lixiviação.

Talvez, a análise das amostras entre os dois níveis de amostras, S e P, através da cokrigagem possa revelar valores da correlação espacial entre essas duas variáveis. A cokrigagem como análise multivariada da krigagem obtém um vetor de valores em cada local amostrado (Yamamoto e Landim, 2015). O que confirmaria a correlação existente entre os teores das amostras superficiais e os teores das amostras profundas.

Para este trabalho foi considerada a análise em componentes principais, como método estatístico para verificar a associação de dados geoquímicos, assunto tratado a seguir.

5.2.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA DE DADOS GEOQUÍMICOS

A análise estatística multivariada de dados geoquímicos permite considerar, simultaneamente, a variabilidade das propriedades medidas. Os métodos multivariados são promissores nas investigações

geoquímicas, pois permitem a manipulação de dados, condicionando-os em gráficos de duas ou três dimensões de forma simplificada (Davis, 1986). O processo de deposição de rejeitados se dá pela relação entre diversos fatores e, seu entendimento envolve um complexo conjunto de variáveis, impossíveis de estudá-las individualmente, pelo que é necessária uma análise global dessas variáveis.

Os principais métodos utilizados no tratamento de dados geoquímicos são análise por agrupamentos, análise em componentes principais e análise discriminante. Análise em componentes principais (ACP) é uma metodologia estatística exploratória de dados, que leva a representação dos dados através de combinações lineares das variáveis originais. A abordagem consiste em tomar n variáveis x_1, x_2, \dots, x_n , geralmente correlacionadas e, através das combinações das variáveis originais gerar n novas variáveis y_1, y_2, \dots, y_n . A correlação pode ser estabelecida pela Equação 102 (Groenewald et al., 2006):

$$corr(X) = \frac{X^T X}{n - 1} \quad (102)$$

onde X é a matriz original de dados, X^T é matriz transposta de dados e $corr(X)$ é a matriz de variâncias e covariâncias. Através da matriz de correlação das variáveis são obtidas pontuações a_i de uma componente principal, $y_n = a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{in}x_n$, com informações sobre a relação entre as observações. As componentes principais não devem ser correlacionadas entre si e a primeira componente principal y_n tem a maior variação possível (Ollakka et al., 2016).

Os autovalores (λ_i) e autovetores (a_i) da matriz de correlação são as variâncias e os coeficientes das componentes principais, respectivamente. Os autovalores são ordenados por ordem decrescente de magnitude conforme $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$, sendo λ no autovalor de y_n (Davis, 2002). Os autovetores, conhecidos como coeficientes, contém informações sobre como as variáveis se relacionam com outra, podem ser escritos como na Equação 103 (Ollakka et al., 2016):

$$corr(X)t_i = \lambda_i t_i \quad (103)$$

para qualquer par (a_i, t_i) , λ_n é a medida do valor da variância (informação) explicada por (a_i, t_i) . Portanto, a variância total é um conjunto de dados multivariados composto pela soma das variâncias de cada variável. As projeções das componentes principais das variáveis são derivadas dos dados originais X .

A análise multivariada de dados foi realizada pela ACP com o uso do *software* Andad 7.10 (Sousa, 2007). A ACP foi escolhida para identificar as possíveis associações de metais nos dois níveis de amostragem (superficial e profundo) visando encontrar possíveis associações minerais. Várias modelagens foram realizadas no Andad, usando a composição química disponível, subgrupos com um número diferente de variáveis (conjunto de quinze elementos químicos) e amostras (em um total de 46 amostras: A1, A2, A4, A5, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, B8, B12, C1, C2, C3, C4, C8, C7, C9, D2, D3, D5, sendo 23 superficiais e 23 amostras profundas). Esta seleção de amostras foi feita com base nos resultados da análise geoestatística dos mapas das Figuras 66 -70.

A Tabela 18 apresenta os teores dos 15 elementos estudados (teor médio maior que 0,01 %) para as 46 amostras selecionadas para a ACP.

Tabela 18. Estatística descritiva dos teores elementos químicos das amostras dos rejeitados (n=46, S e P)

Elemento	Teor Médio (%)	Mínimo	Máximo	Erro-padrão	Mediana	Desvio-padrão	Variância da amostra
K	0,48	0,12	0,89	0,03	0,46	0,20	0,04
Ti	0,14	0,02	0,24	0,01	0,15	0,05	0,00
Mn	0,09	0,01	0,29	0,01	0,05	0,08	0,01
Fe	23,40	16,29	28,51	0,39	23,70	2,64	6,97
Cu	0,45	0,03	1,21	0,04	0,43	0,25	0,06
Zn	0,97	0,03	1,91	0,07	1,04	0,48	0,23
As	13,55	7,13	26,78	0,59	13,11	3,98	15,82
Se	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00
Rb	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00
Zr	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Sn	0,07	0,04	0,15	0,00	0,07	0,02	0,00
W	0,17	0,03	0,42	0,02	0,11	0,13	0,02
Hg	0,04	0,02	0,10	0,00	0,03	0,01	0,00
Bi	0,02	0,00	0,06	0,00	0,02	0,01	0,00
Cd	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00

Primeiramente, executou-se uma análise mais ampla utilizando todas as amostras (n=46), com os teores médios de elementos químicos (15) encontrados. As escolhas dos planos fatoriais foram fundamentadas em dois critérios: maiores autovalores, acima de 1, para satisfazer o critério de Kaiser (Kaiser, 1958), seguido por aqueles com maiores explicações sobre a variância total da matriz de dados inicial. O resultado da ACP com os 15 elementos encontra-se resumido na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados da análise de componentes principais dos elementos químicos dos rejeitados (n = 46)

Elemento	CP1	CP2	CP3
K	0.67	0.26	0.31
Ti	0.72	0.38	0.19
Mn	0.72	0.17	0.36
Fe	-0.13	0.78	-0.09
Cu	0.21	0.20	-0.73
Zn	0.58	0.20	-0.71
As	-0.75	0.57	-0.11
Se	-0.84	0.01	-0.18
Rb	0.73	-0.04	0.17
Zr	0.47	0.43	-0.07
Sn	-0.13	0.89	0.07
W	0.39	0.64	0.31
Hg	-0.56	0.72	0.25
Bi	-0.66	0.44	-0.01
Cd	0.61	0.32	-0.58
Autovalor	5.19	3.47	1.89
Variância Total (%)	34.58	23.13	12.61
Variância Acumulada (%)	34.58	57.72	70.33

Conforme a Tabela 19, a análise do primeiro componente principal foi responsável por uma explicação de 34 % da variância total associada ao conjunto de dados químicos original. Toda ACP explica mais de 70 % da variância. Assim, a projeção dos dados originais (15 classes químicas) no plano fatorial foi definida pelos componentes principais, representada a seguir:

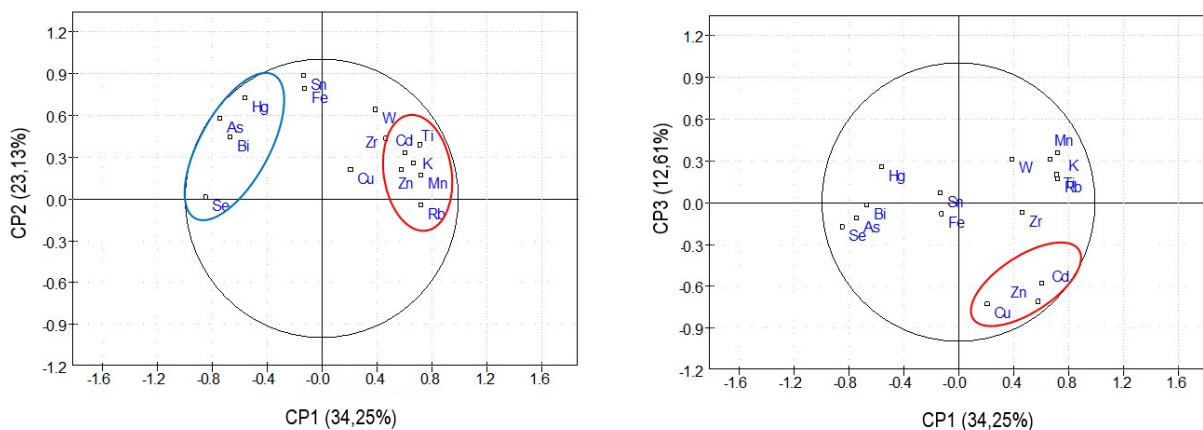


Figura 71. Projeção das variáveis nos planos fatoriais: a) CP1/CP2 e b) CP1/CP3.

Analisando a Figura 71 é possível afirmar que existe uma forte correlação negativa entre os elementos As, Hg, Bi e Se (grupo 1) em CP1, bem como uma forte correlação positiva entre os elementos Cd, Ti, K, Mn e Rb (grupo 2). Por outro lado, os fatores CP1/ CP3 revelam uma associação de Cu, Zn e Cd, provavelmente, relacionada à presença de calcopirite e esfalerite (Figura 71 b)). Estas correlações entre os elementos químicos eram favoráveis de serem encontradas pois estes presentes nos principais minerais provenientes da Mina da Panasqueira (Wheeler, 2016).

A segunda ACP realizada utilizou as 46 as amostras superficiais e amostras profundas para determinar a existência ou não de correlação entre os dois tipos de amostras, os resultados estão organizados na Tabela 20:

Tabela 20. Resultados da análise de componentes principais de amostras de rejeitados (n = 46)

Amostras	CP1	CP2
A1S	-0,32	0,11
A2S	0,21	-0,02
A4S	-1,07	-0,53
A5S	-0,06	-0,22
A10S	-0,16	-0,23
B1S	-0,37	-0,47
B2S	-1,57	-0,08
B3S	-0,57	-0,98
B4S	0,17	0,16
B5S	-0,52	-0,25
B6S	0,03	-0,65
B8S	-1,14	1,77
B12S	-0,73	0,33
C1S	-1,08	-0,28
C2S	-0,44	0,21
C3S	-0,22	0,33
C4S	-0,14	-0,39
C8S	-0,22	0,67
C7S	0,11	0,09
C9S	-0,05	0,67
D2S	0,03	-0,69
D3S	0,36	0,04
D5S	0,26	-0,09
A1P	-0,70	0,42
A2P	0,35	-0,05
A4P	0,05	0,12
A5P	0,76	-0,15
A1P	-0,06	-1,03
B1P	-0,68	-0,07
B2P	-0,44	-0,29
B3P	0,39	-0,31
B4P	0,49	0,30
B5P	0,45	0,46
B6P	-0,11	0,21
B8P	0,56	0,19
B12P	0,50	-0,61
C1P	0,03	-0,34
C2P	1,17	-0,26
C3P	0,60	0,55
C4P	0,34	0,59
C7P	0,46	0,11
C8P	0,85	0,55
C9P	0,86	-0,18
D2P	0,67	0,02
D3P	0,92	0,31

DSP	0,00	-0,02
Autovalor	5.19	3.47
Variância Total (%)	34.58	23.13
Variância Acumulada (%)	34.58	57.72

Pela Tabela 20, a análise de CP1 foi responsável por uma explicação de 34 % da variância total associada ao conjunto de amostras, toda ACP explica cerca de 58 % da variância. Na Figura 72 a projeção das amostras nos planos fatoriais CP1 e CP2, verificou-se uma distinção entre amostras superficiais e amostras profundas.

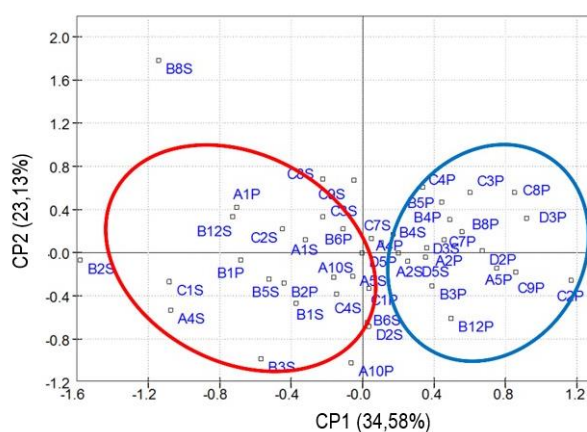


Figura 72. Projeção das amostras nos planos fatoriais PC1/PC2.

A diferença encontrada entre as amostras confirmou o que foi previsto com os resultados da análise físico-química. A última ACP executada considerou a divisão das amostras para cada um dos dois níveis de amostragem estudados (superficial e profundo). De modo que, o número de variáveis foi reduzido para 6 (Mn, Fe, Cu, Zn, As, W), selecionaram-se apenas os elementos interessantes para o projeto de remineração. A Tabela 21 apresenta os resultados com os coeficientes de correlação encontrados para cada elemento analisado em relação aos dois tipos de amostras.

Tabela 21. Resultados da análise de componentes principais de amostras e elementos químicos (n = 46)

Variável	Amostras Superficiais		Amostras Profundas	
	PC1	PC2	PC1	PC2
Mn	0,53	-0,18	-0,45	-0,86
Fe	0,84	-0,20	0,69	-0,59
Cu	-0,22	-0,90	0,77	0,18
Zn	-0,40	-0,76	0,66	-0,42
As	0,86	0,01	0,88	0,27
W	0,62	-0,41	0,10	-0,77
A1	0,29	-0,03	1,19	0,28
A2	-0,39	-0,26	0,06	0,11
A4	-0,08	0,88	0,90	0,50
A5	-0,39	0,38	-0,10	0,33
A10	0,31	0,48	-1,46	1,10
B1	-0,19	0,28	0,55	0,91
B2	0,53	0,67	0,53	0,81
B3	-0,71	0,63	-0,30	0,24
B4	-0,48	-0,35	0,21	-0,77
B5	-0,06	0,10	0,48	-0,53
B6	-1,22	0,03	0,43	-0,29
B8	1,91	0,10	-0,11	-0,32
B12	0,60	0,57	-1,23	0,03
C1	0,24	0,55	0,14	0,89
C2	0,09	-0,74	-1,05	-0,39
C3	0,12	-0,44	0,30	-0,85
C4	-0,23	-0,21	0,52	-0,38
C8	0,67	-0,53	0,22	0,54
C7	0,22	0,04	0,13	-0,52
C9	0,36	-1,18	-0,51	-0,25
D2	-0,93	0,24	-0,72	-0,41
D3	-0,38	-0,36	0,15	-0,77
D5	-0,30	-0,84	-0,34	-0,24
Autovalor	2,32	1,63	2,47	1,96
Variância Total (%)	38,74	27,22	41,25	41,25
Variância Acumulada (%)	238,74	65,96	32,64	73,89

A projeção das amostras superficiais e das variáveis (elementos) no plano de componentes principais PC1/PC2 (Figura 71 a)) revelou associação entre as amostras C2S, C3S, C8S, C9S e D5S e os metais de cobre e zinco. O que confirma os resultados obtidos pela geostatística, em relação às regiões de maiores teores do zinco (Figura 67).

Considerando a projeção de amostras profundas no plano de componentes principais PC1/PC2 (Figura 71 b)), identificou-se uma associação das amostras B4P, B5P, C3P, D3P e C8P ao tungsténio, também, correspondente às regiões de maiores teores no mapa geostatístico deste metal (Figura 66).

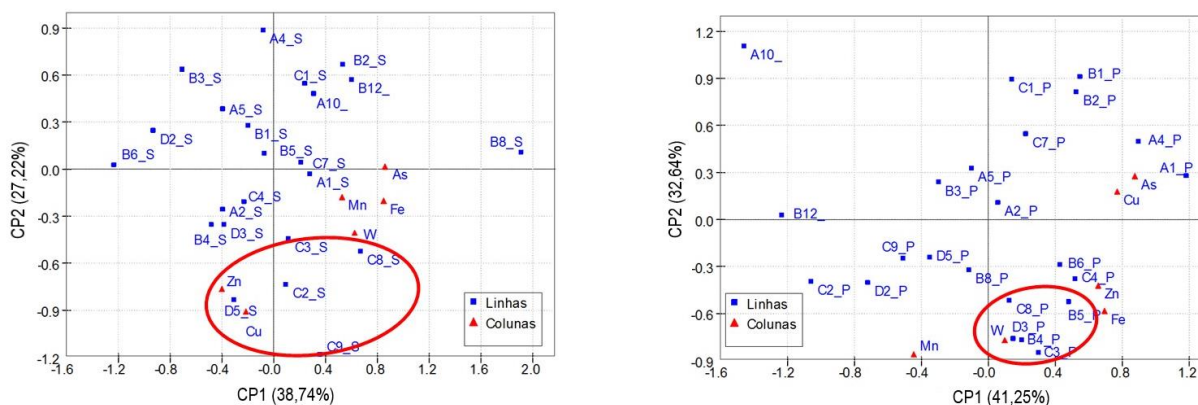


Figura 73. Projeção nos planos fatoriais PC1/PC2: a) amostras superficiais e variáveis e b) amostras profundas e variáveis.

A análise multivariada dos dados geoquímicos e o estudo geoestatístico mostraram ter potencial como abordagem para identificar regiões com alto conteúdo de metais em rejeitados depositados em barragens. A combinação de dados mineralógicos e químicos pode ser útil no planeamento de uma re-mineração seletiva de rejeitados, de acordo com o metal de interesse a ser processado. Além disso, a ACP pode ser considerada uma ferramenta eficiente no entendimento do comportamento dos rejeitados, pois expostos às condições climáticas adversas encontram-se bastante alterados, em conjunto com o conhecimento do minério original proveniente da Mina da Panasqueira é admissível inferir a presença de associações minerais neste material.

5.3 RESULTADOS DO ESTUDO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO

O estudo do potencial de geração de ácido pelos rejeitados de Cabeço do Pião adquire papel relevante na problemática ambiental, causada pela presença da barragem. A discussão dos resultados do estudo de potencial de geração de ácido, descrito na secção 4.3, apresenta-se a seguir.

A massa específica aparente das amostras, ou baridade não compactada, teve um valor médio de $1,27 \text{ g.cm}^{-3}$. Já a baridade compactada, referente ao estado de deposição compactado no qual se encontram os rejeitados, teve valor médio de $2,23 \text{ g.cm}^{-3}$.

O índice de vazios médio das amostras analisadas foi de 51,5 % e a massa volúmica média das partículas foi de $3,43 \text{ g.cm}^{-3}$.

5.3.1 PH

Os valores de pH das amostras analisadas são mostrados no gráfico da Figura 74.

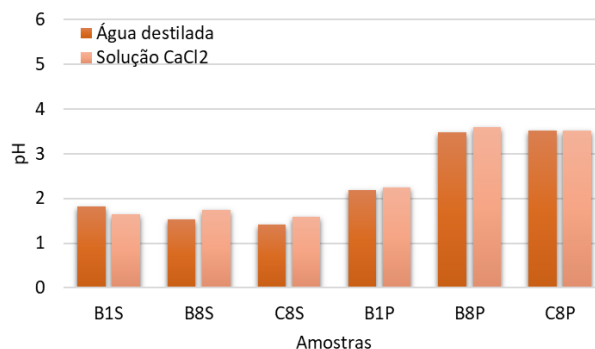


Figura 74. pH observado nas amostras de Cabeço do Pião.

O pH em água destilada das amostras superficiais teve média 1,59, e reflete a acidez elevada do material relacionada à oxidação de sulfuretos expostos às condições de intemperismo produzindo ácido sulfúrico.

O pH em água destilada para amostras profundas teve média igual a 3,05, entretanto, o pH da amostra B1P teve valor bem menor, comparado com as amostras B8P e C8P. Pode-se concluir que os rejeitados localizados à profundidade de 2,5 m, encontram-se alterados, provavelmente, pela escorrência de água em período de intensas chuvas, entretanto, menos ácido que as amostras superficiais.

Os valores de pH entre 1,4 - 3,6 revelou que os rejeitados encontram-se alterados, com pH ácido e, provavelmente, produzindo drenagem ácida até para outros compartimentos ambientais (Dinis et al., 2020).

Os resultados do pH em solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) apresentaram-se bastantes próximos para todas as amostras analisadas.

5.3.2 ENXOFRE TOTAL

Na Tabela 22 estão os valores encontrados para o teor total de enxofre das amostras analisadas.

Tabela 22. Enxofre total para amostras de Cabeço do Pião

Amostra	Enxofre Total (%)
B1S	9,9
B8S	2,5
C8S	10,1
B1P	10,4
B8P	7,4
C8P	7,5

O resultado do enxofre total refere-se à presença de pirite (FeS₂) mensurável para conversão do enxofre em ácido sulfúrico. Em relação às amostras estudadas, observou-se um comportamento anormal para amostra B8S, possivelmente, com menor teor de pirite.

5.3.3 POTENCIAL DE ACIDEZ MÁXIMA (MPA)

O potencial de acidez máxima (MPA) pelo método ABA tradicional foi determinado a partir dos valores de enxofre total. Na Tabela 23, reúnem-se os valores de S total e MPA para cada amostra analisada.

Tabela 23. Potencial de acidez máxima (MPA) e S total de amostras de Cabeço do Pião

Amostra	S Total [%]	MPA [kg H ₂ SO ₄ .t ⁻¹]
B1S	9,9	3,03
B8S	2,5	0,76
C8S	10,1	3,09
B1P	10,4	3,18
B8P	7,4	2,26
C8P	7,5	2,29

Conforme a Equação 91, os valores encontrados de MPA para as amostras analisadas revelaram que estas têm uma capacidade média de gerar 2,44 kg H₂SO₄ por tonelada de rejeitado. Com exceção da amostra B8S (MPA = 0,76 kg H₂SO₄.t⁻¹) que teve um menor potencial de acidez máxima, comparado as outras amostras, resultado esperado devido ao seu menor enxofre total. Na Figura 75 observa-se a relação entre e MPA e o enxofre total de cada amostra.

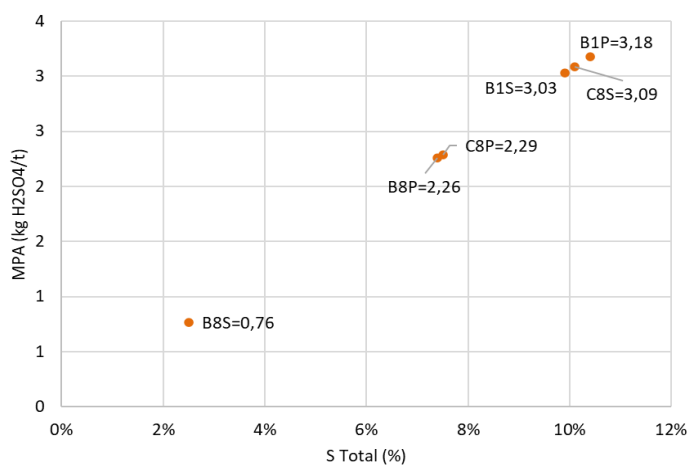


Figura 75. pH observado nas amostras de Cabeço do Pião.

5.3.4 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDO (ANC)

Os resultados da capacidade de neutralização de ácidos de cada amostra de rejeitados são exibidos nas Tabelas 24 e 245. Para o método Sobek modificado foram utilizadas as amostras B1S, B8S e C8S, pela falta de disponibilidade de tempo.

Tabela 24. Fizz Rating para os métodos Lawrence e Sobek modificado

Amostra	Lawrence	Sobek modificado
	Fizz Rating	Fizz Rating
B1S, B8S, C8S	Nenhuma reação	0
B1P, B8P, C8P	Nenhuma reação	-

Tabela 25. Valores de ANC encontrados pelos métodos de Lawrence e Sobek modificado

Método	Amostra					
	B1S	B8S	C8S	B1P	B8P	C8P
ANC Lawrence [kg H ₂ SO ₄ .t ⁻¹]	-52,17	-55,85	-50,95	-30,86	-48,98	-50,21
ANC Sobek modificado [kg H ₂ SO ₄ .t ⁻¹]	-31,85	-12,50	-11,03	-	-	-

Pela Tabela 25, verifica-se que pelo método tradicional de Lawrence as amostras apresentaram uma capacidade de neutralização ácida média de - 48,69 kg H₂SO₄ por tonelada de rejeitado. Pelo método Sobek modificado, as três amostras investigadas exibiram um ANC médio igual a -18,46 kg H₂SO₄.t⁻¹. Entretanto, a amostra B1S com ANC = - 31,85 kg H₂SO₄.t⁻¹ divergiu das outras duas (B8S e C8S), que tiveram valores médios de 11,8 kg H₂SO₄.t⁻¹.

A Figura 76 exibe uma comparação entre os valores de ANC encontrados para ambos os métodos executados com as amostras superficiais.

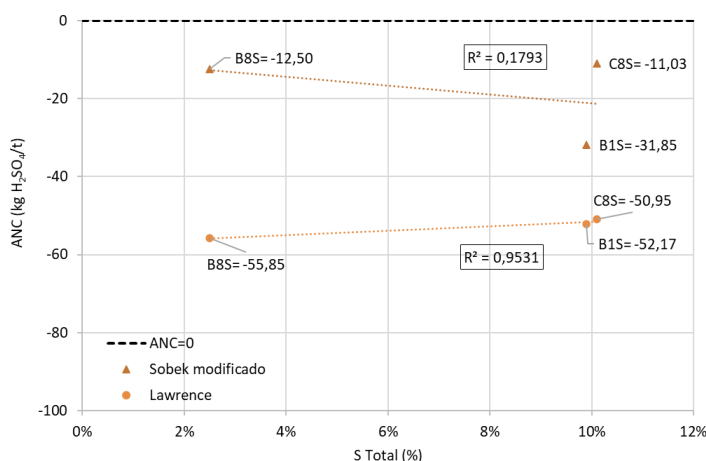


Figura 76. Resultados para ANC para as amostras superficiais de Cabeço do Pião

No gráfico da Figura 76 são evidenciadas as diferenças de valores obtidos de ANC conforme os métodos executados. A comparação foi feita em relação ao teor de enxofre total das amostras superficiais analisadas, onde o método de Lawrence apresentou valores mais elevados (em módulo). Pelo método Sobek modificado é incerto dizer que as amostras B8S e C8S são geradoras de ácido. Porém, pelo método de Lawrence as amostras (B1S, B8S e C8S) são classificadas como formadoras de ácido (ANC < - 20 kg H₂SO₄.t⁻¹).

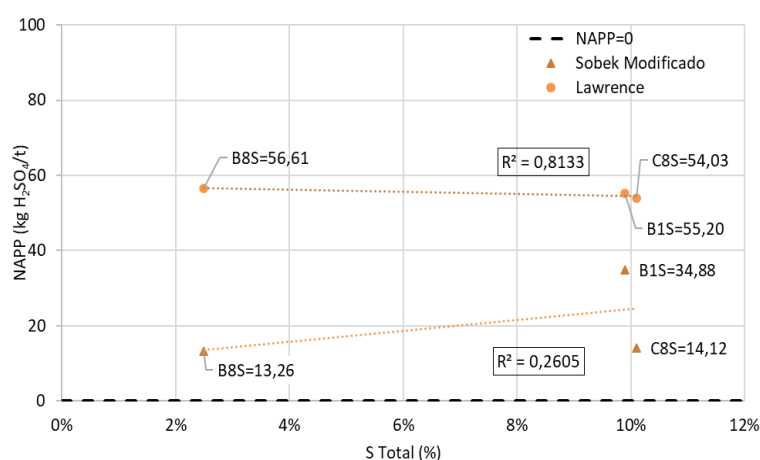
5.3.5 CÁLCULO DE POTENCIAL DE GERAÇÃO LÍQUIDA DE ÁCIDO (NAPP)

Com os valores encontrados para os dois métodos de determinação da capacidade de neutralização ácida (ANC Lawrence e ANC Sobek modificado) e pelo cálculo do potencial de acidez máxima (MPA), foi possível calcular o potencial de geração líquida de ácido (NAPP, Equação 95):

Tabela 26. Valores de NAPP pelos métodos de Lawrence e Sobek modificado

Método	Amostra					
	B1S	B8S	C8S	B1P	B8P	C8P
NAPP Lawrence [kg H ₂ SO ₄ .t ⁻¹]	55,20	56,61	54,03	34,04	51,24	52,50
NAPP Sobek modificado [kg H ₂ SO ₄ .t ⁻¹]	34,88	13,26	14,12	-	-	-

Na Figura 77 ressaltam-se as diferenças de valores obtidos para NAPP, com os dois métodos executados, em relação ao teor de enxofre total, para as amostras. Pelo que, o método de Lawrence, mais uma vez, apresenta valores mais elevados. Comparativamente às amostras entre si, este método apresenta valores mais uniformes ($R^2 = 81,33\%$).


Figura 77. Resultados de NAPP para as amostras superficiais de Cabeço do Pião.

Da análise da Figura 77, verificou-se que o método Sobek modificado ($R^2 = 26,05\%$) não é bem ajustado para as amostras em estudo, portanto, o método Lawrence é mais aplicável.

Para ambos os métodos as amostras superficiais analisadas apresentaram NAPP positivo, portanto, o potencial de grão de acidez excedeu a capacidade de neutralização de ácido.

5.3.6 TESTE DE POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO (NAG)

Em um primeiro momento, executou-se o ensaio NAG tradicional, com titulação até $\text{pH} = 4,5$, os resultados são apresentados na Tabela 27. Nesta, também são apresentados os valores de NAG pH referente ao pH inicial para determinação da concentração de NaOH a ser titulada. Para o $\text{pH} > 2$ a concentração da solução titulada foi de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e para $\text{pH} < 2$ a concentração da solução foi de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 27. Resultados de NAG para titulação até pH 4,5

Amostra	NAG pH	NAG [kg H ₂ SO ₄ .t ⁻¹]
B1S	2,12	58,21
B8S	1,98	91,14
C8S	2,10	61,94
B1P	2,22	44,10
B8P	2,23	54,88
C8P	2,244	52,14

Com os resultados dos primeiros ensaios de NAG (Tabela 27) foi possível prever, que as amostras de rejeitados são potencialmente formadoras de ácido (NAG > 50 kg H₂SO₄.t⁻¹). A média dos valores encontrados foi de 60,4 kg H₂SO₄.t⁻¹, com a amostra B8S apresentando maior valor (NAG = 91,14 kg H₂SO₄.t⁻¹). Visando confirmar os valores de NAG encontrados, procedeu-se com a execução do NAG Sequencial para garantir a completa oxidação dos sulfuretos. Para este ensaio, apenas foram utilizadas as amostras B1S, B8S, C8S, devido ao tempo para realização dos mesmos. Os respectivos resultados são apresentados a seguir:

Tabela 28. NAG Sequencial para amostras superficiais

Amostras		B1S	B8S	C8S
NAG pH		2,13	1,86	2,14
NAG value [kg H ₂ SO ₄ .t ⁻¹]	pH=4,5	46,65	99,96	43,50
	pH=7	66,25	35,65	56,64

Pelos valores da Tabela 28, certificou-se que a amostra B8S apresentou maior potencial gerador de ácido (NAG = 99,96 kg H₂SO₄.t⁻¹), na primeira fase do ensaio, e na segunda fase o menor valor (NAG = 35,65 kg H₂SO₄.t⁻¹). Como esta amostra apresenta baixo teor de enxofre e por isso menor MPA, provavelmente apresenta baixo conteúdo de pirite. Porém, pelo seu resultado da análise química (As = 20,58 % e Fe = 24,11%) tem maior conteúdo em arsenopirite, justificado pelo valor elevado do NAG na primeira fase do ensaio, referente então à oxidação de sulfuretos em pH = 4,5.

As demais amostras (B1S e C8S) com valores de NAG mais elevados na segunda fase do ensaio, também apresentaram considerável potencial gerador de ácido, este comportamento pode estar relacionado a teores mais elevados de íons metálicos como Zn, Fe e Sn, que precipitam até um pH igual a 7.

Comparando os resultados das duas metodologias executadas de ensaios de NAG, conclui-se que as amostras são potencialmente formadoras de ácido, na Figura 78 representam-se os valores obtidos de NAG sequencial obtidos.

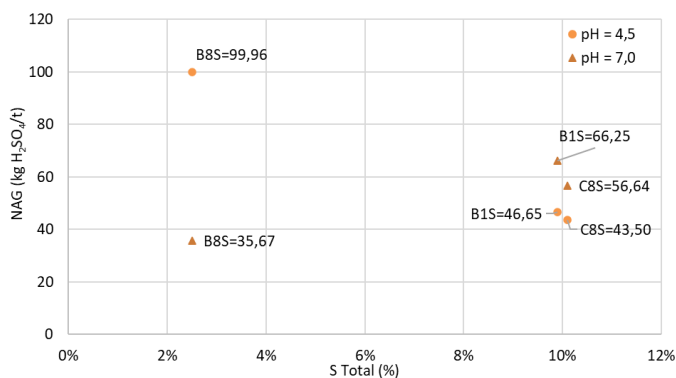


Figura 78. Valores de NAG sequencial para amostras superficiais de Cabeço do Pião.

Segundo (Mills, 1997) amostras com valor NAPP positivo, alto teor de enxofre e baixo ANC devem ser cuidadosamente avaliadas, como é o caso aqui apresentado. Como constatado na Figura 78 a amostra B8S, com menor conteúdo em enxofre total, apresentou um maior potencial de geração de ácido para titulação até pH = 4,5. As outras duas amostras possuem um teor maior de enxofre e um comportamento mais homogêneo.

Para eliminar as dúvidas quanto a previsibilidade do potencial de geração de ácido, costuma-se realizar uma comparação entre os valores geoquímicos obtidos com NAPP e com NAG pH. Para as amostras submetidas aos testes NAG, ANC Lawrence e ANC Sobek modificado construiu-se um quadro comparativo destes resultados, como na Figura 79.

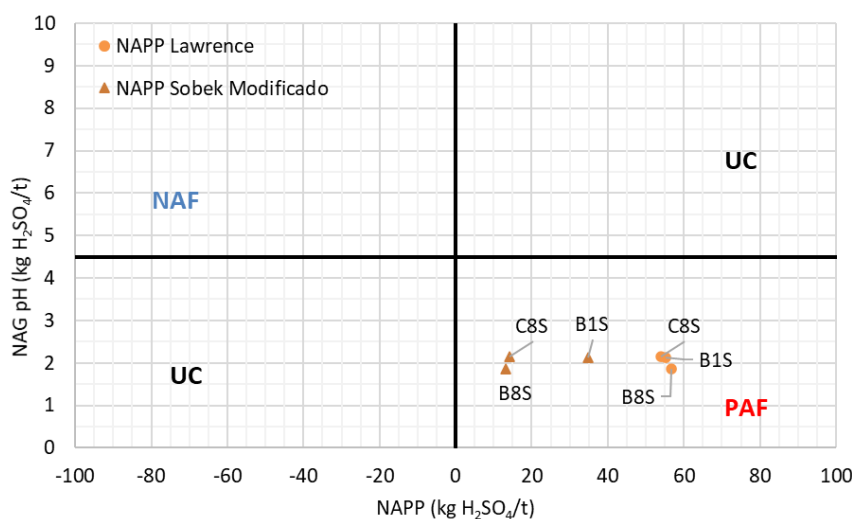


Figura 79. Classificação geoquímica entre NAG e NAPP para amostras superficiais de cabeço do Pião.

A Figura 79 foi obtida pela comparação entre os valores de NAPP e os valores NAG pH final, relativamente menores que 4,5. Conforme Smart et al. (2002) as amostras foram classificadas como potencialmente formadoras de ácido (*potentially acid forming*, PAF) contendo teores significantes de enxofre total (amostras B1S, B8S e C8S), cujo potencial de geração de ácido excede a capacidade de neutralização do ácido inerente do material. Independente do método de ensaio, as amostras apresentaram um pH ácido, o que confirma que um material com pH neutro recém processado,

depositado ao ar livre, com alto potencial de oxidação, exposto a condições atmosféricas oxida, gera drenagem ácida diminuindo, então, o pH.

5.3.7 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO NATURAL

Neste trabalho abordou-se o ensaio de lixiviação natural com duração de 48 horas realizado com a amostra B8P. Os dados monitorados durante o ensaio foram a condutividade elétrica (E_c), total de sólidos dissolvidos (TSD), pH, salinidade, oxigénio dissolvido e potencial de oxidação/redução (ORP). As evoluções das medições com o tempo são apresentadas nas Figuras a seguir.

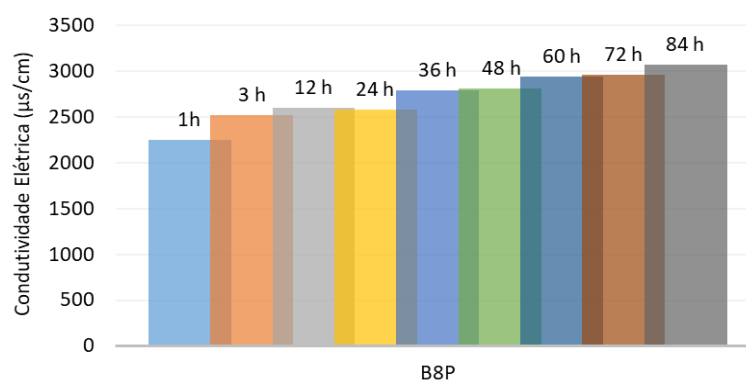


Figura 80. Resultado lixiviação natural 48h - Condutividade Elétrica.

Pela Figura 80, observou-se que a amostra lixiviada por um período de 84 h tem sua condutividade elétrica aumentada de $2250 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $3070 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

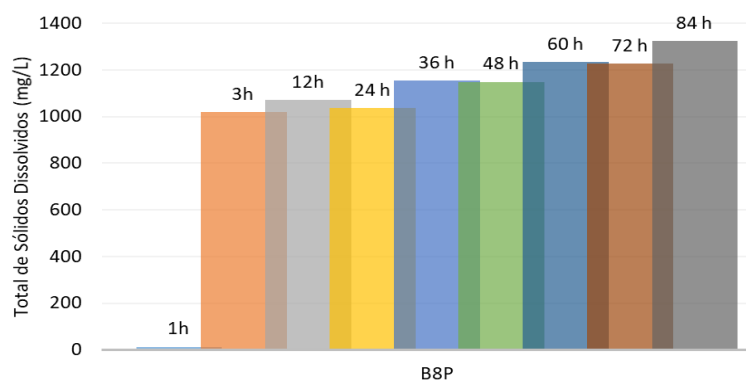


Figura 81. Resultado lixiviação natural 48h - Total de Sólidos Dissolvidos (TSD).

As partículas sólidas (Figura 81) dissolveram-se em água com o tempo, com TSD igual a $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na primeira hora de ensaio, até chegar a $1323 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ao final do ensaio (Figura 78). Nota-se uma tendência de crescimento dos valores de TDS, no entanto, com as interrupções da agitação, durante o repouso, estes valores tendem a diminuir um pouco em relação ao período de agitação. O que representa um comportamento normal de dissolução, em que os sólidos foram dissolvidos e lixiviados em contato com a água e oxigénio.

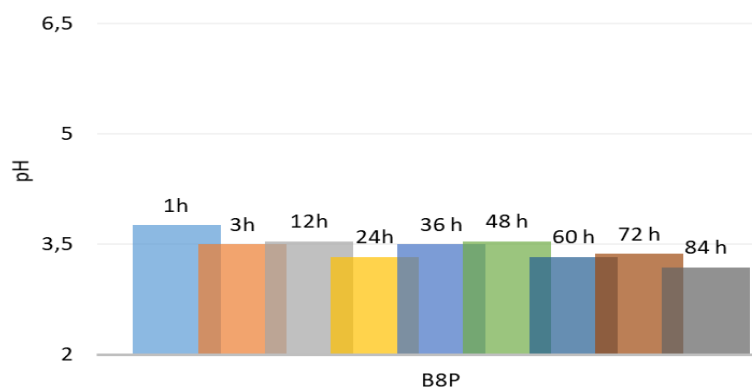


Figura 82. Resultado lixiviação natural 48h-pH.

A análise do pH (Figura 82) da mistura lixiviada evidencia, já na primeira hora de ensaio, a solução apresenta pH ácido de 3,92, coincidente com as características do material estudado. Ao longo do ensaio não há grande variação deste valor, embora diminua com o passar do tempo, chegando a pH = 3,19. Comparando com o pH inicial da água (pH=3,19, Figura 86), pode-se dizer que o pH da solução passou a ser ácido com o início da lixiviação, confirmando que o processo de dissolução de sulfuretos está ocorrendo nos rejeitados de BRCP. Pois, os valores encontrados, são típicos de pH de águas contaminadas, resultantes da percolação de água da chuva através dos rejeitos, causando intemperismo dos minerais ricos em sulfuretos (Dinis et al., 2020). O que também é confirmado pela identificação de drenagem ácida na base da barragem.

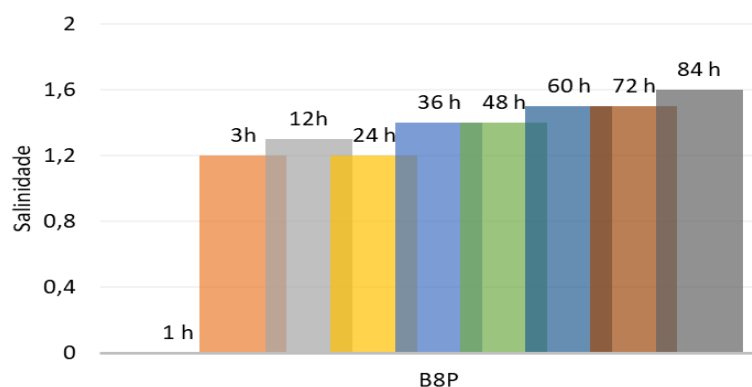


Figura 83. Resultado lixiviação natural 48h - Salinidade.

A salinidade (Figura 83) da amostra lixiviada apresenta um elevado crescimento após a 3ª hora de agitação, com valores de 1,2 até 1,6 ao final do ensaio. O resultado para este parâmetro confirma que alguns sais são dissolvidos durante o ensaio, estes são resultantes da oxidação de sulfuretos e posteriormente neutralizados por carbonatos também presentes nos rejeitados.

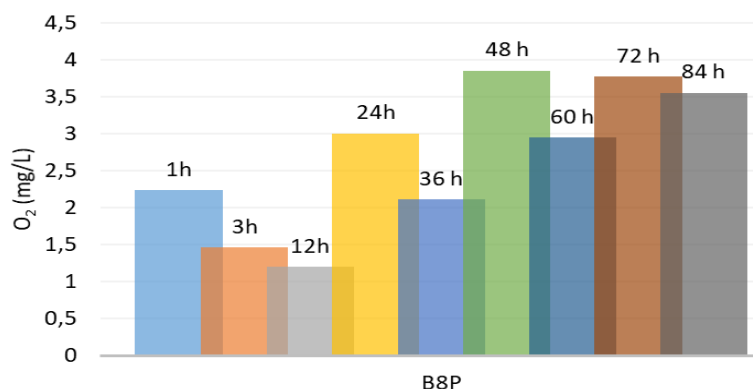


Figura 84. Resultado lixiviação natural 48h - Oxigénio Dissolvido.

Como é possível verificar na Figura 84, o valor de oxigénio dissolvido na solução agitada variou constantemente no decorrer do ensaio. O que pode ser justificado pelos repousos intercalados com os períodos de agitação. O valor de O₂ dissolvido diminui nas primeiras 12 horas de agitação, correspondendo ao início das reações de oxidação com consumo de O₂. No entanto, ao final do primeiro repouso (24h) chega a 3 mg.L⁻¹, com o retorno da agitação este parâmetro volta a diminuir no repouso volta a se elevar, e assim sucessivamente.

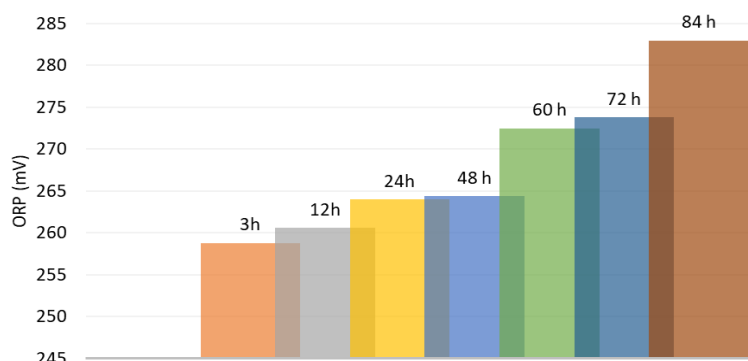


Figura 85. Resultado lixiviação natural 48h - ORP.

O potencial de oxidação/redução (ORP) foi detectado para amostra ensaiada a partir da 3^a hora do ensaio, com 258,8 mV (Figura 85). O parâmetro apresenta uma tendência de crescimento, com 282 mV no final da 84^a h, valores positivos e crescentes de ORP referem-se ao então processo de oxidação.

A análise conjunta destes parâmetros permite afirmar que ocorreu dissolução, oxidação e lixiviação das partículas sólidas dos rejeitados em lixiviação natural e, possivelmente, ocorre com o material depositado na barragem.

Considerando a água destilada como solução padrão, mediram-se os mesmos parâmetros para efeito de comparação (Figura 86).

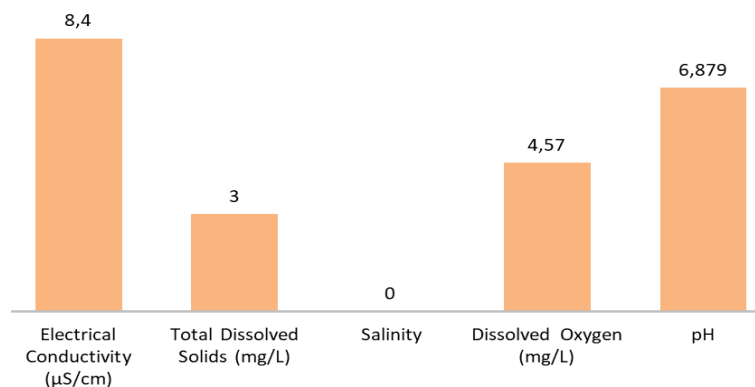


Figura 86. Padrões em água destilada do ensaio de lixiviação natural 48h.

Ao final da lixiviação o licor foi filtrado e o resíduo sólido foi analisado em XRF, para determinar a sua composição química. Posteriormente, para melhor libertação dos minerais, o resíduo sólido foi moído e novamente analisado por XRF. As composições químicas do resíduo sólido, antes e após a moagem, são apresentadas na Tabela 29.

Tabela 29. Teor dos principais elementos químicos encontrados no resíduo sólido do ensaio de lixiviação natural

Resíduo sólido	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Sn (%)	W (%)	Hg (%)
Antes da moagem	0,19	28,42	0,50	1,54	14,60	0,00	0,49	0,04
Após moagem	0,17	28,47	0,57	1,50	15,10	0,09	0,57	0,04

Comparando os resultados da Tabela 29 com os resultados da Tabela 14, verificaram-se que pequenas variações nos teores dos elementos no resíduo sólido, do ensaio de lixiviação natural, justificadas pela possível lixiviação dos mesmos para o licor. Entretanto, devido ao pouco tempo para execução de mais ensaios, não se pode afirmar que o ensaio foi verdadeiramente representativo da lixiviação natural como ocorre na barragem.

5.3.8 ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA BIOQUÍMICA EM OXIGÉNIO (CBO)

O ensaio de determinação de carência bioquímica em oxigénio (CBO) foi efetuado em garrafa com sensor de respirometria *Oxitop*. Utilizou-se um volume de amostra igual a 432 mL o que corresponderá a um valor expectável de CBO no intervalo de 0 – 40 mg.L⁻¹, portanto o fator de conversão utilizado foi F = 1 (Conforme Tabela 12). Pelo sensor efetuaram-se medições diárias do oxigénio dissolvido durante cinco dias.

Na Figura 87, tem-se os resultados de CBO, calculados pela Equação 99, para o ensaio de lixiviação de 48 horas (amostra B8P). E, a efeito de comparação, os resultados do ensaio de 24 horas de agitação efetuado no âmbito do projeto REMinE com a mesma amostra (amostra B8P) (Dinis et al., 2020).

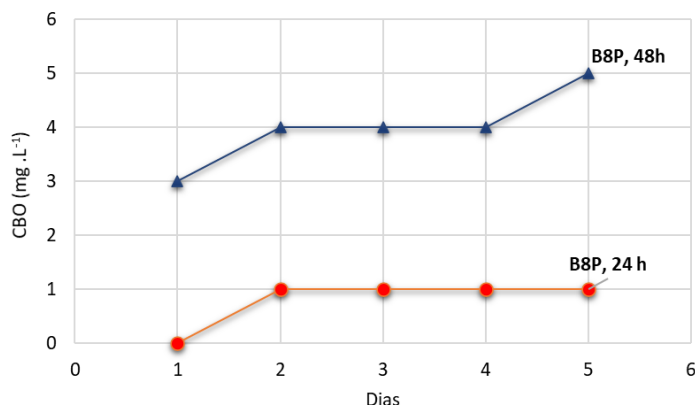


Figura 87. Resultados CBO para amostras ensaios de lixiviação natural de 24 h e 48 h.

O ensaio CBO é utilizado para determinar a carência de oxigénio na água e de uma maneira indireta avaliar a presença de matéria orgânica. Relativamente ensaio de 48 h, o CBO inicial foi de 3 mg.L^{-1} , apresentou crescimento ao longo dos dias e ao final do 5º dia o parâmetro chegou a 5 mg.L^{-1} . Apesar deste pequeno crescimento pode-se inferir que, na amostra analisada não estão presentes compostos orgânicos biodegradáveis.

Considerando ainda o resultado da análise química do resíduo sólido da lixiviação (Tabela 29), o licor utilizado no ensaio CBO, continha alguns elementos (Cu, Zn e Hg) tóxicos para manutenção da vida de micro-organismos. O que pode ter influenciado para que a reação de oxidação (Equação 98) não ocorresse e, conseqüentemente, manutenção do nível de oxigénio dissolvido. Outro parâmetro impeditivo da reação foi o pH ácido do licor no final da lixiviação ($\text{pH} = 3,19$), geralmente a oxidação através de micro-organismos ocorre com pH entre 6,5 e 8,5 (Enasa, 2020).

Em relação a amostra B8P para o ensaio de 24 horas, a menor duração do ensaio impediu qualquer presença de oxigénio dissolvido, portanto, também não se pode dizer que havia alguma matéria orgânica presente.

5.4 ANÁLISE DE ENCERRAMENTO DA BARRAGEM DE REJEITADOS

No Capítulo 3 tratou-se de caracterizar a área adjacente a Cabeço do Pião, os ecossistemas afetados pela presença da barragem de rejeitados, caracterização do material ali depositados e a caracterização socioeconómica. Em conjunto com as secções anteriores do presente Capítulo, constituem a base fundamental para real conhecimento do estado de degradação da barragem Cabeço do Pião e dos compartimentos ambientais à sua volta. Faz-se necessário o planeamento e o gerenciamento do encerramento da barragem Cabeço do Pião, como parte integrante do desenvolvimento do projeto de remineração de rejeitados. O planeamento do encerramento tem como objetivo restaurar o local para uma melhor solução do que a qual se encontra atualmente.

Em vias de regra, a execução do plano de encerramento dum barragem é feita em conjunto com a conceção dum novo projeto de mineração, durante a elaboração do estudo de viabilidade e durante a fase de operação da mina (Sánchez et al., 2013). Para o caso de estudo, o projeto refere-se ao legado dum passivo ambiental e social, o qual sob processo de transferência de responsabilidades foi abandonado pela esfera privada e governamental. Desse modo, trata-se do plano de encerramento dum barragem já desativada, que tem impactado o ambiente e a vida das comunidades locais por várias décadas, sob responsabilidade do Município do Fundão.

O encerramento deve envolver as partes interessadas: Município do Fundão, moradores de Cabeço do Pião e demais localidades a jusante da barragem. Os objetivos do plano de encerramento devem incluir a discussão dos seguintes tópicos (Sánchez et al., 2013):

1. Proteção da qualidade ambiental, da segurança e da saúde pública;
2. Garantia da recuperação das áreas degradadas;
3. Definição do uso futuro, compatível com as aptidões e demandas da população local, em vista da melhoria da qualidade de vida da população e das futuras gerações;
4. Alcançar uma situação de pós-encerramento que constitua um legado benéfico e duradouro ou um serviço de ecossistema não monetário para a comunidade.

O plano de encerramento tem como objetivo final alcançar uma condição de equilíbrio ecológico da área de Cabeço do Pião. E, da melhor maneira possível, assegurar o monitoramento mínimo ou inexistente por parte da comunidade. Garantindo a sua estabilidade física, química e biológica a longo prazo, diminuindo, consideravelmente, o risco e a probabilidade de ocorrência de um resultado prejudicial.

Basicamente o tratamento da área impactada pela barragem, consiste na remodelagem do material depositado e das encostas da barragem, da descontaminação e revegetação das margens do rio do Zêrere. Para cumprimento dos objetivos do plano de encerramento, propõem-se as seguintes atividades (Sánchez et al., 2013):

Tabela 30. Atividades propostas para o encerramento da barragem Cabeço do Pião.

Terraplanagem e reformulação dos taludes e bermas;
Drenagem da barragem, se necessário;
Preenchimento de áreas desniveladas;
Reformulação da superfície da barragem;
Implementação de sistemas de cobertura;
Reflorestamento de toda área possível;
Restabelecimento do sistema de drenagem natural, quando possível;
Desmontagem e remoção de equipamentos e construções em Cabeço do Pião;
Ajuste de sistemas de proteção contra transbordamento para inundação;
Monitoramento e manutenção de parâmetros em conformidade com os níveis estabelecidos pela legislação;
Restauração do sistema de tratamento de efluentes ou sistema de tratamento de águas residuais;
Remediação da área contaminada (rio Zêrere, solos e águas subterrâneas);

Com a proposição do projeto de remineração, em uma fase inicial, parte dos rejeitados serão removidos da barragem (730 000 m³) para serem reprocessados. Após a remoção, propõe-se o início do plano de encerramento da barragem de rejeitados Cabeço do Pião. Com execução das primeiras etapas movimentação de material, de terraplanagem do local e reformulação dos taludes, bermas e superfície da barragem. Assinala-se a necessidade de uma maior cautela em relação à estabilidade geotécnica da estrutura. Pois, há pouco conhecimento da atual condição geotécnica da estrutura, não podendo prever com rigor o que se pode acontecer.

A desmontagem e remoção dos antigos equipamentos da planta de processamento da antiga lavaria “Rio”, o desmonte de edifícios, instalações e infraestrutura devem ser planejados pela localização próxima à antiga lavaria. Contudo, é importante ressaltar que tais instalações ou parte delas já foram consideradas a serem reaproveitadas por outro uso, quando do encerramento da lavaria. No projeto, o uso produtivo e sustentável pela comunidade local deve ser assegurado de maneira a atender suas necessidades.

Pelos resultados obtidos na caracterização do material da barragem, sabem-se que os rejeitados representam alto potencial de geração de drenagem ácida. Prevêem-se a execução das medidas cabíveis para evitar a produção de DAM pelo material restante na barragem, que incluem: sistemas de coberturas, reflorestamento, sistema de drenagens, sistema de tratamento de efluentes e de águas residuais.

A recuperação do solo e águas superficiais ao longo do rio Zêrere, fortemente degradadas pelas soluções ácidas, será extremamente difícil e demandará medidas de controle por um período muito mais longo.

Com a remoção do material a ser reprocessado prevê-se que a remodelação da área da barragem tenha um aspeto semelhante ao perfil proposto na Figura 85, porém com um menor volume.

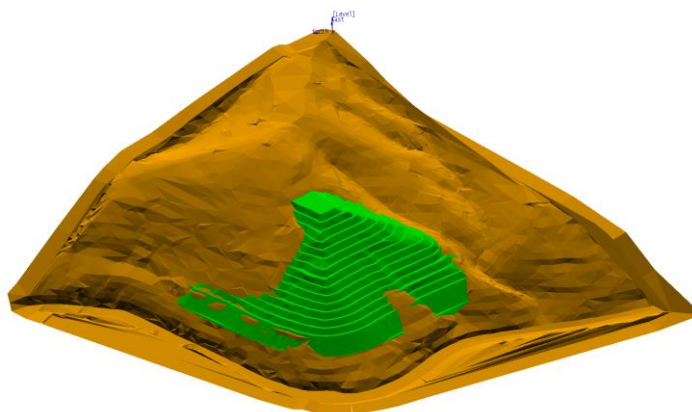


Figura 88. Proposta de remodelação da área degradada após retirada do material a ser reprocessado (Salom, 2017).

5.5 CONCLUSÕES

A elaboração deste Capítulo teve como objetivo fornecer conhecimentos sobre o material depositado na barragem, e avaliar as suas reservas minerais. Os mapas de contornos para o tungsténio e zinco (Figuras 66 e 67, respectivamente) confirmam elevados teores destes metais distribuídos nos rejeitados de Cabeço do Pião. Estes mapas associados aos resultados da análise química permitem afirmar que os rejeitados da barragem Cabeço do Pião podem vir a ser fontes secundárias dos metais de tungsténio e zinco. Ocorre ainda, concentrações elevadas de cobre, teor médio de 0,45 %, que pode ser interessante em ser recuperado. Diante disso, no próximo capítulo são apresentadas soluções para a remineração dos rejeitados finos com seguimento do reprocessamento do material para recuperação dos metais de interesse.

O presente capítulo contou ainda com o diagnóstico ambiental e com particular interesse para o planeamento do encerramento da BRCP. Com auxílio para a identificação de questões ambientais críticas a serem gerenciadas durante todo o período de execução do reprocessamento, da definição de informações referentes ao monitoramento de alguns parâmetros ambientais, da definição de ações de gerenciamento a serem adotadas durante as fases de desativação e pós-encerramento da barragem.

A análise quantitativa de risco ambiental e toxicológico relativa ao armazenamento dos rejeitados ficou a cargo de Fiúza (2019). Que elaborou um modelo de análise de risco ambiental e toxicológico visando definir a qualidade e quantidade de drenagem potencialmente gerada pelos rejeitados. Além disso, identificou fluxos superficiais e subterrâneos da drenagem ácida das fontes até os receptores (que podem ser afetados pela exposição da drenagem ácida), identificou cenários de exposição atmosférica, definiu o risco toxicológico para a saúde humana a partir das concentrações estimadas para os diferentes compartimentos ambientais e modelou cenários possíveis de mecanismos de rupturas e suas consequências.

Os resultados aqui apresentados basearam-se em um programa bem estruturado de amostragem e de ensaios laboratoriais, visando identificar os principais elementos químicos no material investigado, a distribuição espacial destes elementos na barragem, a relação entre os teores dos metais e a distribuição granulométrica e o comportamento do material como potencialmente gerador de ácido.

A proposta de encerramento da barragem Cabeço do Pião teve como abordagem inicial a minimização das atuais fontes de contaminação da área envolvente. Com minimização de infiltração e lixiviação de água, minimização de suprimento de oxigênio, que acelera o processo de lixiviação, minimização, remoção ou isolamento de minerais sulfuretados.

Como verificado o processo de geração de drenagem ácida já está estabelecido e é recorrente, sendo o seu estancamento de difícil resolução e com enormes implicações financeiras. A análise de custos referentes ao encerramento da barragem será tratada no Capítulo 7.

6 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Com base no que foi apresentado no Capítulo anterior e no Capítulo 3, o projeto de remineração proposto centra-se na recuperação do tungsténio e do zinco, a partir dos rejeitados da barragem Cabeço do Pião, consideradas como fontes secundárias destas matérias-primas.

A análise conjunta da geoestatística, levantamento topográfico, dados geoquímicos e físicos, análise de dados multivariados (dados químicos e físicos) permitiu a elaboração de uma proposta para o reprocessamento dos rejeitados.

Conforme as Figuras 66 e 627 do Capítulo anterior, verificou-se a existência de um zonamento na superfície dos rejeitados a sudeste da barragem, onde há maior concentração de sulfuretos. Para esta porção de material propõe-se o uso de tecnologias de reprocessamento favoráveis para recuperação do zinco, com eliminação dos sulfuretos, por exemplo lixiviação ou flutuação. Já pela análise das amostras profundas foram identificados outros zonamentos, que permitem propor um circuito de reprocessamento para a recuperação de tungsténio por métodos gravíticos.

A partir destes pressupostos foram estudadas as possíveis alternativas para a remineração (extração e remoção) do material da barragem:

- ✓ Remineração dos rejeitados e recuperação ambiental do restante da barragem;
- ✓ Remineração dos rejeitados e imobilização restante da barragem;
- ✓ Remineração de todo o material depositado na barragem;
- ✓ Remineração das zonas ricas em Zn e W.

Neste trabalho elegeu-se a remineração de parte de rejeitados (resíduos de granulometria fina) com recuperação ambiental do restante do material da barragem. Ou seja, apenas a parte interessante (730 000 m³) do material seria removida da barragem. Considerando a densidade deste material como sendo igual a baridade não compactada, 2 230 kg.m⁻³, a massa total, a ser alimentada na usina de reprocessamento de rejeitados, será 1 627 900 t.

As tecnologias inovadoras de reprocessamento propostas para este material basearam-se nas suas características físicas, químicas e mineralógicas. A caracterização laboratorial desempenhou um papel essencial na definição da situação real dos rejeitados de Cabeço do Pião. Considerando a sua composição distinta e variável, o seu reprocessamento usando técnicas físicas e hidrometalúrgicas pareceu ser uma alternativa economicamente promissora.

No âmbito do projeto REMinE foram efetuados diversos ensaios laboratoriais e, a partir de uma análise inicial dos resultados, foram escolhidos os seguintes métodos hidrometalúrgicos para o reprocessamento dos rejeitados:

- ✓ Lixiviação em reatores para recuperação do zinco;
- ✓ Flutuação em células para separação dos sulfuretos contendo elevados teores em arsênio, seguida de lixiviação sob pressão para recuperação do tungstênio.

Os resultados laboratoriais foram fundamentais na elaboração do design lógico do sistema remineração, a Figura 89 traz, portanto, o fluxograma proposto de reprocessamento de rejeitados de Cabeço do Pião.

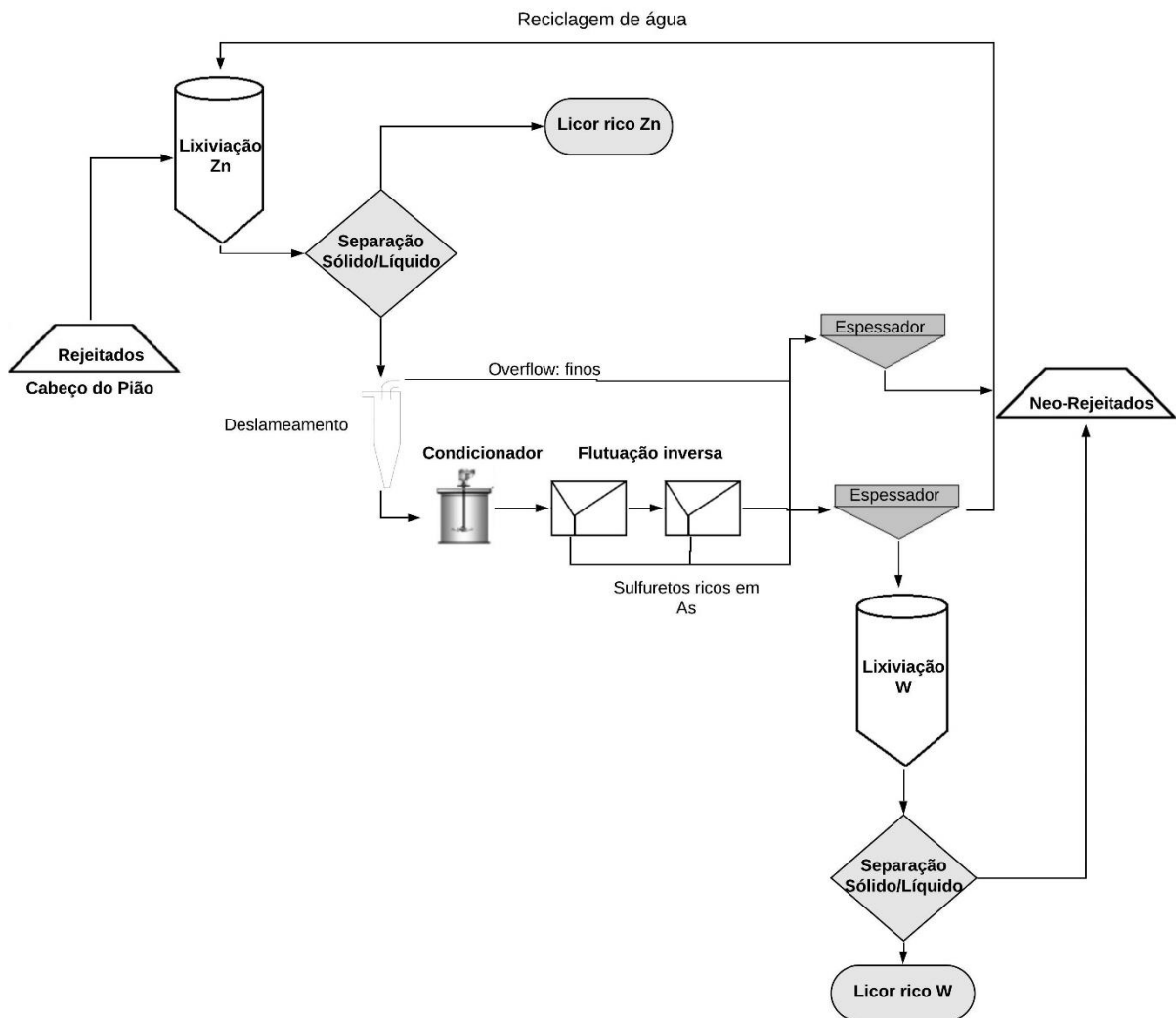


Figura 89. Fluxograma proposto para o reprocessamento de rejeitados de Cabeço do Pião (Da autora, 2020).

De uma forma resumida, o projeto de remineração de rejeitados envolve a execução das seguintes atividades:

1. Exploração (extração), movimentação e transporte dos rejeitados até a usina de reprocessamento;
2. Alimentação do rejeitado na usina de reprocessamento para lixiviação direta do zinco e etapas posteriores para obtenção do licor rico em zinco;

3. Alimentação do produto sólido, resultante da separação sólido/líquido do circuito do zinco, no circuito de concentração do tungstênio, que consiste em hidrociclone, condicionamento, flutuação inversa e lixiviação sob pressão. Com etapas posteriores para obtenção do licor rico em tungstênio;
4. Deposição e armazenamento seguro dos neo-rejeitados com o menor impacto ambiental possível;
5. Encerramento da área degradada pela barragem Cabeço do Pião, de acordo com a proposta apresentada no Capítulo 5.

Este Capítulo constitui a caracterização tecnológica do projeto em que se apresenta a análise experimental dos testes hidrometalúrgicos efetuados em laboratório com o material estudado. A análise experimental permitiu ajustar modelos cinéticos e modelos de regressão, otimizados para obter as melhores condições operacionais das operações hidrometalúrgicas propostas para o reprocessamento.

6.1 EXTRAÇÃO, MOVIMENTAÇÃO E TRANSPORTE DOS REJEITADOS

Entre as possibilidades de remineração apresentadas na secção anterior, admitiu-se, que o material composto pelo rejeitado fino seria reminerado e enviado para a usina de reprocessamento. De modo que, foi elaborado um plano de extração do material e transporte até as instalações de reprocessamento. Este estudo feito por (Salom, 2017), no âmbito do projeto REMinE, será abordado como referência do plano de ação de remineração.

A abordagem proposta é a convencional escavação-carregamento-transporte em camiões até as instalações de reprocessamento dos rejeitados (Salom, 2017). Ressalta-se, que apenas o material rejeitado fino será extraído, transportado e reprocessado, perfazendo um volume de 700 000 m³. A solução apresentada na Figura 90, sugere a necessidade de construção de vias de acesso à barragem com o uso de camiões e máquinas escavadoras.

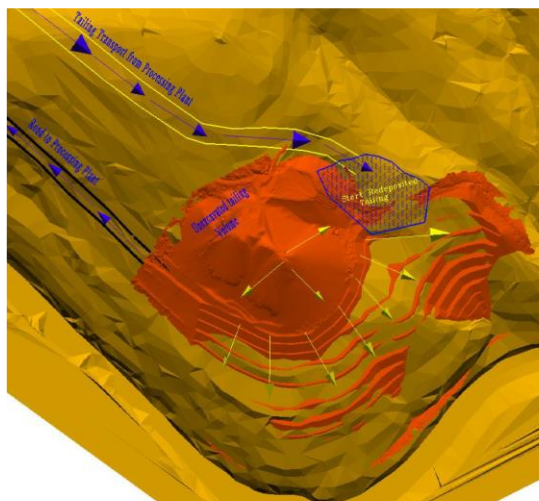


Figura 90. Proposta para vias de acesso a barragem de rejeitados de Cabeço do Pião (Salom, 2017).

6.2 LIXIVIAÇÃO DO ZINCO

Os dados experimentais, referentes a lixiviação do zinco, foram obtidos a partir do trabalho desenvolvido por Matos (2017). Os ensaios de lixiviação com agitação contínua foram realizados em um reator com de volume de 0,5 L (Figura 91).



Figura 91. Montagem para o ensaio de lixiviação com o reator de mistura ideal em regime de agitação contínua (Matos, 2017).

A velocidade média de agitação da solução foi de 225 rpm, com amostras de massa de 0,1667 kg. Estas eram compostas por uma mistura de 2 amostras originais (A9P e B10P) oriundas dos rejeitados de Cabeço do Pião, selecionadas pelo maior teor de zinco (Tabela 31).

Tabela 31. Análise química da amostra composta A9P + B10P (Matos, 2017)

Elemento	As	Fe	Zn	Cu
Teor médio (%)	17,26	27,81	2,73	0,76

Os ensaios de lixiviação foram realizados com razão sólido/líquido inicial entre 10 % e 40 % (p/v), com solução reagente com volume de 0,25 L, preparada com 0,125 L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 0,125 L de sulfato férrico ($Fe(SO_4)_3$).

Para cada ensaio, 0,02 L de amostras representativas do licor de lixiviação foram coletadas, após 1^a, 2^a, 4^a h e, no final dos ensaios, à 6^a h. Todas as amostras de licor foram filtradas, os resíduos sólidos foram analisados com XRF, e os licores analisados por espectroscopia de absorção atômica por chama (Matos, 2017).

A razão sólido/líquido inicial, temperatura, concentração de ácido sulfúrico e sulfato férrico foram variadas em cada experimento, o tempo de lixiviação manteve-se constante nos 11 ensaios realizados. Os dados dos ensaios e suas respectivas variáveis são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Dados experimentais dos ensaios de lixiviação em reator para recuperação de zinco

Ensaio	Variáveis			
	Razão	Temperatura (°C)	H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mol.L ⁻¹)
	sólido/líquido inicial (%, p/v)			
1	40	80	0,5	0,5
2	40	80	0,5	0,5
3	40	80	0,5	0,5
4	40	50	0,5	0,5
5	40	20	0,5	0,5
6	20	80	0,5	0,5
7	10	80	0,5	0,5
8	40	80	0,75	0,5
9	40	80	0,25	0,5
14	40	80	0,5	0,75
15	40	80	0,5	0,25

6.2.1 CINÉTICA DE LIXIVIAÇÃO

A cinética da reação de lixiviação depende do tamanho das partículas, concentração de ácido sulfúrico e sulfato férrico, tempo residência, velocidade de agitação, razão sólido/líquido no reator e temperatura (Osman et al., 2013; Souza, 2007). Para conhecer quais destes fatores influenciaram a cinética de lixiviação dos rejeitados, dois parâmetros do modelo de lixiviação foram ajustados: a constante cinética (K_L) e a constante temporal da reação (φ). Os ajustes foram feitos pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos (SQR) em que os resíduos são as diferenças entre as extrações experimentais medidas e as extrações previstas pelo modelo cinético empírico (Equação 31) (Vieceli et al., 2016b).

A metodologia SQR está sujeita a restrições de limite simples, pois consiste numa otimização não linear da estimativa desses parâmetros. Para tal, foi utilizado o suplemento *Solver* do EXCEL®, fazendo o uso da função GRG Não Linear (Gradiente Reduzido Generalizado).

O problema de otimização não linear está explicado na Equação 104:

$$\min. SQR = \sum_{j=1}^n [X_x(t_j | K_L, \varphi) - X_x^{obs}(t_j)]^2 \quad (104)$$

sujeito a:

$$0 \leq X_x \leq 100 \quad (105)$$

$$K_L, \varphi \geq 0 \quad (106)$$

em que n é o número de amostras coletadas durante a lixiviação em um dado tempo t_j , $X_x(t_j|K_L, \varphi)$ é a extração prevista pelo modelo cinético empírico em um tempo t_j , encontrada pelos parâmetros do modelo, $X_x^{obs}(t_j)$ é a extração experimental medida no tempo t_j (Vieceli et al., 2016b).

Os ajustes do modelo cinético empírico em relação aos dados experimentais, determinaram os parâmetros representativos do modelo (Tabela 33).

Tabela 33. Parâmetros ajustados ao modelo cinético empírico da lixiviação em reator

Ensaio	φ (h^{-1})	K_L (h^{-1})	X_x (%)	X_x^{obs} (%)	SQR	R^2 (%)
1	0,04	0,10	55,56	51,42	0,06	98,27
2	0,07	0,16	70,68	55,77	0,27	90,91
3	0,04	0,10	54,89	46,34	0,56	85,84
4	0,05	0,01	23,79	20,33	0,13	83,42
5	0,01	0,02	13,37	10,03	0,10	53,84
6	0,01	0,03	66,96	55,56	0,14	81,65
7	0,02	0,00	63,39	54,23	0,02	87,59
8	0,17	0,02	58,69	48,46	0,66	84,40
9	0,03	0,06	42,48	34,52	0,38	81,90
14	0,04	0,10	57,00	46,91	0,56	89,42
15	0,04	0,09	52,41	39,12	0,76	85,83

Analisando os resultados, observa-se que a extração experimental (X_x^{obs}) máxima de zinco alcançada foi de 55,77 % (ensaio 2), obtida pela lixiviação com 0,5 mol. L⁻¹ de ácido sulfúrico, temperatura de 80 °C e razão sólido/líquido inicial de 40 % (p/v). Entretanto, a extração prevista (X_x) apresentou-se 15 % mais elevada (70,68 %). Neste ensaio, os valores fornecidos pelo modelo apresentaram 90,91 % de ajuste em relação aos dados experimentais. Já o ensaio 1, efetuado sob as mesmas condições operacionais do ensaio 2 e 3, apresentou um maior ajuste com 98,27 %. Considerando os ajustes ao modelo cinético, provavelmente, estes três ensaios foram efetuados sob as melhores condições operacionais para a extração do zinco.

A extração de zinco mínima foi obtida no ensaio 5, com 0,5 mol. L⁻¹ de ácido sulfúrico, temperatura de 20 °C e razão sólido/líquido inicial de 40 % (p/v). A diminuição da temperatura impediu/dificultou a reação de dissolução da esfalerite. Conclui-se, que a constante de lixiviação, K_L , é bem mais elevada a temperaturas superiores de lixiviação. Por outro lado, a variação na concentração de ácido sulfúrico não apresentou grandes variações nos valores das extrações, e a constante cinética foi maior com concentração de 0,5 mol. L⁻¹. O aumento da razão sólido/líquido inicial aumenta K_L , contudo para valores mais baixos (10 e 20 % p/v) há pouca variabilidade entre os parâmetros determinados. A adição de sulfato férrico pouco influenciou na determinação da constante cinética e temporal, ao comparar os ensaios 1, 2 e 3 com 0,5 mol.L⁻¹ com os ensaios 14 e 15 com 0,75 e 0,25 mol.L⁻¹, respectivamente.

O modelo cinético empírico obteve um bom ajuste aos dados experimentais, considerando os valores de R^2 . Pois, devido ao menor volume de amostras de licor coletadas, durante a lixiviação, os ajustes dos modelos ficaram um pouco prejudicados. As estimativas dos dois parâmetros, K_L e φ , apresentaram-se razoáveis, confirmadas pelos valores próximos dos três ensaios réplicas. Em seguida, determinaram-se

as variáveis e os ensaios mais importantes para otimização das condições operacionais, na próxima secção.

Com os valores de K_L , para os ensaios a diferentes temperaturas, foi traçado o gráfico de *Arrhenius*, mostrado na Figura 92.

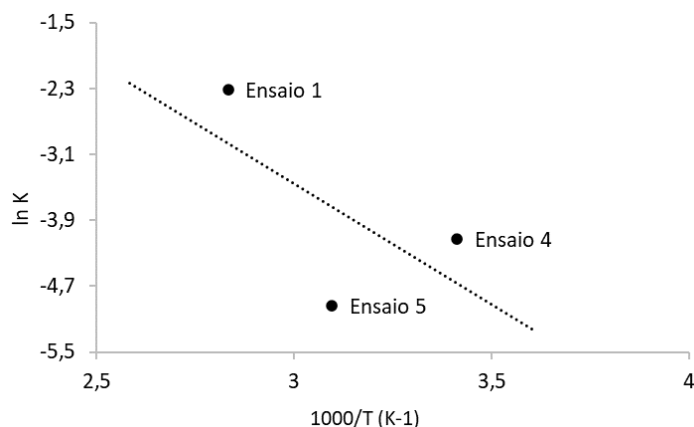


Figura 92. Gráfico de *Arrhenius* para lixiviação da esfalerite proveniente de rejeitados.

Com a Equação 19 e a inclinação da reta da Figura 92 calculou-se a energia cinética da reação de lixiviação da esfalerite. O valor encontrado para a energia de ativação foi de $24,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, semelhante a outros trabalhos com lixiviação de esfalerite proveniente de rejeitados (Espiriari et al., 2006). Este valor permite dizer, que o mecanismo de controlo da reação é dado pelo mecanismo físico de difusão pela camada limite. Valores de energia de ativação superiores a $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ considera-se um mecanismo de controlo pela própria reação química, enquanto que, valores de energia de ativação menores que $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a reação é controlada pela difusão através da camada limite.

Alguns autores consideram para a dissolução da esfalerite em ácido sulfúrico, o modelo do núcleo encolhedor (SCM) como representante do processo (Dias, 2010; Souza et al., 2007). Os íons da solução lixivante devem atingir a superfície externa da partícula de ZnS para que a reação prossiga, produzindo uma zona de reação. A medida que esta se move em direção ao interior do sólido, deixa para trás material convertido e/ou sólido inerte. Portanto, o núcleo do material não reagido diminui de tamanho ao longo do tempo.

Para Dutrizac & Macdonald (1978) durante o passo inicial da dissolução da esfalerite (Equação 8), a quantidade de enxofre elementar produzida é muito baixa, de modo que a resistência à difusão é pequena. Inicialmente, quando a reação entre os íons e a partícula sólida ocorre em uma interface nítida, o mecanismo de controlo é dado pela própria reação (Souza et al., 2007). À medida que a reação prossegue, o enxofre cobre a partícula de zinco e, à medida que a camada de material convertido aumenta de espessura, a difusão de reagentes ou produtos através dela torna-se a etapa controladora.

Pode não ser razoável considerar apenas a etapa de difusão dos reagentes, ou difusão de produtos, através da camada de enxofre como controladora do processo da dissolução da esfalerite. Uma análise mais complexa da lixiviação seria necessária, considerando por exemplo, a análise mineralógica do resíduo sólido após a reação, para verificar o consumo do enxofre elementar e da constituição da camada reacional.

Assim, considera-se o valor de energia de ativação encontrado correspondente ao estágio da reação em que a difusão pela camada limite é predominante no processo.

6.2.2 MODELOS DE REGRESSÃO DA LIXIVIAÇÃO

Para descrever o comportamento das variáveis operacionais da lixiviação do zinco, primeiramente, foi necessário escolher um modelo adequado e as respostas deste modelo. Com a análise dos resultados do modelo cinético empírico, escolheram-se os fatores que mais influenciaram a reação de lixiviação. Os dados experimentais foram ajustados para modelos de regressão com ajuda do suplemento *Analysis ToolPak* do *software* EXCEL®. Posteriormente, o *software* Minitab® 18 foi usado como ferramenta de análise estatística dos dados experimentais.

A Tabela 34 apresenta as condições experimentais em cada ensaio, as respostas do sistema obtidas e inseridas nos *softwares* de análise experimental.

Tabela 34. Condições experimentais e respostas dos ensaios de lixiviação do zinco

Ordem Padão	Ordem Experimental	Variáveis Independentes			Respostas	
		Sólido/líquido (p/v %; x_{11})	Temperatura (°C; x_{12})	H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹ ; x_{13})	Extração Zn (%; y_1)	Teor Zn no licor (%; y_2)
1	1	40	80	0,5	51,42	1,00
2	2	40	80	0,5	55,77	0,91
3	4	40	50	0,5	20,33	0,39
4	5	40	20	0,5	10,03	0,16
5	3	40	80	0,5	46,34	0,85
6	6	20	80	0,5	55,56	0,36
7	7	10	80	0,5	54,23	0,16
8	8	40	80	0,75	48,46	0,88
9	9	40	80	0,25	34,52	0,60

Os ajustes dos modelos de regressão foram realizados usando o método dos mínimos quadrados de maneira a estimar os coeficientes de regressão.

Tanto para a resposta extração de zinco quanto para a resposta teor de zinco no licor, os modelos de regressão linear múltipla, apresentados pelo Excel, mostraram-se inadequados ou com falta de ajuste, sugerindo o ajuste para modelos de segunda ordem. O Minitab® 18 considerou o ajuste de parâmetros de segunda ordem assim como a interação entre dois e três fatores. O modelo de regressão ajustado aos dados experimentais para a extração de zinco foi:

$$y_1 = -43,2 - 0,51 x_{12} + 206,7 x_{13} + 0,12 x_{12}^2 - 178,8 x_{13}^2 \quad (107)$$

considerando como variáveis independentes x_{12} a temperatura e x_{13} a concentração de ácido sulfúrico.

Para o teor de zinco no licor ao final da lixiviação, o melhor ajuste aos dados foi o modelo incompleto a seguir:

$$y_2 = 0,24 - 1,49 x_{13}^2 + 0,06 x_{11}x_{12}x_{13} \quad (108)$$

com x_{11} a razão sólido/líquido inicial da polpa no sistema.

Os ensaios 1, 2 e 3 foram efetuados sob as mesmas condições experimentais e por serem considerados como réplicas foi possível estimar o erro experimental dos ensaios. Para o termo erro considerou-se, que $E(\epsilon) = 0$ e $V(\sigma^2) = 0$, permitindo a execução do teste de hipótese. O teste de significância estatística de regressão foi útil na verificação da relação linear entre uma variável de resposta y_j e as variáveis x_1, x_2, x_3 . O teste de hipótese também foi utilizado para ajustar todos os coeficientes de regressão ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$) e verificar sua significância.

O intervalo de confiança ($1-\alpha$) considerado foi 95 % para a análise de variância, através dos testes: *valor-F* e *valor-p*. Os resultados do teste *valor-F* são parâmetros que comparam a variância com a variância do erro, e são representadas pela razão das médias dos quadrados. Os *valores-p* são as probabilidades das estatísticas do *valor-F* serem excedidas (Bai et al., 2018). Vale ressaltar, que uma variável é estatisticamente significativa quando seu *valor-p* é menor que o nível de significância ($\alpha = 0,05$) e pode ser verificada em um gráfico de Pareto de efeitos padronizados.

A adequação do modelo foi avaliada pelo teste de falta de ajuste (*lack-of-fit, LOF*), pois a existência de ensaios réplicas tornou o teste possível. A análise de variância (ANOVA) foi empregue para avaliar a qualidade dos modelos ajustados e verificar os efeitos significativos do sistema, os resultados são apresentados a seguir:

Tabela 35. ANOVA dos modelos ajustados para extração e teor de zinco no licor na lixiviação.

Resposta	Fonte	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	Valor-F	Valor-p
Extração Zn	Modelo	4	2157,76	539,44	34,79	0,002
	Resíduos	4	62,03	15,51		
	Falta de ajuste	2	17,48	8,74	0,39	0,72
	Erro Puro	2	44,55	22,28		
Teor Zn no licor	Modelo	2	0,85	0,43	70,71	0,000
	Resíduos	6	0,04	0,01		
	Falta de ajuste	4	0,03	0,01	1,08	0,53
	Erro Puro	2	0,01	0,01	0,01	

Analisando a Tabela 35, ANOVA dos ensaios de lixiviação em reator, para a resposta extração de zinco o *valor-F* encontrado, $F_0 = 34,79$, foi superior à distribuição F-*Snedecor* com significância de 0,05 %. O *valor-p* = 0,002 é bem menor que $\alpha = 0,05$, o que confirma uma forte relação entre as variáveis, temperatura (x_{12}) e concentração de ácido sulfúrico (x_{13}) em relação a resposta extração de zinco (y_1). O

teste de falta de ajuste apresentou $valor-p = 0,72$ maior que o nível de significância certifica que não há evidências para rejeitar o modelo de regressão de segunda ordem.

Para a resposta teor de zinco no licor (y_2), um modelo de terceira ordem incompleto foi encontrado, com $valor-F$, $F_0 = 70,71$, superior à distribuição *F-Snedecor* a uma significância de 0,05%. O $valor-p = 0,000$ é muito pequeno confirmando uma forte relação entre as variáveis independentes x_{11} , x_{12} , x_{13} e a resposta y_2 . O teste de falta de ajuste apresentou $valor-p = 0,53$ maior que o nível de significância atestando que não há evidências para rejeitar o modelo de regressão de segunda ordem.

Considerando os dados experimentais da lixiviação de zinco, ambos os modelos são significantes, encontram-se bem ajustados e são estatisticamente significativos. A adequação dos modelos, também, foi verificada pela análise dos gráficos residuais (Figura 93 a) e 93 b)), pela observação da diferença dos valores previstos em relação aos valores observados.

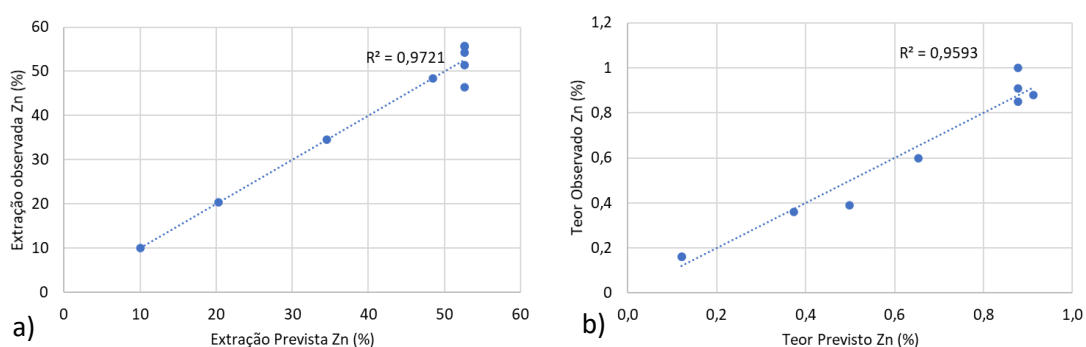


Figura 93. a) Respostas observadas versus previstas da extração de zinco e b) Respostas observadas versus previstas do teor de zinco.

Ainda sobre as Figuras 93 a) e 93 b), convém ter atenção ao interpretá-las pois, por tratarem-se de experimentos não planejados, os coeficientes de determinação (R^2) calculados podem não medir a real variabilidade entre os dados (Montgomery, 1997). Em outras palavras, os valores de R^2 podem indicar uma maior variabilidade nas respostas do modelo previsto. A relação entre os dados observados e as respostas previstas nos dois modelos foi superior a 95 %, nota-se que as respostas previstas de extração e teor de zinco não foram significativamente diferentes dos valores observados. Algumas modificações experimentais e maior precisão na execução do experimento podem reduzir os valores residuais.

Com a distribuição *t-Student* analisaram-se estatisticamente as variáveis do modelo, tendo como resultado, os valores absolutos dos efeitos padronizados das variáveis. Assim como, os efeitos padronizados das interações e dos termos quadráticos. Geralmente, os resultados desta análise são apresentados em forma de barras horizontais no gráfico de Pareto, como na Figura 94.

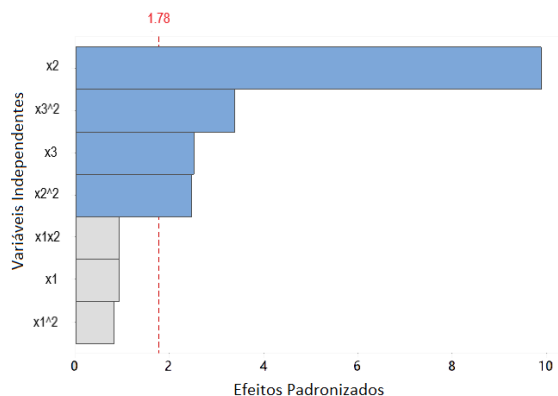


Figura 94. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis do modelo de regressão para extração de zinco.

Os efeitos padronizados são calculados dividindo os correspondentes coeficientes de regressão estimados pelos desvios padrões. Então, são distribuídos aproximadamente como uma distribuição *t-student* com n graus de liberdade. Os graus de liberdade são iguais ao número de experimentos menos o número total de parâmetros do modelo em análise (Vieceli et al., 2016a).

Os gráficos de Pareto para valores absolutos dos efeitos padronizados mostra todos os efeitos na resposta extração de zinco. No entanto, apenas efeitos padronizados com valores superiores ao valor da linha tracejada são estatisticamente significativos. Na Figura 94, a linha tracejada marca 1,78 para um nível de significância de 0,15% (quantis de 0,925 da distribuição *t-Student* com quatro graus de liberdade). As variáveis e fatores de interação estatisticamente significativos, neste caso, foram x_{12} , x_{12}^2 , x_{13}^2 e x_{13} . A maior variável foi a temperatura (x_{12}) com valor $t = 9,88$, seguida pelo efeito quadrático da concentração de ácido sulfúrico (x_{13}^2) com valor $t = -3,39$. O fator de concentração de ácido sulfúrico (x_{13}) e o efeito quadrático da temperatura (x_{12}^2) apresentaram valores t próximos a 2,5. De acordo com o teste t , os fatores x_{11} e x_{11}^2 e o fator de interação $x_{11}x_{12}$ não foram estatisticamente significativos.

No Minitab® 18 não é possível realizar análise dos efeitos de padronizados, quando no modelo há interação entre três fatores. Por isso, não forneceu o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o modelo de resposta teor de zinco no licor. Entretanto, como os efeitos padronizados são as estatísticas t , que testam a hipótese nula de que o efeito é 0. Pelos valores destas estatísticas avaliaram-se os efeitos dos termos do referido modelo. Para um nível de significância de 0,10% (quantis de 0,95 da distribuição *t-Student* com dois graus de liberdade), a variável e o fator de interação estatisticamente significativos foram x_{13} e $x_{11}x_{12}x_{13}$, respectivamente. O maior termo foi $x_{11}x_{12}x_{13}$ com valor $t = 11,46$, seguido pelo efeito quadrático da concentração de ácido sulfúrico (x_{13}^2) com valor $t = -5,24$. É previsível que os demais fatores não apresentados no modelo não foram estatisticamente significativos.

Consideremos a superfície de resposta do modelo de regressão para a resposta extração de zinco (y_1), com as variáveis temperatura e concentração de H_2SO_4 (Figura 95):

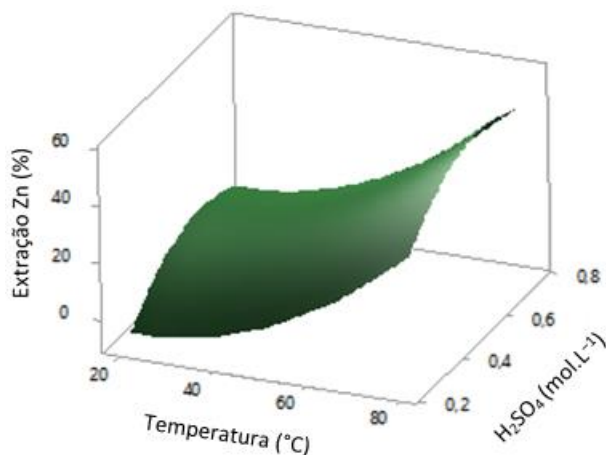


Figura 95. Superfície de resposta do modelo de regressão extração de zinco.

O gráfico de contorno correspondente à superfície tridimensional anterior é mostrado a seguir:

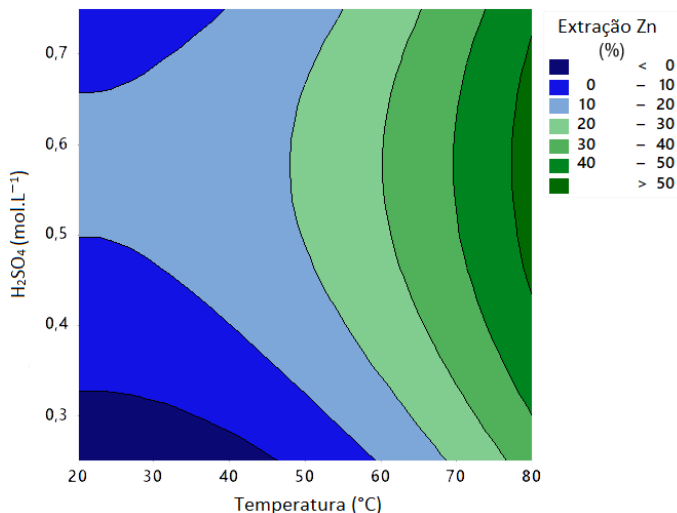


Figura 96. Gráfico de contorno dos efeitos da temperatura e da concentração de H₂SO₄ na extração de zinco.

Observando as Figuras 95 e 96 depreende-se, que a extração de zinco aumenta com o aumento da temperatura do reator, acentuadamente, entre 70 e 80 °C. A extração de zinco pode ser superior a 50 % quando a concentração de ácido sulfúrico estiver entre 0,45 - 0,75 mol.L⁻¹. A variável razão sólido/líquido inicial (x_{11}), da polpa agitada, não influenciou estatisticamente os resultados da extração de zinco nas condições de operacionais consideradas neste ensaio e por isso não é representada na Figura 95.

Pode-se dizer, que a resposta modelo da extração de zinco (y_1) foi influenciada, principalmente, pela temperatura e concentração de H₂SO₄ no reator de agitação contínua. A região ótima de condições operacionais está localizada à temperatura de 80 °C e entre 0,45 - 0,75 mol.L⁻¹ de H₂SO₄. O valor ótimo previsto pelo otimizador do Minitab® 18 foi de 53,75%, próximo ao valor máximo experimental/observado de 55,77%, o que parece pertinente. Neste ponto ótimo, tem-se $x_{12} = 80$ °C e $x_{13} = 0,58$ mol.L⁻¹, valores consistentes com a literatura (Espiriari et al., 2006).

Sabe-se que a extração de zinco pode ser aperfeiçoada com a adição de um segundo reator agitado em série, ou pela a execução da operação em um reator de lixiviação sob pressão (Levenspiel, 1999).

Em relação à MSR do segundo modelo de regressão da lixiviação do zinco, da Equação 110, as três variáveis estudadas afetam a resposta do sistema. Escolheu-se uma dentre elas e a manteve constante, enquanto se analisaram os efeitos das demais. Mantendo a temperatura constante a 80 °C, provável valor máximo operacional do sistema, a superfície de resposta obtida foi (Figura 97):

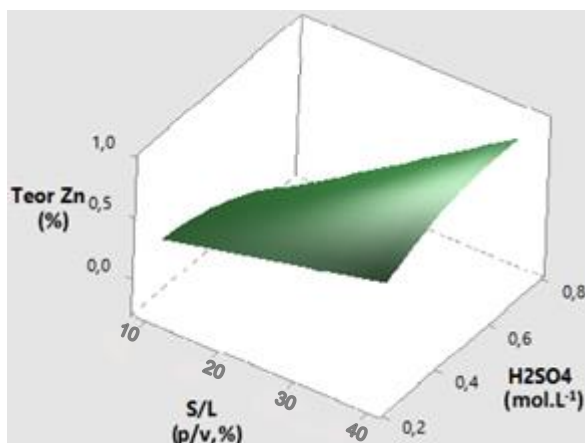


Figura 97. Superfície de resposta do modelo de regressão teor de zinco no licor, a temperatura contante de 80°C.

A partir da Figura 98, traça-se o gráfico de contorno equivalente:

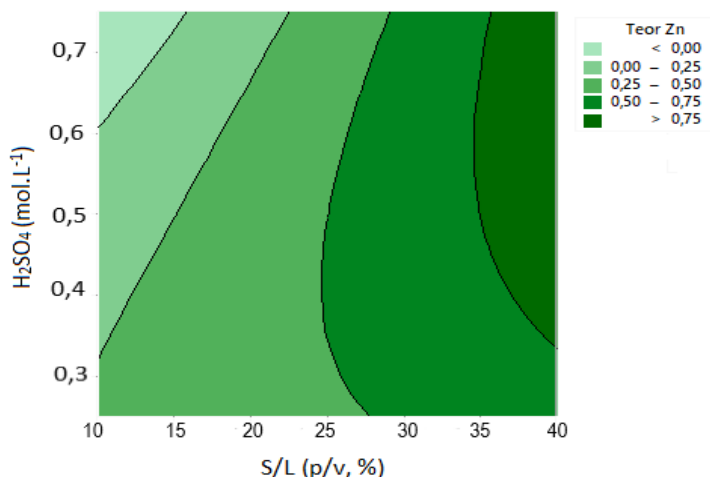


Figura 98. Gráfico de contorno dos efeitos da razão sólido/líquido inicial e da concentração de H₂SO₄ no teor do zinco no licor, a temperatura constante de 80 °C.

Observando a Figura 98 depreende-se, que o teor de zinco no licor da lixiviação aumenta com o aumento da razão sólido/líquido inicial da polpa no reator, especificamente, a partir de 35 % até 40 % (p/v). Neste intervalo o teor de zinco no licor pode ser superior a 0,75 % quando a concentração de ácido sulfúrico estiver acima de 0,30 mol.L⁻¹. Portanto, a região ótima de condições operacionais está localizada à temperatura de 80 °C, com 0,30 - 0,75 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e razão sólido/líquido inicial entre 35 e 40 %

(p/v). O valor ótimo previsto pelo otimizador do Minitab® 18 foi um teor de 0,92 %, próximo aos valores máximos observados experimentalmente, com $x_{11} = 40$ %, $x_{12} = 80$ °C e $x_{13} = 0,67$ mol.L⁻¹.

A adequação dos modelos de regressão aos ensaios de lixiviação auxilia na verificação da região ótima das respostas do sistema e as correspondentes condições ideais. O que pode ser proveitoso para prever respostas em diferentes condições experimentais dentro do espaço amostrado. Apesar das duas regiões ótimas aqui encontradas serem próximas, são soluções de uma otimização quadrática com restrições feitas separadamente. Contudo, apresenta-se um problema de otimização multicritério em que duas funções, extração e teor, devem ser otimizadas conjuntamente. Portanto, a aplicação dos modelos de regressão obtidos requer maior investigação na definição dos valores ótimos das condições operacionais da lixiviação do zinco, assunto a ser desenvolvido na próxima secção.

6.2.3 OTIMIZAÇÃO MULTICRITÉRIO DA LIXIVIAÇÃO

O modelo apresentado para a lixiviação de zinco concentra-se em duas equações/funções que determinam o desempenho do sistema. Entretanto, como exposto anteriormente, estas duas funções, extração de zinco e teor de zinco no licor, devem ser otimizadas concomitantemente segundo algumas restrições adotadas na pesquisa experimental. Sabe-se, que as componentes de um modelo de otimização são apresentadas na seguinte ordem: variáveis, restrições e funções objetivo. Apresenta-se a seguir a integração das duas funções objetivo para resolução deste problema:

$$\text{Máx. } y_1 (x_{11}, x_{12}, x_{13}) \quad (109)$$

$$\text{Máx. } y_2 (x_{11}, x_{12}, x_{13}) \quad (110)$$

$$\text{sujeito a: } 0,10 \leq x_{11} \leq 0,40 \quad (111)$$

$$20 \leq x_{12} \leq 80 \quad (112)$$

$$0,25 \leq x_{13} \leq 0,75 \quad (113)$$

$$\text{com, } y_1 = -43,2 - 0,51 x_{12} + 206,7 x_{13} + 0,12 x_{12}^2 - 178,8 x_{13}^2 \quad (114)$$

$$\text{e, } y_2 = 0,24 - 1,49 x_{13}^2 + 0,06 x_{11}x_{12}x_{13} \quad (115)$$

Otimização Não-Linear com Restrições

O aplicativo de otimização do Minitab® 18 utiliza a função otimização quadrática com restrições para encontrar os valores ótimos de duas funções separadamente. No Excel também está disponível a ferramenta de otimização GRG não linear, onde são adicionadas as restrições das funções a serem otimizadas. O resultado é uma combinação utópica é obtida, pela combinação dos valores ótimos de cada função otimizada separadamente. Porém, nesta otimização há sempre uma função prejudicada, pela otimização da outra função. Logo, tem-se a necessidade de otimizá-las conjuntamente, de modo a encontrar uma melhor resposta sem prejudicar nenhuma das funções. Ou seja, convertê-las em uma função multicritério.

As otimizações em Minitab® 18 e no Excel alcançaram os mesmos resultados para a combinação utópica, confirmando a significância da resposta. Os valores encontrados nos *software* apresentaram-se

muito próximos e dentro da região das combinações da fronteira de Pareto. Estas são identificadas como as melhores observações experimentais obtidas para cada uma das funções analisadas e não são dominadas por mais nenhuma combinação. Para os dois critérios da lixiviação, a representação gráfica da extração de zinco *versus* o teor de zinco no licor (Figura 99) ajuda a localizar os valores experimentais que satisfazem as condições de critérios não dominados (Vieceli et al., 2016a).

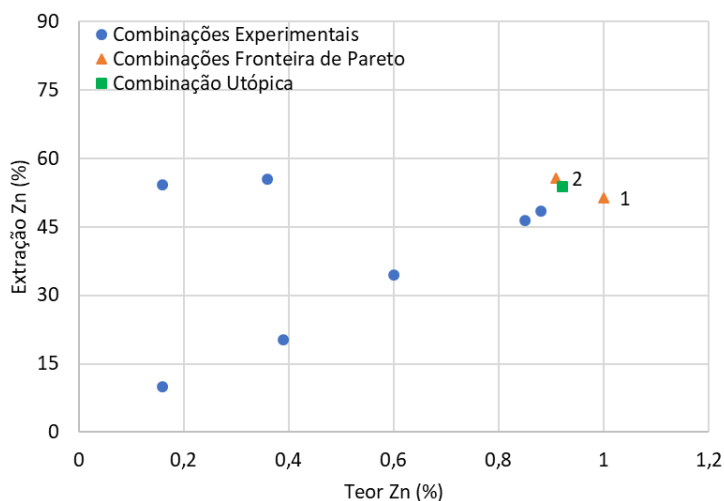


Figura 99. Representação das combinações experimentais observadas, fronteira de Pareto e combinação utópica no espaço das funções objetivo.

Pela análise da Figura 99 é possível verificar os valores ótimos encontrados em cada combinação (Tabela 36):

Tabela 36. Combinações ótimas de extração de zinco e teor de zinco

Combinação	Extração Zn (%)	Teor Zn no licor (%)
Fronteira de Pareto (1)	51,42	1,00
Fronteira de Pareto (2)	55,77	0,91
Utópica	53,75	0,92

Para ambas as combinações ótimas da fronteira de Pareto (ensaio 1 e 2), as condições ótimas das variáveis foram a razão sólido/líquido inicial de 40 % (p/v), temperatura 80 ° C e concentração de ácido sulfúrico de 0,5 mol.L⁻¹. Para a combinação utópica, com a otimização não linear da função extração de zinco, as condições otimizadas foram: 40 % (p/v), temperatura 80 ° C e concentração de ácido sulfúrico de 0,58 mol.L⁻¹. Por outro lado, para otimização não linear do teor de zinco no licor, as condições otimizadas foram: 40 % (p/v), temperatura 80 ° C e concentração de ácido sulfúrico de 0,67 mol.L⁻¹.

Otimização multicritério com Algoritmos Genéticos

Com base nos resultados dos modelos expostos previamente, os ensaios de reprocessamento hidrometalúrgico de lixiviação foram otimizados para previsão das melhores condições operacionais na obtenção da extração máxima e teor máximo do metal zinco no licor.

As funções objetivo foram incorporadas ao *software* MATLAB R2018b. A ferramenta **gamultiobj** foi utilizada para criar um conjunto ótimo de Pareto para a otimização da função multicritério. Através do algoritmo genético, **gamultiobj**, encontraram-se ótimos locais de Pareto. Na otimização definiu-se, primeiramente, a função multicritério e em seguida as variáveis em estudo, os seus limites ou restrições e a população inicial (tipo e tamanho). Consecutivamente, houve avaliação das características do problema com atribuição de pontos à população inicial, conforme as características dos indivíduos.

A combinação utópica, referida no tópico anterior, e fronteira de Pareto obtida pela otimização da função multicritério no MATLAB estão representadas na Figura 100.

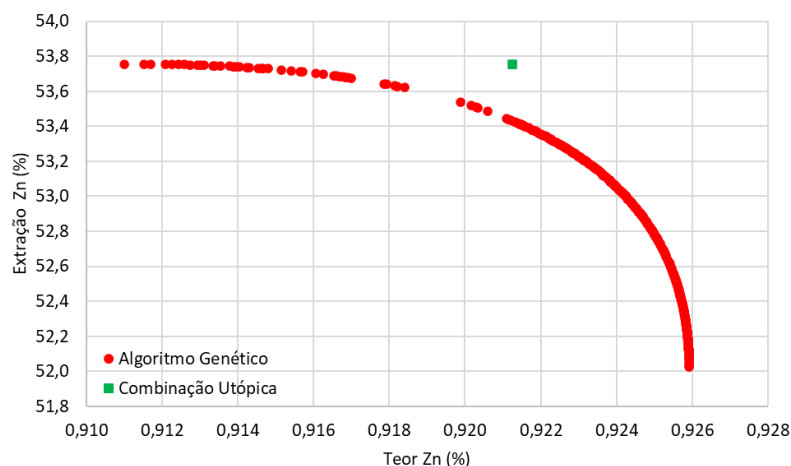


Figura 100. Fronteira de Pareto – Otimização multicritério no MATLAB.

A combinação utópica encontra-se além da fronteira de Pareto, pois, representa os ótimos das duas funções caso fossem analisadas separadamente. Portanto, os valores de extração Zn e teor Zn serão maiores nessa combinação.

A efeito de comparação, executou-se um segundo modelo de otimização multicritério designado busca de Pareto. Este modelo de otimização se dá pela pesquisa de padrões em um conjunto de pontos através da iteração destes pontos, ou de soluções não-dominantes. A busca de Pareto satisfaz todos os limites e restrições lineares em cada iteração. Teoricamente, o algoritmo converge para pontos mais próximos à verdadeira fronteira de Pareto. A Figura 101, apresenta as duas fronteiras de Pareto.

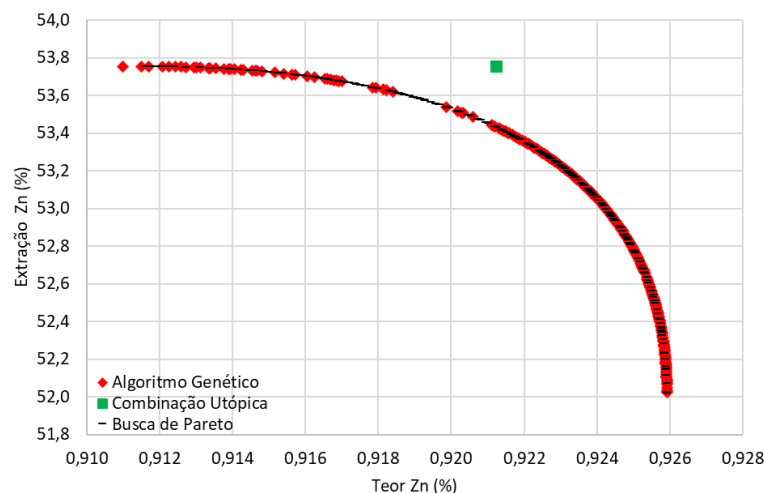


Figura 101. Comparação entre as duas fronteiras de Pareto encontradas.

Observam-se que ambos os modelos são muito próximos e não apresentam grandes diferenças nas fronteiras de Pareto obtidas. A Tabela 37 confirma os valores das funções otimizadas em cada modelo, e as condições operacionais para atingir cada resposta.

Tabela 37. Condições operacionais otimizadas no MATLAB para lixiviação de zinco

Modelo de otimização	Sólido/líquido inicial (p/v %)	Temperatura (°C)	H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Extração Zn (%)	Teor Zn no licor (%)
Algoritmo Genético	40	80	0,59	53,728	0,9148
Busca de Pareto	40	80	0,59	53,738	0,9142

A localização do ponto ótimo de cada fronteira de Pareto, dados pelos algoritmos do MATLAB, foi definida pelo ponto mais próximo da combinação utópica.

Por último, a comparação entre as alternativas, experimentais e otimizadas, de modo a encontrar a melhor combinação entre teor de zinco no licor e extração de zinco na lixiviação de zinco em reator (Figura 102).

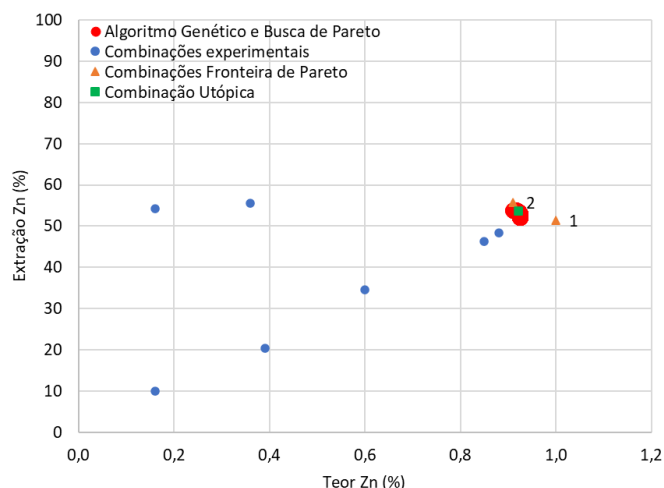


Figura 102. Comparação entre as alternativas otimizadas e experimentais.

A combinação experimental 1 apresentou-se além da fronteira de Pareto, entretanto, como réplica da combinação experimental 2, estes resultados podem ser explicados por algum erro experimental. Analisando a Figura 102 como um todo, compreende-se que a combinação utópica, as combinações da fronteira de Pareto, as combinações do algoritmo genético e busca de Pareto, estão bastante próximas. As diferenças nos resultados das funções objetivo é na casa dos milésimos, portanto, pode-se afirmar que os modelos de otimização foram efetivos em encontrar respostas muito próximas. As melhores condições operacionais, sugeridas para execução da lixiviação do zinco, e as respectivas funções objetivo ótimas, encontram-se na Tabela 38:

Tabela 38. Condições operacionais otimizadas para lixiviação de zinco

Condições Operacionais			Funções objetivo	
Sólido/líquido inicial (p/v %)	Temperatura (°C)	H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Extração Zn (%)	Teor Zn no licor (%)
40	80	0,59	53,73	0,91

Apesar das condições operacionais para lixiviação do zinco aqui apresentadas serem otimizadas, estas não provêm uma extração de zinco satisfatória. Pois, com apenas 53,73 % de extração apenas metade do conteúdo de zinco seria recuperado dos rejeitados de Cabeço do Pião. Pois, a otimização do circuito de lixiviação em reatores pode revelar uma melhoria dos valores finais de zinco obtidos no licor da lixiviação.

6.2.4 OTIMIZAÇÃO DO CIRCUITO DE LIXIVIAÇÃO EM REATORES

Conforme o estado da arte, secção 2.4.3, e pelas condições operacionais otimizadas na secção anterior pode-se propor um melhor dimensionamento do circuito de lixiviação do zinco. Como na Tabela 38, para a função objetivo extração de zinco, o valor ótimo encontrado foi de 53,73 %. Todavia, esta função pode ser otimizada ao considerar a inclusão de mais de um reator no circuito, de modo a torná-lo mais eficiente.

Para otimização do circuito de lixiviação da esfalerite em reatores foram consideradas as condições operacionais ótimas definidas na secção anterior. Ou seja, lixiviação com solução de ataque constituída

por H_2SO_4 , com concentração de $0,59 \text{ mol.L}^{-1}$, e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, razão sólido/líquido de 40% , agitada com uma velocidade de 225 rpm à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Considerou-se que as partículas do sistema tinham forma esférica, tamanho único, com raio médio equivalente à metade do D_{50} , definido pela distribuição granulométrica das Figuras 62 e 63.

Análogo à definição da secção 6.2.1, o mecanismo de controle predominante na reação de dissolução da esfalerite, é o controlo por difusão da camada limite. Deste modo, considerando o modelo de núcleo encolhedor (SCM), definiram-se os parâmetros para cálculo do tempo para completa conversão de uma partícula de esfalerite (Tabela 39):

Tabela 39. Parâmetros para cálculo do tempo para completa conversão de uma partícula de esfalerite

Densidade molar da esfalerite (ρ_B)	$4,10 \cdot 10^4 \text{ mol.m}^{-3}$
Raio médio das partículas (R_B)	$2,02 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
Coefficiente da reação (b)	1,00
Coefficiente de transferência de massa (K_f)	$1,00 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}^*$
Concentração de ácido sulfúrico (C_A)	$5,90 \cdot 10^2 \text{ mol.m}^{-3}$

(*) Valor aproximado segundo (Dutrizac & Macdonald, 1978; Fiúza, 2003).

portanto, tem-se:

$$\tau = \frac{\rho_B R_B}{3bK_f C_A} = 4679,10 \text{ s}$$

equivalente a 1,30 h (ou 78 min).

Com o tempo para completa conversão da partícula igual a 1,30 h, pela Equação 53 calculou-se a média da fração não convertida das partículas $1 - \bar{X}_B$, considerando o circuito com $j = 1, 2$ e 3 reatores em série. Os resultados são apresentados na Figura a seguir:

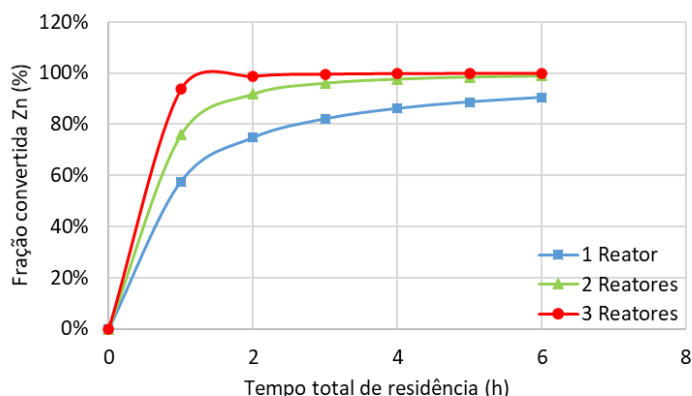


Figura 103. Otimização do circuito de lixiviação com 1, 2 e 3 reatores.

Os resultados representam a aplicação do modelo de núcleo encolhedor para o circuito da lixiviação de zinco aplicado ao reprocessamento de rejeitados de Cabeço do Pião. Considerando um tempo de residência total de 6 h o melhor circuito será 2 reatores em série, o que corresponde a uma conversão potencial de zinco acima de 95 % em 3 horas de residência.

6.3 FLUTUAÇÃO DE ARSENOPIRITE

Os ensaios de flutuação em células Denver (Figura 104) foram desenvolvidos no âmbito do projeto REMinE por Martins et al. (2018).



Figura 104. Célula Denver e ensaio de flutuação inversa.

Os ensaios de flutuação inversa, como estágio intermediário, tiveram como objetivo recuperar no flutuado o máximo de arsenopirite possível para reduzir os sulfuretos no material a ser enviado à lixiviação sob pressão. Paralelamente, os ensaios também tiveram como objetivo recuperar o mínimo possível de volframite na espuma, portanto, o máximo de volframite concentrada na polpa. O circuito de flutuação experimental foi executado em dois estágios: desbaste e lavagem, sob condições experimentais fixas.

Para composição das amostras, um volume substancial de rejeitados foi reservado a ser usado na alimentação da flutuação, em cada ensaio utilizou-se 1 kg de amostra. A análise química deste material é apresentada na Tabela a seguir:

Tabela 40. Análise química obtida por XRF da alimentação da flutuação inversa (Martins et al., 2018)

Metais	As	W	Zn	Cu
Teor médio (%)	16,83	0,38	1,43	0,62

Os ensaios de flutuação foram realizados com percentagem de sólidos de 30 % (p/v), pH = 4 ajustado com a adição de hidróxido de sódio (NaOH), injeção de ar constante no estágio de desbaste a uma taxa 8 L.min⁻¹ e no estágio de lavagem uma taxa constante de 10 L.min⁻¹. O tempo total de flutuação foi de 11 minutos, com desbaste de 5 minutos e lavagem de 6 minutos. Ao final de cada estágio, amostras da espuma flutuada e da polpa deprimida foram recolhidas para análise por espectroscopia de absorção atômica por chama.

Estes ensaios foram precedidos por vários experimentos para definição dos parâmetros a serem usados como variáveis em um teste fatorial. Antes de tudo, foi realizada uma etapa de deslameamento para remoção de partículas muito finas, que poderiam prejudicar a eficiência do processo de flutuação. Definiram-se as variáveis a serem investigadas: o tipo de coletor, dosagem de coletor e altura da camada de espuma (Martins et al., 2018). Os dados dos ensaios e suas respectivas variáveis são apresentados na Tabela 41.

Tabela 41. Dados experimentais flutuação inversa

Ordem Experimental	Variáveis			
	Tipo de Coletor	Altura da Coluna de Espuma (cm)	Dosagem de Coletor (g.t ⁻¹)	
			1 ^a	2 ^a
1	Maxgold900	3	30	15
2		6	30	15
3		3	45	22,5
4		6	45	22,5
5	Danafloat 507E	3	30	15
6		6	30	15
7		3	45	22,5
8		6	45	22,5

Os procedimentos para adição dos reagentes nos experimentos deram-se conforme representação esquemática da Figura 105:

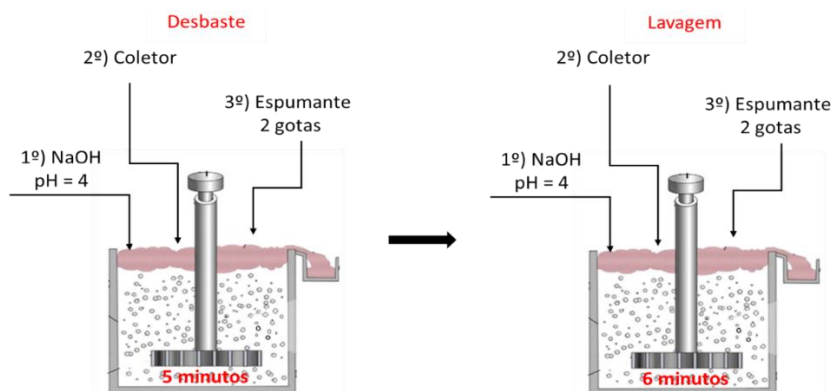


Figura 105. Estágios da flutuação inversa com detalhes da adição de reagentes(Adaptado de Wills, 2016).

6.3.1 CINÉTICA DE FLUTUAÇÃO

Os resultados dos ensaios experimentais da flutuação foram usados para o ajuste ao modelo cinético de primeira ordem e dos seus respectivos parâmetros, apresentados no Capítulo 2, secção 2.5.2. Com a equação cinética, $R_f = R_\infty [1 - \exp(-Kt)]$ (Equação 62) objetivaram-se conhecer os valores de R_∞ e K . Para este estudo, observou-se o comportamento cinético das partículas flutuadas de arsenopirite, consideradas como ganga e o comportamento das partículas de volframite como o mineral de interesse.

Os dados experimentais foram ajustados, pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos, conforme metodologia apresentada na secção 6.2.1. Os comportamentos cinéticos dos minerais estão registados nos gráficos a seguir.

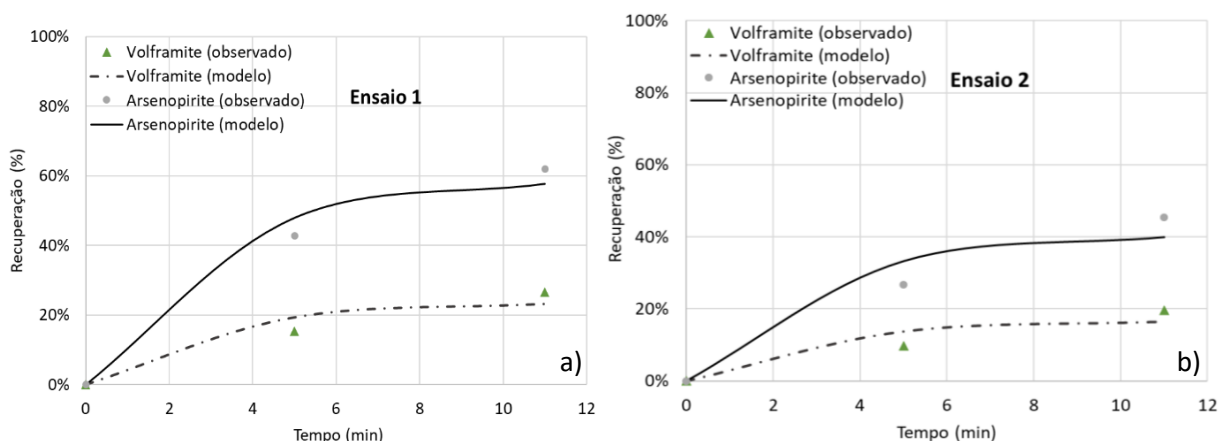


Figura 106. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 1 e b) ensaio 2.

Considerando a Figura 106 a), referente ao ensaio 1, observou-se que com uma menor altura (3 cm) da camada de espuma a recuperação acumulada da arsenopirite foi próxima a 60 %. Resultado bem mais satisfatório comparado ao ensaio 2 (Figura 106 b)), com altura de espuma de 6 cm, a recuperação de arsenopirite foi próxima a 40 %. Já para a volframite, a altura da camada de espuma não influenciou muito nos resultados da recuperação, variando entre de 23 e 16 % do ensaio 1 para o ensaio 2, respectivamente.

Alternativamente, para os ensaios 3 e 4 (Figura 107 a) e 107 b)), efetuados com maior dosagem de coletor, houve menor variação dos valores de recuperação de arsenopirite, entre 40 e 54 %, respectivamente, em relação a altura da coluna de espuma. Para a volframite, comparando com os ensaios anteriores de mesma altura, a maior dosagem de coletor não causou grandes alterações em sua recuperação.

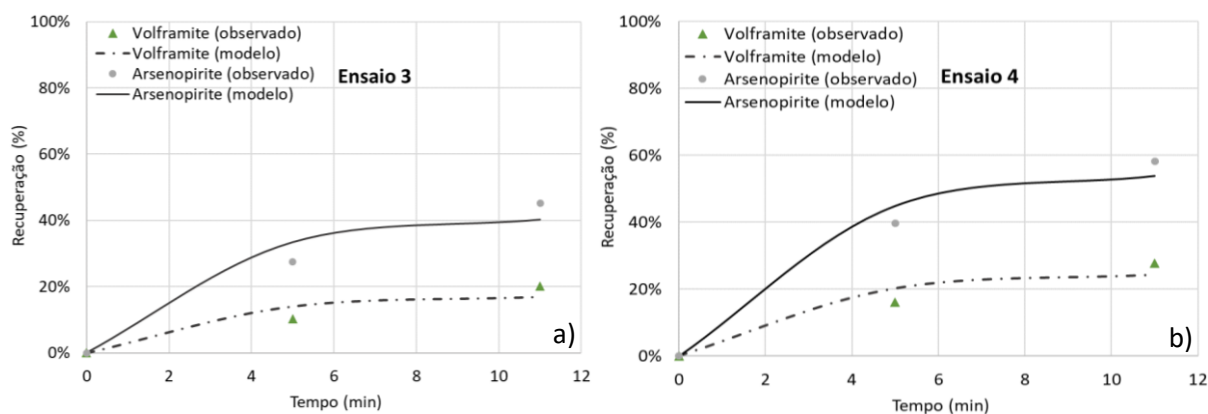


Figura 107. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 3 e b) ensaio 4.

Para os ensaios executados com o coletor Danafloat 507E, houve algumas diferenças nas curvas cinéticas (Figuras 108 e 109).

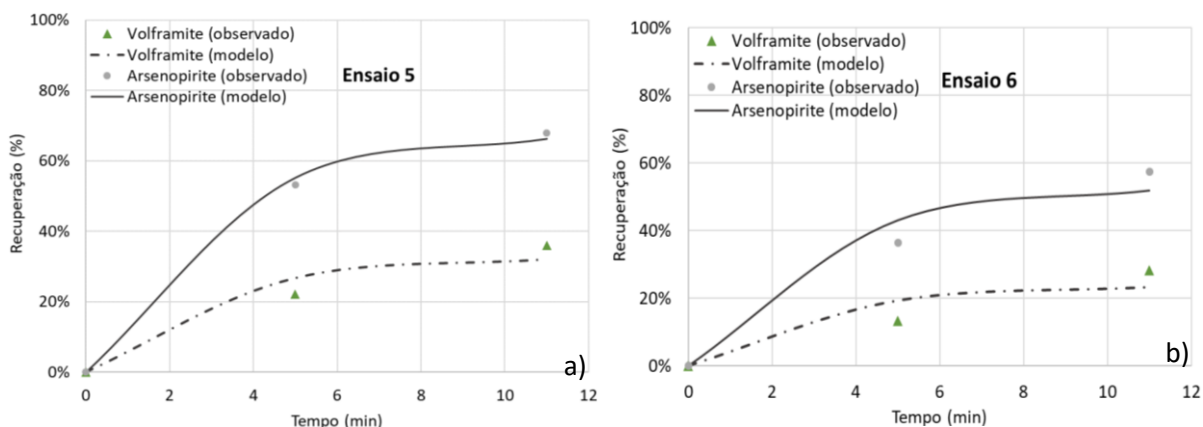


Figura 108. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 5 e b) ensaio 6.

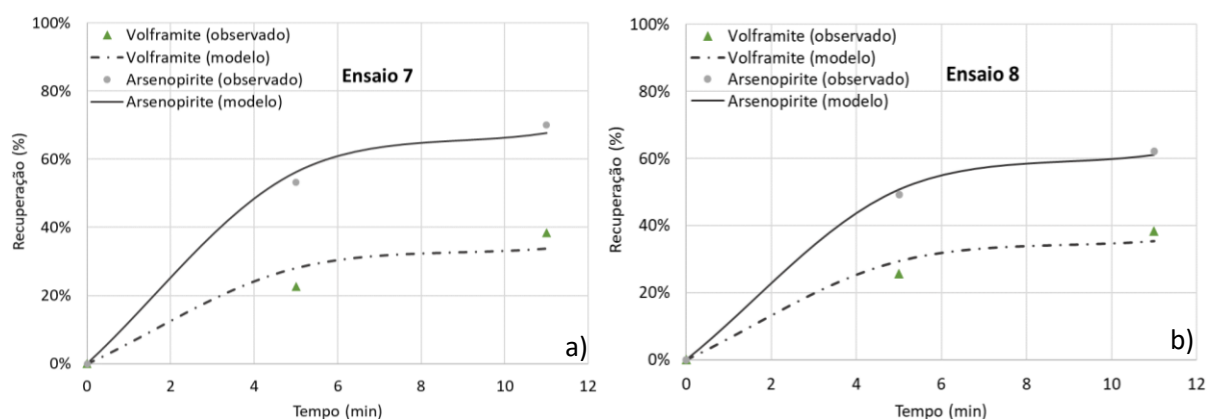


Figura 109. Recuperação acumulada observada e prevista pelo modelo cinético flutuação a) ensaio 7 e b) ensaio 8.

Os gráficos dos ensaios 5, 6, 7 e 8 (Figuras 108 e 109) apresentam uma diferença considerável na recuperação de ambos os minerais estudados, comparando aos ensaios efetuados sob as mesmas condições experimentais para o primeiro coletor. O coletor Danafloat 507E permitiu uma melhor recuperação de ambos os minerais, o que não é conveniente, pois a recuperação da volframite atingiu valor próximo a 40 %.

Os ajustes do modelo cinético da flutuação em relação aos dados experimentais e os parâmetros do modelo podem ser verificados na Tabela 42.

Tabela 42. Parâmetros ajustados ao modelo cinético da flutuação

Ensaio	Mineral	R_{∞} (%)	K (min^{-1})	R^{obs} (%)	R (%)	SQR	R^2
1	Volframite	20,63	0,11	26,52	23,18	0,00	92,47
	Arsenopirite	88,99	0,06	61,88	57,62	0,00	97,82
2	Volframite	20,63	0,08	19,66	16,42	0,00	86,93
	Arsenopirite	91,23	0,04	45,37	39,95	0,01	93,22
3	Volframite	20,63	0,08	20,17	16,95	0,00	87,70
	Arsenopirite	90,78	0,04	45,20	40,24	0,01	94,28
4	Volframite	21,68	0,11	27,80	24,30	0,00	97,42
	Arsenopirite	91,29	0,06	58,27	53,90	0,00	97,42
5	Volframite	34,61	0,09	35,95	32,04	0,00	94,42
	Arsenopirite	90,56	0,07	67,96	66,27	0,00	99,73
6	Volframite	29,24	0,08	28,31	23,27	0,01	84,79
	Arsenopirite	89,18	0,06	57,38	51,83	0,01	95,59
7	Volframite	24,64	0,14	38,44	33,83	0,01	93,19
	Arsenopirite	91,96	0,07	70,08	67,61	0,00	99,45
8	Volframite	22,47	0,16	38,35	35,30	0,00	97,08
	Arsenopirite	90,55	0,07	62,14	61,00	0,00	99,85

Analisando os resultados da Tabela 42, observa-se que a menor recuperação experimental/observada (R^{obs}) de volframite foi 19,66 % (ensaio 2), obtida pela flutuação com uma altura de espuma de 6 cm e com dosagem de 45 g.t^{-1} de coletor Maxgold900. Neste ensaio a recuperação de volframite prevista foi igual a 16,42 %, com tais valores o modelo tem um ajuste de 86,93 %. Para a R^{obs} de arsenopirite, o ensaio apresentou valor igual a 45,37 %, enquanto o valor estimado pelo modelo foi 39,95% com ajuste $R^2 = 93,22$ %.

O ensaio 3 apresentou parâmetros muitos próximos em relação ao ensaio 2, inclusive as constantes cinéticas foram iguais. O que talvez leva a concluir que o aumento da dosagem do coletor Maxgold900 panão cause tanto efeito na flutuação dos minerais em estudo ou o aumento da coluna de espumas.

A maior recuperação de arsenopirite foi encontrada no ensaio 7, com $R^{obs} = 70,08$ % e $R = 67,61$ %, o modelo teve um ajuste de 99,45 % em relação aos dados experimentais. Entretanto, como verificado na Figura 104 a), a recuperação da volframite apresentou-se elevada, com $R^{obs} = 38,44$ % e $R = 33,83$ % e R^2 de 93,19 %. Neste ensaio, as constantes cinéticas foram consideravelmente maiores, porém em oposição ao objetivo de minimizar a recuperação de volframite no flutuado.

Ainda em relação às contantes cinéticas, observou-se que a volframite tem maior constante que a arsenopirite, motivo pelo qual é recuperada primeiramente na espuma flutuada.

A partir dos ajustes de parâmetros, pode-se estimar o tempo ótimo de flutuação, t_{opt} , tempo que maximiza a função de eficiência de separação, $ES(t)$ (Vieceli et al., 2016b), definida a seguir:

$$ES(t) = R_{As}(t) - R_W(t) \quad (116)$$

em que R_{As} é a recuperação de arsenopirite e R_W a recuperação de volframite, no tempo t . A eficiência de separação pode ser entendida como uma relação entre o total de material que é perfeitamente separado e o total que é teoricamente separável (Wills, 2016).

Para maximização da eficiência de separação, a derivada de primeira ordem de sua função em relação ao tempo deve ser igual a zero. O tempo ótimo é encontrado conforme equações a seguir:

$$\frac{dES(t)}{dt} = 0 \quad (117)$$

$$\frac{d[R_{\infty,As}(1 - \exp^{-k_{As}t}) - R_{\infty,W}(1 - \exp^{-k_Wt})]}{dt} = 0 \quad (118)$$

$$\frac{R_{\infty,As}K_{As}}{e^{K_{As}t}} - \frac{R_{\infty,W}K_W}{e^{K_Wt}} = 0 \quad (119)$$

$$\ln \left[\frac{R_{\infty,As}K_{As}}{e^{K_{As}t}} \right] = \ln \left[\frac{R_{\infty,W}K_W}{e^{K_Wt}} \right] \quad (120)$$

$$\ln \left[\frac{R_{\infty,As}K_{As}}{R_{\infty,W}K_W} \right] = K_{As}t - K_Wt \quad (121)$$

$$t_{otm} = \frac{\left[\ln \frac{R_{\infty,As}K_{As}}{R_{\infty,W}K_W} \right]}{(K_{As} - K_W)} \quad (122)$$

onde $R_{\infty,As}$ é a recuperação máxima de arsenopirite, $R_{\infty,W}$ é a recuperação máxima de volframite, K_{As} a constante cinética da arsenopirite, K_W a constante cinética da volframite.

Alguma atenção deve-se ter em relação ao tempo ótimo, uma vez que, a constante cinética do mineral de interesse a ser fluado (arsenopirite) é menor que, a constante cinética do mineral de interesse a ser recuperado no deprimido (volframite), verificado pela Tabela 42. As curvas de recuperação do mineral e da ganga apresentam-se aproximadamente paralelas após determinado tempo (Figuras 103 - 106), portanto a diferença entre as recuperações destes minerais é dada pela eficiência de separação máxima ($ES_{máx}$) (Vieceli et al., 2016b):

$$ES_{máx}(t) = R_{\infty,As}(t) - R_{\infty,W}(t) \quad (123)$$

A eficiência separação máxima é um valor assintótico encontrado, teoricamente, por um tempo de flutuação muito longo ou infinito. Deste modo, uma melhor aproximação ao tempo ótimo de flutuação pode ser definida como o intervalo do tempo necessário para atingir um valor entre 95% a 99% da $ES_{máx}$ (Vieceli et al., 2016b). Calculam-se os tempos de flutuação t_{95} e t_{99} pela solução da equação a seguir:

$$R_{As}(t) - R_W(t) - \frac{\beta}{100}(R_{\infty,As} - R_{\infty,W}) = 0 \quad (124)$$

com β igual a 95 ou 99.

Resolvendo a Equação 124 em ordem a t , tem-se:

$$R_{\infty,As} - \frac{R_{\infty,As}}{e^{K_{As}t}} - R_{\infty,W} + \frac{R_{\infty,W}}{e^{K_W t}} = \frac{\beta}{100}(R_{\infty,As} - R_{\infty,W}) = 0 \quad (125)$$

$$\frac{1}{e^t} \left(-\frac{R_{\infty,As}}{e^{K_{As}}} + \frac{R_{\infty,W}}{e^{K_W}} \right) = \left[\frac{\beta}{100}(R_{\infty,As} - R_{\infty,W}) - R_{\infty,As} + R_{\infty,W} = 0 \right] \quad (126)$$

$$t = \left[\frac{\left(\frac{R_{\infty,W}}{e^{K_W}} - \frac{R_{\infty,As}}{e^{K_{As}}} \right)}{\frac{\beta}{100}(R_{\infty,As} - R_{\infty,W}) - R_{\infty,As} + R_{\infty,W}} \right] \quad (127)$$

A Tabela 43 apresenta o módulo do tempo ótimo de flutuação, os respectivos valores ótimos $ES(t_{om})$, t_{95} , t_{99} e a $ES_{máx}$, encontrados para os dados experimentais dos ensaios de flutuação inversa.

Tabela 43. Parâmetros ótimos da flutuação inversa.

Ensaio	$ t_{om} $ (min)	$ES(t_{om})$ (%)	t_{95} (min)	t_{99} (min)	$ES_{máx}$ (%)
1	18,90	44,73	2,94	4,55	68,36
2	24,65	42,55	2,96	4,57	70,59
3	22,66	40,16	2,96	4,57	70,15
4	14,84	35,77	2,95	4,56	69,61
5	37,13	51,12	2,93	4,54	55,95
6	36,96	51,13	2,95	4,56	59,95
7	10,69	31,17	2,94	4,55	67,31
8	5,98	16,36	2,96	4,57	68,08

Pelos dados da Tabela 43, os tempos ótimos de flutuação são todos valores negativos, pois $K_w > K_{As}$, por isso não indicam a eficiência de separação $ES(t_{om})$ como máxima. Neste caso, utilizam-se das estimativas de tempos t_{95} e t_{99} , que aparentaram ser razoavelmente mais próximas de um tempo ótimo ao calcular os valores de eficiência de separação máxima.

Considerando os valores de t_{95} e t_{99} , necessários para que a eficiência de separação seja 95 e 99 % da $ES_{máx}$, o ensaio de flutuação mais bem-sucedido foi o ensaio 2. Porém, os ensaios 3 e 4 apresentaram valores $ES_{máx}$ muito próximos a 70 % e tempo ótimo (t_{95} e t_{99}) muito semelhantes. Este teve a eficiência de separação máxima de 70,59 %, sob as condições operacionais: altura da coluna de espuma 6 cm e

dosagem do coletor Maxgold900 de 45 g.t⁻¹. O tempo próximo do ótimo de flutuação estaria entre 2,96 e 4,57 min (média 4 min).

6.3.2 MODELO DE REGRESSÃO DA FLUTUAÇÃO

O estudo do comportamento das variáveis operacionais da flutuação do arsénio e tungsténio, também, considerou a seleção de modelos de regressão adequados às respostas deste sistema. Com a análise dos resultados do modelo cinético da flutuação, escolheram-se os fatores que mais influenciaram a reação. Os dados experimentais foram inseridos no suplemento *Análise de Dados* do EXCEL®, primeiramente, para verificar a variabilidade dos resultados experimentais e entendê-los melhor. Em seguida, alguns parâmetros de estatística descritiva foram definidos (Tabelas 44 e 45).

Tabela 44. Resultados experimentais flutuação com coletor Maxgold 900 (n=4)

Coletor Maxgold900				
Estatística Descritiva	Teor As	Recuperação As	Teor W	Recuperação W
Média	18,13	52,68	0,18	23,54
Erro Padrão	0,07	4,33	0,00	2,11
Mediana	18,14	51,82	0,18	23,35
Desvio Padrão	0,13	8,66	0,01	4,22
Variância da Amostra	0,02	75,06	0,00	17,79
Mínimo	17,98	45,20	0,17	19,66
Máximo	18,26	61,88	0,19	27,80

Tabela 45. Resultados experimentais flutuação com coletor Danafloat 507E (n=4)

Coletor Danafloat 507E				
Estatística Descritiva	Teor As	Recuperação As	Teor W	Recuperação W
Média	18,11	65,33	0,22	35,26
Erro Padrão	0,07	2,19	0,01	2,39
Mediana	18,14	65,05	0,21	37,15
Desvio Padrão	0,14	4,37	0,02	4,78
Variância da Amostra	0,02	19,12	0,00	22,82
Mínimo	17,93	61,13	0,20	28,31
Máximo	18,24	70,08	0,25	38,44

Observando as informações das Tabelas 44 e 45 em conjunto com modelos cinéticos pode-se concluir, que as variações dos níveis das variáveis do sistema não provocaram grande efeito nas suas respostas. Em outras palavras, todas as respostas apresentadas detiveram um desvio padrão muito pequeno em relação à média dos valores medidos. Conclui-se, que os ensaios não alcançaram grande variabilidade nos resultados e, que possivelmente seja difícil ajustar um modelo de regressão no espaço amostrado.

Os ensaios realizados com o coletor Maxgold900 foram mais efetivos considerando de recuperação de arsénio e menor recuperação de tungsténio, e com isso uma melhor eficiência de separação. Com a análise experimental adotaram-se apenas os ensaios com este coletor. Com o uso da ferramenta de análise de regressão do Excel, executou-se o estudo de regressão linear múltipla para as seguintes respostas do sistema: recuperação de arsénio, teor de arsénio, recuperação de tungsténio e teor de

tungsténio. A Tabela 46 apresenta as condições experimentais de cada ensaio com coletor Maxgold900 e suas respectivas respostas.

Tabela 46. Condições experimentais e respostas dos ensaios de flutuação utilizando coletor Maxgold 900

Ordem experimental	Variáveis Independentes		Respostas observadas			
	Altura da espuma (m)	Dosagem do coletor (g.t ⁻¹)	Recuperação As (%)	Teor As (%)	Recuperação W (%)	Teor W (%)
1	3	45	61,88	18,05	26,52	0,17
2	6	45	45,37	18,23	19,66	0,17
3	3	67,5	45,20	17,98	20,17	0,18
4	6	67,5	58,27	18,26	27,80	0,19

A análise de variância (ANOVA) foi empregue para verificar os modelos ajustados, alguns dos resultados são apresentados na Tabela 47.

Tabela 47. Resumo da análise de variância da regressão linear múltipla do Excel.

	Recuperação As	Teor As	Recuperação W	Teor W
Valor-F	0,01	10,06	0,01	3,56
F de Significância	0,99	0,22	0,99	0,35
Grau de Liberdade	2	2	2	2
Valor-p (interseção)	0,40	0,01	0,51	0,08
Valor-p (altura)	0,93	0,14	0,97	0,35
Valor-p (dosagem coletor)	0,92	0,83	0,92	0,28

Com o intervalo de confiança ($1-\alpha$) para a análise de variância foi 95%, através dos testes *valor-F* e *valor-p* avaliou-se a adequação dos modelos de regressão. Os parâmetros apresentados na Tabela 43 permitem afirmar, que nenhum dos modelos de regressão das respostas testadas apresentou-se bem ajustado. O teste *valor-F*, para todos os modelos F_0 , foi inferior à distribuição *F-Snedecor* com significância de 0,05% ($F-Snedecor = 199,5$). O que permite afirmar que não há razão para ajustar um modelo de segunda ordem às respostas do sistema.

Em todos os modelos os valores do *F de significância* (ou *valor-p*) apresentaram-se maiores que o nível de significância ($\alpha = 0,05$). De modo que, o teste não rejeita a hipóteses H_0 para os coeficientes, ou seja, os coeficientes do modelo de regressão múltipla são nulos.

Por último, a análise dos *valores-p* em relação a adequação dos termos ao modelo que exibiram valores superiores ao nível de significância ($\alpha = 0,05$), não sendo variáveis estatisticamente significantes e podendo ser excluídas dos modelos. Com exceção do *valor-p* = 0,01 para o coeficiente altura, na resposta teor de arsénio, previu-se alguma relação com esta resposta. Pelo que, decidiu-se estudar a relação estatística entre o teor de arsénio e a altura da camada de espuma na flutuação.

Diante destes resultados, prosseguiram-se com a análise estatística no Minitab® 18, pela ferramenta *Assistente*, que auxilia diretamente a regressão e fornece relatórios mais completos a respeito das estatísticas experimentais. O método dos mínimos quadrados foi utilizado para ajuste do modelo de regressão linear simples da flutuação. A tabela ANOVA modificada encontrada foi:

Tabela 48. Tabela ANOVA modificada para modelo de regressão da flutuação

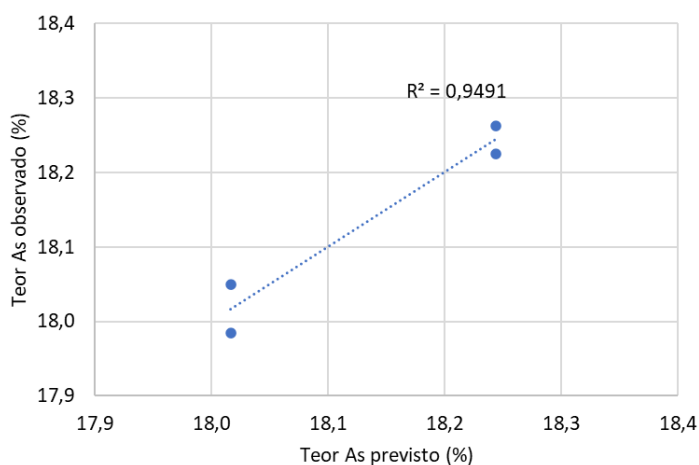
Fonte	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	Valor-F	Valor-p
Modelo	1	0,052	0,052	37,29	0,026
Erro	2	0,003	0,001		
Total	3	0,055			

Pela Tabela 48, considerando ainda um intervalo de confiança 95 %, o teste *valor-F*, com $F_0 = 37,29$, mostrou-se superior à distribuição *F-Snedecor* com significância de 0,05% ($F\text{-Snedecor} = 18,51$). Portanto, o modelo de regressão linear de primeira está bem ajustado, não sendo necessário ajustar um modelo de segunda ordem. Ao avaliar o *valor-p* = 0,026, valor inferior ao nível de significância ($\alpha = 0,05$), inferiu-se que a relação entre a resposta teor de arsénio e a variável altura da camada de espuma é estatisticamente significativa. Com isso, tem-se o modelo de regressão linear para a resposta teor de arsénio (y_3) flutuado com coletor Maxgold 900:

$$y_3 = 17,79 + 0,08 x_{21} \quad (128)$$

sendo x_{21} a altura da camada de espuma na célula de flutuação.

Para os dados experimentais da flutuação de arsénio, o modelo de regressão linear simples é significativo e encontra-se bem ajustado. Esta adequação, também, pode ser verificada pela análise do gráfico residual, Figura 110.

**Figura 110.** Resposta Teor As previsto versus Teor As observado.

A Figura 110 mostra, que a diferença dos valores previstos em relação aos valores observados do teor de arsénio é bem pequena. Apesar do pequeno tamanho da amostra, 95 % da variabilidade da resposta pode ser explicada pelo modelo de regressão.

Como o modelo apresentado pelo Minitab® 18 se adequa bem aos dados, o mesmo poderá ser utilizado para prever outros valores de respostas em diferentes condições operacionais para a altura da espuma.

Pode-se afirmar, que há uma correlação linear positiva entre a altura e teor de arsénio, ou seja, quando a altura da camada de espuma aumenta o teor de arsénio flutuado tenderá a aumentar.

A inadequação dos modelos de regressão aos ensaios de flutuação não possibilita a verificação das condições ótimas do sistema. Contudo, não é impedimento em dizer que os ensaios foram eficientes, mas as variáveis escolhidas e níveis adotados não foram estatisticamente representativos e não influenciaram efetivamente nos efeitos do sistema.

O modelo de regressão linear simples para o teor de arsénio poderá, entretanto, ser otimizado a fim de alcançar a melhor altura dentro o intervalo estudado. Pelo que, o estudo dos modelos cinéticos de flutuação indicará o melhor ensaio que atendam as funções objetivo do sistema.

6.3.3 OTIMIZAÇÃO DA FLUTUAÇÃO

O modelo encontrado para a flutuação concentra-se numa única equação/função, que pode determinar o melhor desempenho do sistema através da sua otimização, considerando algumas restrições da pesquisa experimental. Apresenta-se o modelo de otimização mono-critério para a função teor de arsénio:

$$\text{Máx. } y_3(x_{21}) \quad (129)$$

$$\text{sujeito a: } 3 \leq x_{21} \leq 6 \quad (130)$$

$$\text{com, } y_3 = 17,79 + 0,08 x_{21} \quad (131)$$

Otimização Linear com Restrições

Para a otimização de uma única função objetivo, está disponível no Excel, a otimização de funções lineares, denominada, LP *Simplex* com as respectivas restrições, através desta aplicação, otimizou-se a função objetivo teor de arsénio no flutuado. O valor ótimo da função alcançado foi de 18,27 %, que apresenta diferença mínima comparada ao valor encontrado pelo aplicativo *Assistente* do Minitab® 18, o qual obteve uma resposta de 18,24% para o teor de As.

Na Figura 111, tem-se as combinações experimentais observadas, a combinação da fronteira de Pareto e a combinação utópica para função teor de arsénio.

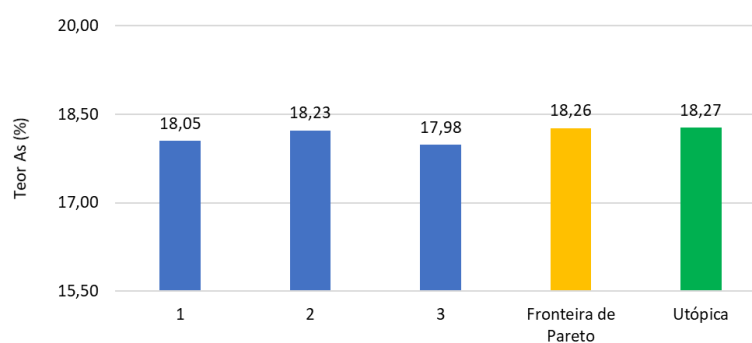


Figura 111. Representação das combinações experimentais, fronteira de Pareto e combinação utópica no espaço da função objetivo.

Neste caso, a combinação da fronteira de Pareto foi a melhor observação experimental obtida para a função analisada e não é dominada por mais nenhuma. Observa-se, que a combinação utópica do Excel é muito próxima ao valor máximo da combinação da fronteira de Pareto, assim sendo o ensaio 4 é não dominado por mais nenhum outro e obteve a melhor resposta para a função teor de arsénio. No geral todas as combinações são bem próximas, como inferido no estudo cinético, os limites das variáveis não afetaram efetivamente nas respostas da flutuação.

Diante do exposto na secção 6.3, pelo modelo cinético ajustados aos dados experimentais obtidos, o ensaio 4 foi considerado como o melhor ensaio de flutuação e, portanto, as condições ótimas para esta etapa do reprocessamento são: bom ajuste dos dados R^2 , teor de W no deprimido é maior, eficiência de separação próxima de 70 %

Tabela 49. Dados operacionais da flutuação para recuperação de arsenopirite no flutuado

Condições Operacionais		Recuperação		Constante cinética	
Altura da coluna de espuma (cm)	Dosagem do coletor (g.t ⁻¹)	W (%)	As (%)	K_W (min ⁻¹)	K_{As} (min ⁻¹)
6	67,5	24,30	53,90	0,11	0,06

6.4 LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO DO TUNGSTÊNIO

Os ensaios de lixiviação em autoclave, sob pressão e a alta temperatura, foram desenvolvidos no âmbito do projeto REMinE. A autoclave foi alimentada com amostras de 0,4 kg de rejeitados de Cabeço do Pião. Os ensaios decorreram com velocidade média de rotação da solução de 400 rpm, solução composta por $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeWO}_4$ a uma razão molar igual a 50 e razão de sólido/líquido de 50 % (p/v). Este processo foi efetuado com adição de hidróxido de sódio (NaOH , 40 mol.L⁻¹), reagente químico lixiviante. Durante a lixiviação em autoclave foram medidos os parâmetros pH e E_c . No final dos ensaios, os licores foram filtrados e os resíduos sólidos analisados via XRF.

As variáveis operacionais, tais como, temperatura, pressão e tempo de residência foram alteradas com o objetivo de verificar a variação da extração do tungsténio no licor solúvel. Os dados dos ensaios e suas respectivas variáveis são apresentados na Tabela 50.

Tabela 50. Dados experimentais da lixiviação sob pressão para recuperação de tungsténio.

Ordem Padrão	Ordem Experimental	Variáveis		
		Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo de Residência (h)
1	13	220	15	2
2	19	212	15	2
3	20	220	18	2
4	21	212	12	2
5	22	228	18	2
6	23	220	15	1
7	24	220	15	1,5

6.4.1 MODELO DE REGRESSÃO DE LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO

Para descrever o comportamento das variáveis operacionais da lixiviação sob pressão do tungsténio, é necessário encontrar um modelo de regressão adequado às respostas deste processo. Com a análise dos resultados, escolheram-se os fatores que mais influenciaram na reação de lixiviação do tungsténio. Conforme metodologia de análise de regressão dos processos hidrometalúrgicos anteriores, os dados experimentais e as respostas do sistema foram inseridos no Excel (Tabela 51).

Tabela 51. Condições experimentais e respostas dos ensaios de lixiviação sob pressão do tungsténio

Ordem Padrão	Ordem Experimental	Variáveis Independentes			Respostas	
		Temperatura (°C; x_{31})	Pressão (bar; x_{32})	Tempo de Residência (h; x_{33})	Extração W (%; y_4)	Teor W no resíduo sólido (%; y_5)
1	13	220	15	2	84,45	0,058
2	19	212	15	2	84,44	0,058
3	20	220	18	2	89,89	0,038
4	21	212	12	2	86,18	0,051
5	22	228	18	2	87,74	0,044
6	23	220	15	1	75,68	0,088
7	24	220	15	1,5	83,06	0,061

Os modelos de regressão foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, da mesma forma feita anteriormente. Porém, a análise no Excel mostrou-se inadequada ou com falta de ajuste para os modelos de regressão linear múltipla sugeridos.

No Minitab® 18, considerou-se o ajuste de parâmetros para um modelo de segunda ordem, com interação entre dois e três fatores. O modelo de regressão de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da lixiviação sob pressão para a extração de tungsténio foi:

$$y_4 = 112,7 - 9,74 x_{32} + 44,7 x_{33} + 0,34 x_{32}^2 - 11,98 x_{33}^2 \quad (132)$$

considerando como variáveis independentes: x_{32} a pressão e x_{33} o tempo de residência.

Para o teor de tungsténio, no resíduo sólido no final da lixiviação, a melhor equação ajustada aos dados foi:

$$y_5 = -0,06 + 0,04x_{32} - 0,17x_{33} + 0,001 x_{32}^2 + 0,05 x_{33}^2 \quad (133)$$

Com intervalo de confiança igual a 95 % para a análise de variância, avaliaram-se os testes *valor-F* e *valor-p*, os resultados são apresentados na Tabela 52:

Tabela 52. ANOVA modificada para os modelos de regressão do Minitab® 18 para extração e teor de tungstênio na lixiviação sob pressão

Resposta	Fonte	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	Valor-F	Valor-p
Extração W	Modelo	4	119,97	29,99	25,80	0,038
	Resíduos	2	2,33	1,16		
	Total	6	122,30			
Teor W no resíduo sólido	Modelo	4	0,002	0,000	43,60	0,023
	Resíduos	2	0,000	0,000		
	Total	6	0,002			

Para a resposta extração de tungstênio (y_4), o modelo teve o *valor-F*, $F_0 = 25,80$, superior à distribuição *F-Snedecor* = 19,33, confirmando a sua significância. O *valor-p* = 0,038 foi menor que $\alpha = 0,05$, assegurando uma forte relação entre as variáveis, pressão (x_{32}) e tempo de residência (x_{33}), com a resposta extração de tungstênio.

Para a resposta teor de tungstênio no resíduo sólido (y_5), um modelo de segunda ordem também foi encontrado, com *valor-F*, $F_0 = 43,60$, superior à distribuição *F-Snedecor* com significância de 0,05%. O *valor-p* = 0,023 confirma a forte relação entre as variáveis independentes, x_{32} e x_{33} , com a resposta teor de tungstênio no resíduo sólido.

Os dados experimentais da lixiviação sob pressão do tungstênio foram bem ajustados aos dois modelos estatisticamente significativos. Os gráficos residuais, da Figura 112 a) e 112 b), mostram a adequação aos modelos de regressão com $R^2 > 98\%$.

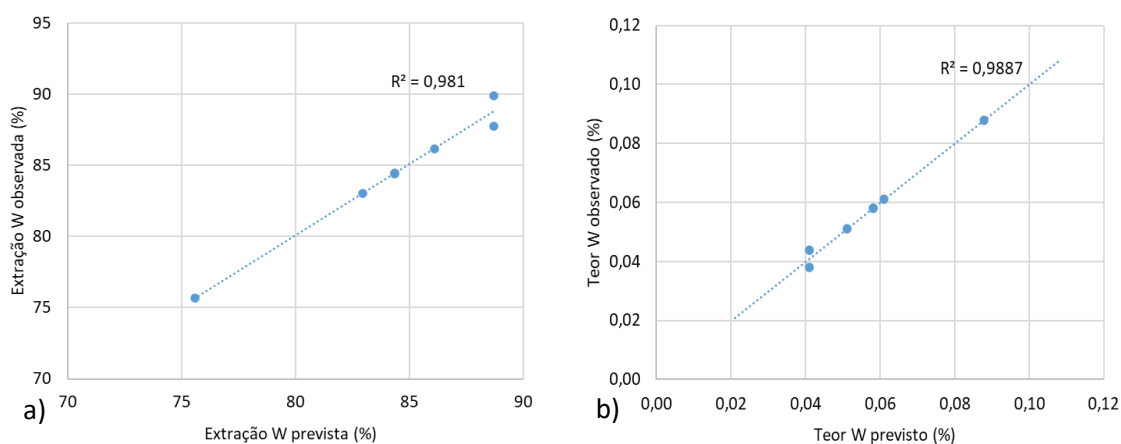


Figura 112. a) Respostas observadas versus previstas da extração de tungstênio e b) Respostas observadas versus previstas do teor de tungstênio no resíduo sólido.

Observa-se uma pequena diferença entre os valores previstos e observados, contudo os coeficientes de determinação (R^2) apresentaram-se maiores que 98 %, ou seja, a grande maioria da variabilidade dos dados experimentais é explicada pelos modelos de regressão.

Em relação à distribuição *t-Student* com os valores absolutos dos efeitos padronizados das variáveis, das interações entre fatores e dos termos quadráticos, obtiveram-se os gráficos de Pareto para cada modelo (Figura 113 a) e 113 b)).

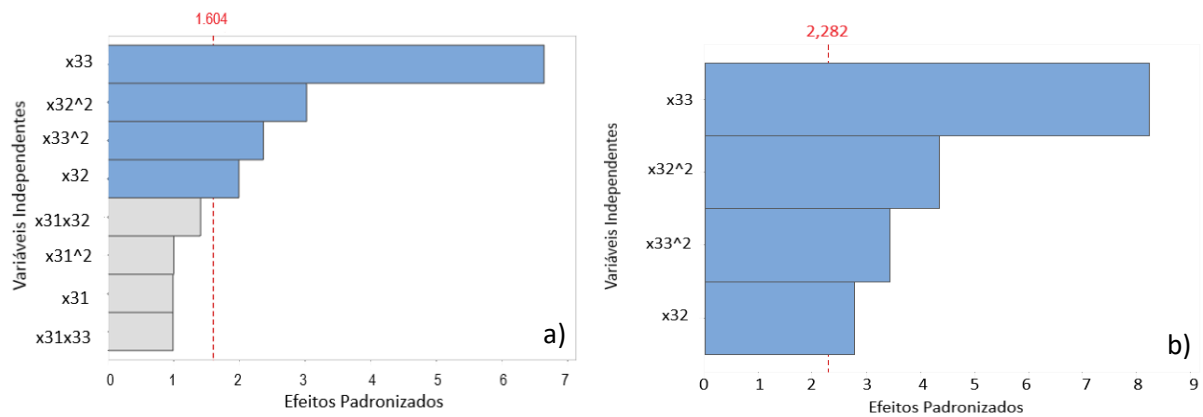


Figura 113. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis do modelo de regressão a) extração de tungstênio e b) teor de tungstênio no resíduo sólido.

Os gráficos de Pareto mostram todos os efeitos nas respostas extração de tungstênio e teor de tungstênio no resíduo sólido. Para a extração de tungstênio (Figura 113 a)), a linha tracejada marca 1,604 na abscissa, para um nível de significância de 0,25% (0,875 quantis da distribuição *t-Student* com quatro graus de liberdade). As variáveis e os fatores de interação x_{33} , x_{32}^2 , x_{33}^2 e x_{32} , foram estatisticamente significativos nesta ordem de importância. A variável tempo de residência (x_{33}) teve *valor-t* = 6,64, seguido pelo efeito quadrático da pressão (x_{32}^2) *valor-t* = 3,03, pelo efeito quadrático do tempo de residência (x_{33}^2) e a pressão (x_{22}). Considerando o teste-*t*, os efeitos x_{31} e x_{31}^2 e os fatores de interação $x_{31}x_{32}$ e $x_{31}x_{33}$ não foram estatisticamente significativos e foram excluídos do modelo.

Já a distribuição *t-student* para o teor de tungstênio no resíduo sólido (Figura 113 b)) obteve um valor de 2,282 com nível de significância de 0,15 % (quantis de 0,925 da distribuição *t-Student* com quatro graus de liberdade). Sendo as variáveis e termos interação x_{33} , x_{32}^2 , x_{33}^2 e x_{32} estatisticamente significativos nesta ordem de importância, assim como no modelo de extração de W. A variável tempo de residência (x_{33}) teve *valor-t* = - 8,25, seguido pelo efeito quadrático da pressão (x_{32}^2) *valor-t* = - 2,78, pelo efeito quadrático do tempo de residência (x_{33}^2) e a pressão (x_{22}). Considerando o teste-*t*, a variável temperatura foi suprimida do modelo de regressão, pois seus coeficientes apresentaram valores bem pequenos em relação os outros coeficientes do modelo. Pelo que, todos os termos no modelo (x_{33} , x_{32}^2 , x_{33}^2 e x_{32}) foram estatisticamente significativos.

Consideremos a superfície de resposta do modelo de regressão para a extração de tungstênio na lixiviação sob pressão, com as variáveis pressão e tempo de residência (Figura 114):

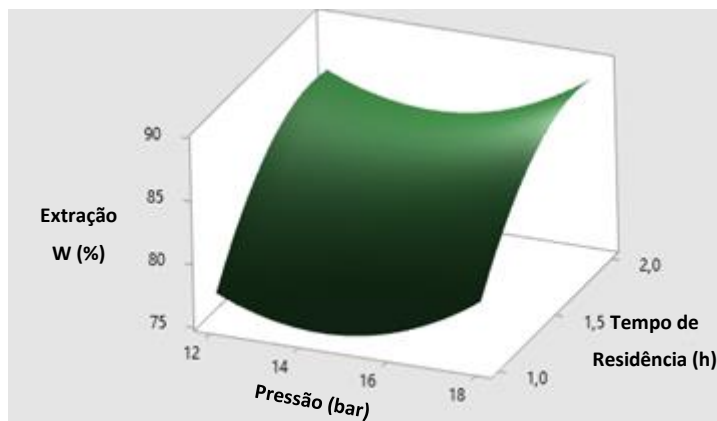


Figura 114. Superfície de resposta do modelo de regressão extração de tungsténio.

O gráfico de contorno correspondente à superfície tridimensional anterior foi:

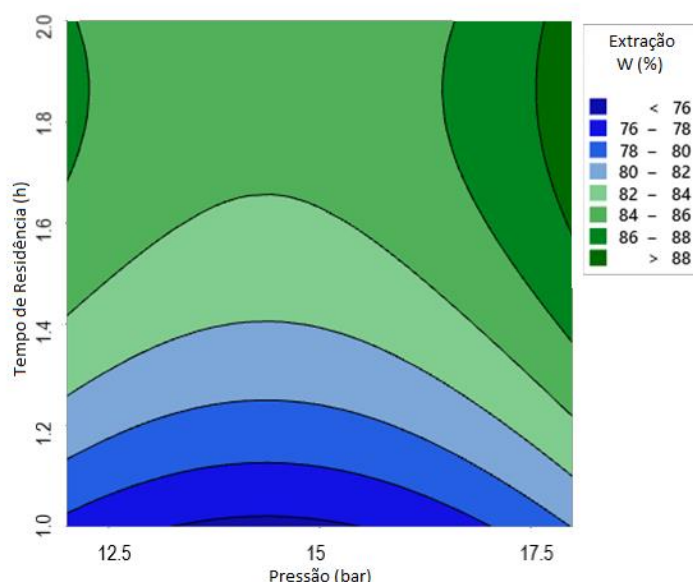


Figura 115. Gráfico de contorno dos efeitos da pressão e do tempo de residência na extração de tungsténio.

Da observação da Figura 114 e 115, podemos concluir que os melhores resultados para extração de tungsténio podem ser alcançados com lixiviação sob pressão entre 17,5 -18 bar. Estes resultados podem ser eficazes caso o tempo de residência dure cerca de 1,6 a 2,0 horas. A região óptima das condições operacionais para melhor extração do tungsténio, portanto, está localizada nestas condições específicas. A variável temperatura (x_{31}) não teve efeito significativo na função objetivo, extração de tungsténio (y_4), pelas condições consideradas e pelo modelo encontrado. O valor ótimo previsto para esta resposta pelo otimizador do Minitab® 18 foi de 89,03 % com $x_{32} = 18$ bar e $x_{33} = 1,87$ h, muito próximo ao valor máximo experimental 89,89 %.

Para o modelo de regressão do teor de tungsténio no resíduo sólido, conforme a Equação 133, foram consideradas as variáveis pressão e tempo de residência para inserção no modelo. A análise de regressão no Excel, sugeriu a eliminação da variável temperatura e, logo não aparece na superfície de resposta da Figura 116.

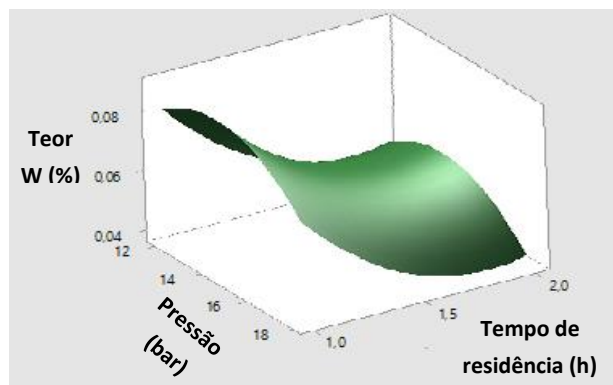


Figura 116. Superfície de Resposta do modelo de regressão teor de tungstênio no resíduo sólido.

A partir da Figura 116, traça-se o gráfico de contorno equivalente:

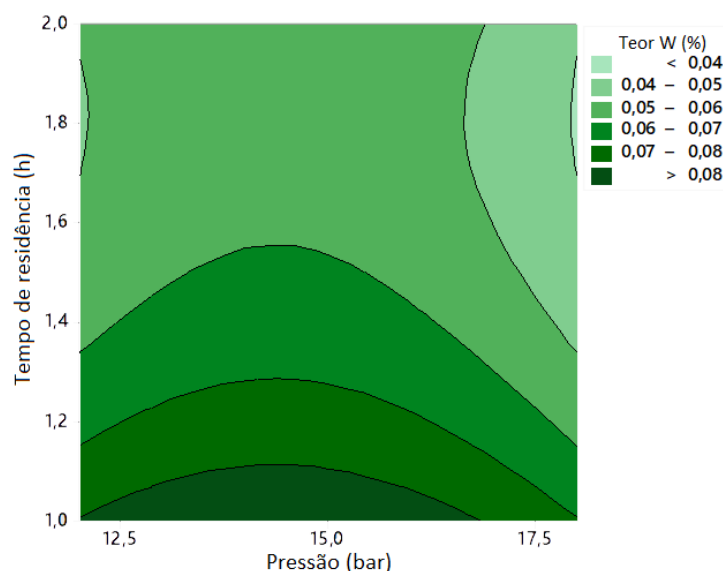


Figura 117. Gráfico de contorno dos efeitos da pressão e tempo de residência no teor do tungstênio no resíduo sólido.

Observando as Figura 116 e 117, verifica-se um maior teor de tungstênio no resíduo sólido da lixiviação para pressões até próximas a 14 bar, concomitante com o aumento do tempo de residência. Este comportamento deixa de se verificar para pressões no interior do reator superiores a 14 bar. O teor de tungstênio tem valores inferiores a 0,05 % em uma região limitada por uma pressão de, aproximadamente, 17 bar e um tempo de residência mínimo de 1,35 h. O valor ótimo ajustado pelo otimizador do Minitab® 18 foi 0,04 % de W no resíduo sólido para $x_{32} = 18$ bar e $x_{33} = 1,8$ h, igual à média dos valores observados experimentalmente.

A adequação dos modelos de regressão aos ensaios de lixiviação sob pressão auxiliou na verificação da região ótima das respostas do sistema e as correspondentes condições ideais. O que foi proveitoso para prever respostas em diferentes condições experimentais dentro do espaço amostrado. Apesar das duas regiões ótimas encontradas serem próximas, são soluções de uma otimização quadrática com restrições feitas separadamente. Mais uma vez, apresentam-se um problema de otimização multicritério, com as funções: extração e teor a serem otimizadas conjuntamente. Portanto, a aplicação dos modelos de

regressão requer maior investigação na definição dos valores ótimos das condições operacionais da lixiviação sob pressão do tungsténio, assunto a ser desenvolvido na próxima secção.

6.4.2 OTIMIZAÇÃO MULTICRITÉRIO DA LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO

O modelo apresentado para a lixiviação sob pressão para a extração de tungsténio constituiu-se em duas equações/funções, que determinaram o desempenho do sistema. Entretanto, como exposto anteriormente, essas duas funções: extração de tungsténio e teor de tungsténio foram otimizadas segundo uma função multicritério respeitando as restrições adotadas na pesquisa experimental. A seguir é apresentado o problema multicritério da lixiviação sob pressão:

$$\text{Máx. } y_4(x_{32}, x_{33}) \quad (134)$$

$$\text{Mín. } y_5(x_{32}, x_{33}) \quad (135)$$

$$\text{sujeito a: } 12 \leq x_{32} \leq 18 \quad (136)$$

$$1 \leq x_{33} \leq 2 \quad (137)$$

$$\text{com, } y_4 = 112,7 - 9,74 x_{32} + 44,7 x_{33} + 0,34 x_{32}^2 - 11,98 x_{33}^2 \quad (138)$$

$$\text{e, } y_5 = -0,06 + 0,04x_{32} - 0,17x_{33} + 0,001 x_{32}^2 + 0,05 x_{33}^2 \quad (139)$$

Otimização Não-Linear com Restrições

Assim como na secção 6.2.3 as funções objetivo da lixiviação sob pressão foram, primeiramente, otimizadas separadamente pela ferramenta GRG não linear do Excel. Os resultados das combinações resultantes estão na Figura 118.

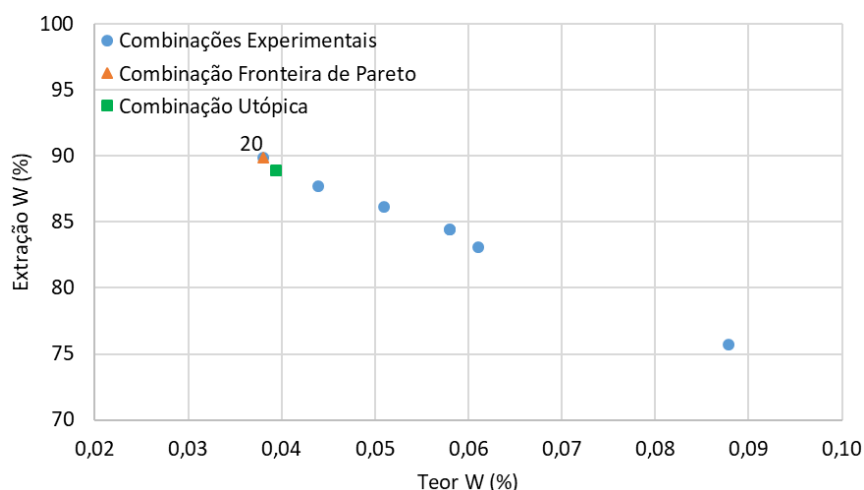


Figura 118. Representação das combinações experimentais observadas, fronteira de Pareto e combinação utópica no espaço das funções objetivo.

Para este processo, observaram-se, que os resultados obtidos na otimização no Minitab® 18 foram minimamente diferentes da otimização no Excel, para a função extração do tungsténio. Pela Figura 108 verifica-se, que a combinação utópica está localizada numa região atrás da combinação fronteira de Pareto, esta tem a extração W ligeiramente menor. Contudo, para a função objetivo teor de tungsténio no resíduo sólido, o valor da combinação utópica é maior que a combinação da fronteira de Pareto, o que não é desejável, pois deseja-se minimizar essa função. A Tabela 53 evidencia essas pequenas disparidades:

Tabela 53. Combinações ótimas de extração de tungsténio e teor de tungsténio no resíduo sólido

Combinação	Extração W (%)	Teor W no resíduo sólido (%)
Fronteira de Pareto (ensaio 20)	89,89	0,038
Utópica	88,91	0,039

Provavelmente, as diferenças encontradas devem-se aos erros experimentais, conduzindo a um erro do modelo de otimização. Entretanto, é possível afirmar que as condições experimentais da combinação 20 estão muito próximas de ser condições ótimas (Figura 118). Pois, apresentou melhor valor para a função extração de tungsténio e o menor valor para a função teor de tungsténio no resíduo sólido.

Otimização multicritério com Algoritmos Genéticos

Com base nos resultados dos modelos expostos previamente, os ensaios de reprocessamento hidrometalúrgicos de lixiviação sob pressão foram otimizados. O objetivo foi prever as melhores condições operacionais na obtenção da extração máxima de tungsténio e teor mínimo do metal no resíduo sólido deste processo.

Da mesma maneira que foi executado na secção 6.2.3, as funções objetivo da lixiviação sob pressão foram incorporadas ao modelo de otimização no MATLAB. A fronteira de Pareto obtida pela otimização da função multicritério pelo algoritmo genético está representada na Figura 119:

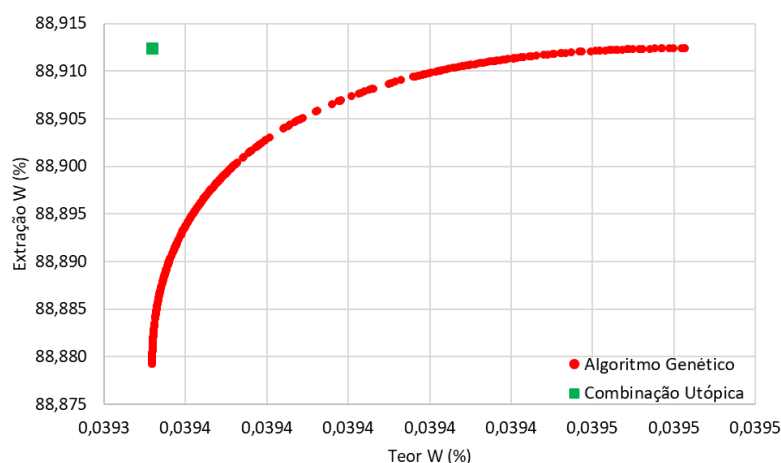


Figura 119. Fronteira de Pareto – Otimização multicritério no MATLAB.

A combinação utópica definida pelo GRG não linear do Excel é uma solução não dominante, pois, está além da fronteira de Pareto, esta determinada pelo algoritmo genético.

O segundo modelo de otimização multicritério, busca de Pareto, apresentou resultados muito próximos da otimização por algoritmo genético, como ocorreu na otimização da lixiviação do zinco. A Figura 120, apresenta as duas fronteiras de Pareto obtidas para lixiviação sob pressão do tungstênio.

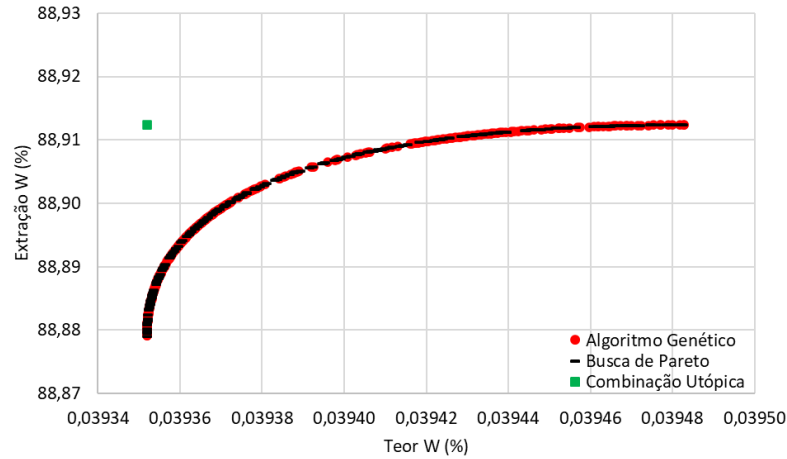


Figura 120. Comparação entre as duas fronteiras de Pareto encontradas.

A localização do ponto ótimo de cada fronteira de Pareto foi definida pelo ponto mais próximo da combinação utópica. A Tabela 54 confirma os valores das funções otimizadas em cada modelo, e as condições operacionais para atingir as respostas ótimas.

Tabela 54. Condições operacionais otimizadas no MATLAB para lixiviação sob pressão de tungstênio

Modelo de otimização	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo de Residência (h)	Extração W (%)	Teor W no resíduo sólido (%)
Algoritmo Genético	228	18	1,82	88,88	0,039
Busca de Pareto	228	18	1,82	88,89	0,039

Por último, foi feita uma comparação entre as combinações, experimentais e otimizadas, de modo a encontrar a melhor combinação entre teor de tungstênio no resíduo sólido e extração de tungstênio (Figura 121).

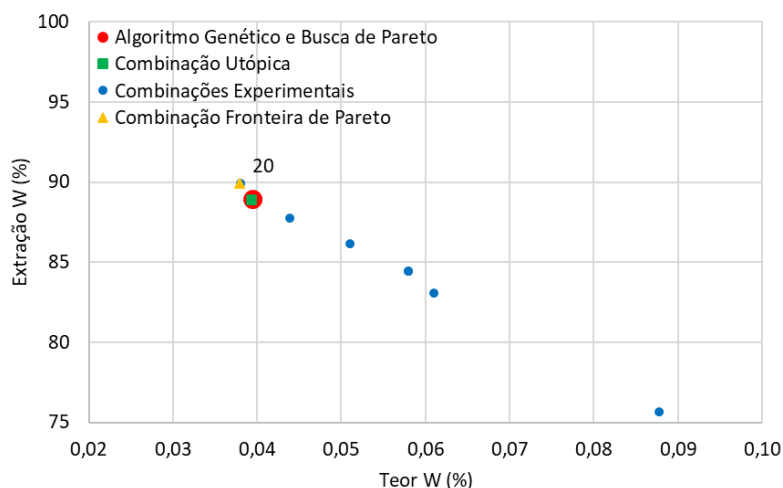


Figura 121. Comparação entre as alternativas otimizadas e experimentais.

A combinação experimental (20) apresentou-se além da fronteira de Pareto, entretanto, a diferença é bem pequena quando se analisam os valores das funções. A combinação utópica, as combinações da fronteira de Pareto, as combinações do algoritmo genético e busca de Pareto realmente são localmente próximas. As diferenças nos resultados das otimizações das funções objetivo estão na casa dos milésimos, pelo que os modelos foram efetivos em encontrar respostas muito próximas. As melhores condições operacionais, sugeridas para execução da lixiviação do tungstênio, e as respectivas funções objetivo encontram-se na Tabela 55:

Tabela 55. Dados operacionais lixiviação sob pressão para recuperação de tungstênio

Condições Operacionais			Funções objetivo	
Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo de Residência (h)	Extração W (%)	Teor W no resíduo sólido (%)
228	18	1,86	88,91	0,039

6.5 DIAGRAMA DE REPROCESSAMENTO

Com a otimização dos processos hidrometalúrgicos propostos, a próxima etapa da caracterização tecnológica do projeto de remineração é a combinação destes em um diagrama/fluxograma. A descrição do processo pode ser facilitada com a representação do sistema em forma de diagrama com determinada clareza, que permita verificar a ordem das operações, sentido dos fluxos, reações, vazões, trocas e transferências. Em um diagrama é possível também identificar o balanço de massa, energético, indicar a eficiência global e otimização do sistema como um todo.

O projeto de reprocessamento apresenta problemas especiais quanto a complexidade de processos, verificada nas secções anteriores, e requer mais atenção a detalhes ainda desconhecidos. Por isso, o *design* dos processos hidrometalúrgicos pretende conectá-los, de maneira eficiente, de modo a estimar a eficiência, a escala de produção dos produtos, os insumos e ferramentas necessárias no processo industrial (Grossmann & Westerberg, 2000).

O diagrama de reprocessamento dever conter os principais equipamentos do processo, representados pelos símbolos de uso comum na hidrometalurgia, assim como os fluxos através de cada um deles. Por uma representação diagramática, os processos devem estar interligados por linhas, que representam os

fluxos de alimentação e de produto (entrada e saída). Para a construção do diagrama do reprocessamento, considerou-se a representação esquemática da Figura 122:

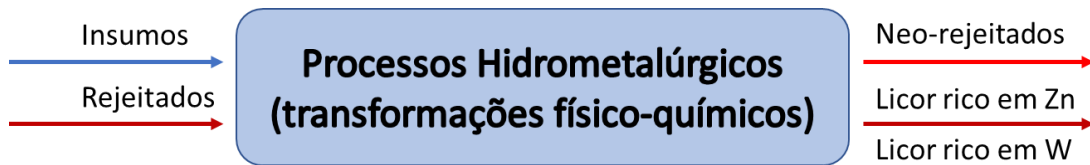


Figura 122. Fluxograma de processos hidrometalúrgicos aplicado ao projeto de reprocessamento.

De um modo geral, cada etapa de concentração hidrometalúrgica tem como entrada: insumos e matérias-primas. Após as transformações físico-químicas, o reprocessamento terá como produtos: neo-rejeitados, efluentes, licor rico em zinco e licor rico em tungsténio. O objetivo desta secção é tratar da quantificação das matérias-primas (rejeitados) a serem transformadas, dos insumos a serem adicionados e consumidos nos processos. Logo, da quantificação dos produtos e resíduos (neo-rejeitados e efluentes) a serem gerados na execução do projeto.

De acordo com os ensaios efetuados no âmbito do projeto REMinE e os modelos apresentados no presente Capítulo, foi proposto o fluxograma de reprocessamento (Figura 89) para o estudo de caso dos rejeitados da barragem Cabeço do Pião. Deve-se destacar, que o projeto tem início na extração, remoção e transporte do rejeitado da barragem até as instalações de reprocessamento, quando se inicia o reprocessamento. A etapa final do fluxograma está na deposição segura de neo-rejeitados em uma nova estrutura a ser construída e, também, na recuperação da área degradada pela presença da antiga barragem (BRCP).

Com conhecimento dos processos analisados nas secções anteriores são exequíveis a proposição e o estudo do Diagrama de Reprocessamento. Apresentam-se a seguir os Diagramas do Circuito do Zinco, Circuito do Arsenopirite e Circuito do Tungsténio, nas Figuras 123, 124 e 126, respectivamente.

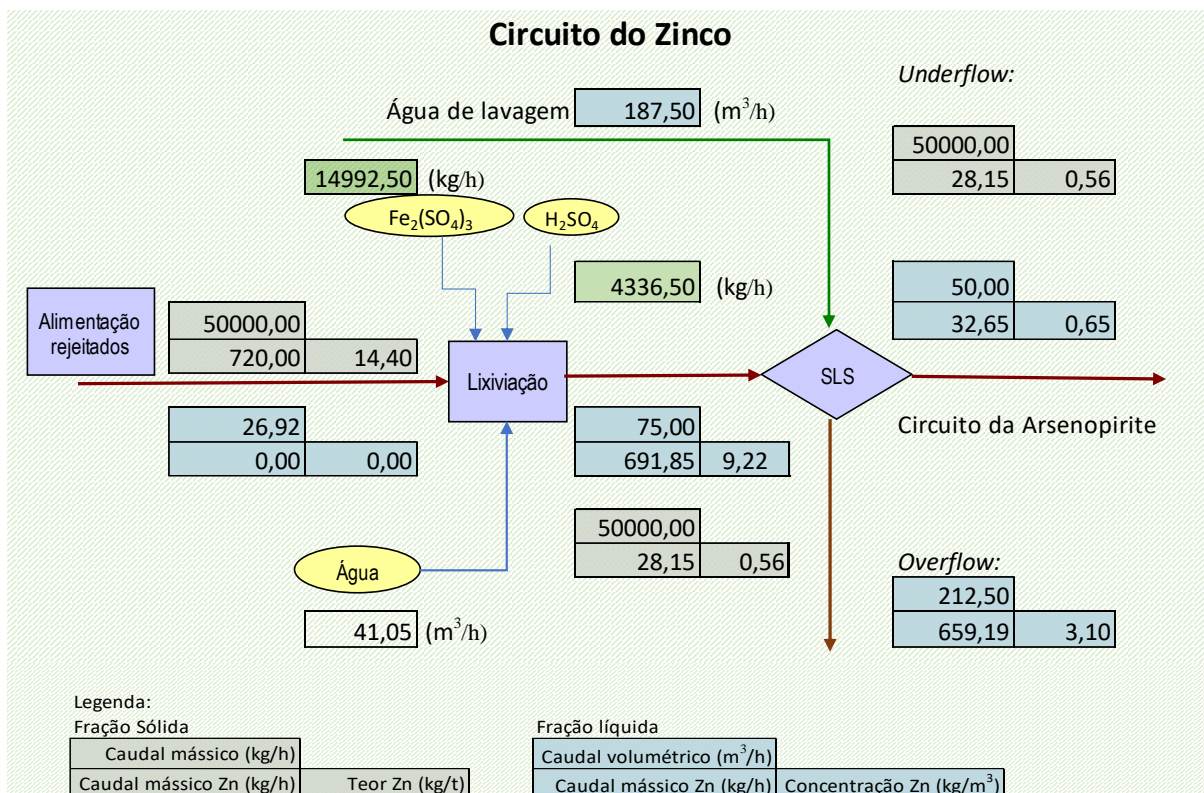


Figura 123. Diagrama do Circuito do Zinco.

Considerou-se o caudal mássico de alimentação do reprocessamento como 50 000,00 kg.h⁻¹, com o rejeitado contendo um teor médio de zinco de 14,40 kg.t⁻¹, o caudal mássico de alimentação do metal será de 720 kg.h⁻¹. Admitiu-se a alimentação com 65 % de razão sólido/líquido, portanto, o caudal volumétrico no circuito de zinco deve ser de 26,92 m³.h⁻¹, de tal maneira, que o volume de água alimentado no reator deve ser 41,05 m³.h⁻¹, razão sólido/líquido de 40 % da polpa no reator, conforme otimizado anteriormente.

Segundo as condições ótimas para execução da lixiviação em reator ideal (Tabela 38), deve ser adicionado sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) a uma taxa de 14992,50 kg.h⁻¹ e ácido sulfúrico (H_2SO_4) a uma taxa de 4336,50 kg.h⁻¹. Para que, a concentração destes reagentes na lixiviação sejam de 0,50 e 0,59 mol.L⁻¹, respectivamente.

Considerando a extração de zinco de 96,09 %, alcançada pela adição de mais um reator de maneira a otimizar a recuperação deste metal. O caudal mássico na saída do reator será de 50 000,00 kg.h⁻¹, com teor de zinco próximo a 0,56 kg.t⁻¹ e o caudal mássico deste igual a 28,15 kg.h⁻¹. A fração líquida na saída do reator, ou caudal volumétrico, será igual a 75,00 m³.h⁻¹, com concentração de zinco de 9,22 kg.m⁻³ equivalente a um caudal mássico de 691,85 kg.h⁻¹ de zinco. Ou seja, ao final da lixiviação em reator, a taxa de dissolução do metal no licor será de 691,85 kg.h⁻¹.

No fluxograma do reprocessamento (Figura 89) foi proposto que após a lixiviação do zinco, a polpa resultante será encaminhada para uma etapa de separação sólido/líquido, a realizar-se em dois espessadores. As condições ajustadas para a etapa de espessamento foram: razão de lavagem de 2,5, razão sólido/líquido de 50 % no *underflow* dos espessadores e fator de diluição igual a 1. Para garantir 50 % de razão sólido/líquido, deve-se acrescentar um volume de água de recirculação (ou de lavagem) igual a 187,50 m³.h⁻¹. Com a recuperação calculada no sistema de espessadores de 95,28 %, o *underflow*

constituirá uma pasta com sólidos que será enviada para alimentar a segunda etapa do reprocessamento, designada Circuito de Arsenopirite (Figura 124).

O *overflow* do sistema de espessadores constituirá o produto licor rico em zinco, que deixará o sistema com um caudal volumétrico de 212,50 m³.h⁻¹. Logo, o circuito do zinco produzirá um licor com concentração de 3,10 kg.m⁻³ do metal, equivalente a um caudal mássico de 659,19 kg.h⁻¹.

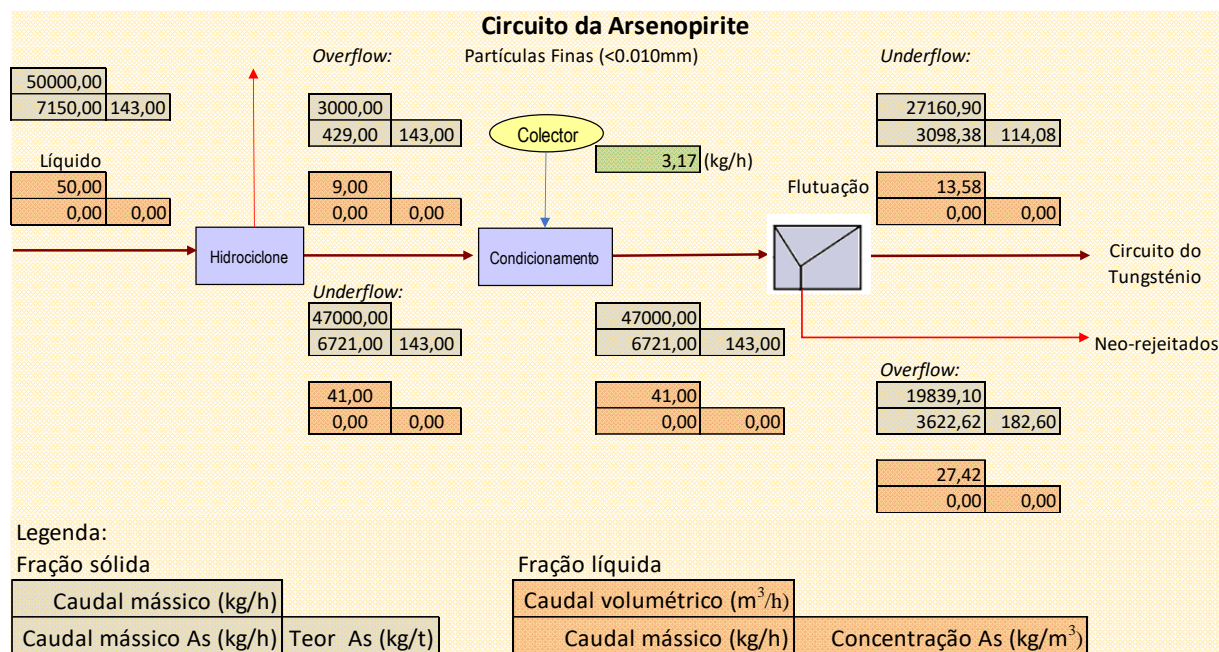


Figura 124. Diagrama do Circuito de Arsenopirite

Para o circuito de arsenopirite, sugerem-se duas operações acessórias antes da execução da flutuação propriamente dita, uma deslameamento em hidrociclone e o condicionamento de reagentes. A operação em hidrociclone tem como objetivo retirar partículas muito finas, nomeadamente, menores que 0,01 mm. A pasta espessada, proveniente do circuito do zinco, alimenta o hidrociclone com caudal mássico de 50 000,00 kg.t⁻¹ e um teor de arsénio de 143 kg.t⁻¹, equivalente a um caudal mássico do metal igual a 7 150,00 kg.h⁻¹. O *overflow* da separação por hidrociclone composto pelas partículas menos densas, deverá ter fator de diluição igual a 3 e razão sólido/líquido de 25 %, deixará o equipamento a um caudal mássico de eliminação de 3 000,00 kg.h⁻¹ e caudal mássico de arsénio de 429,00 kg.h⁻¹. Este resíduo de partículas finas constituirá parte do neo-rejeitado, com teor de arsénio de 143,00 kg.t⁻¹.

O *underflow* do hidrociclone, alimentará o condicionamento com uma razão sólido/líquido de 53%, para preparação com a adição de reagentes. Durante o condicionamento, o coletor Maxgold900 será adicionado a uma taxa de 3,17 kg.h⁻¹, para que a dosagem seja equivalente a 67,5 g por tonelada de material a ser flutuado.

No Circuito da Arsenopirite, a flutuação tem como objetivo a retirada de arsenopirite através da espuma flutuada, para alcançar uma recuperação deste mineral de 53,90 %. Portanto, a fração sólida da espuma sairá da célula de flutuação com um caudal mássico de 19 839,10 kg.h⁻¹, teor de As de 182,60 kg.t⁻¹, a eliminação do metal terá um caudal de 3 622,62 kg.h⁻¹. E a fração líquida da espuma sairá da flutuação com caudal volumétrico igual 27,42 m³.h⁻¹.

O produto deprimido da flutuação (ou *underflow*) na sua fração sólida ainda terá teor de arsénio igual 114,08 kg.t⁻¹, equivalente ao caudal mássico de 3 098,38 kg.h⁻¹, deixará a célula de flutuação a uma

vazão mássica de 27 160,90 kg.h⁻¹. O deprimido em conjunto com a fração líquida (caudal volumétrico de 12 m³.h⁻¹) constituem a polpa resultante da flutuação, com razão sólido/líquido de 50 %, que alimenta a última etapa do reprocessamento, o Circuito de Tungsténio (Figura 125).

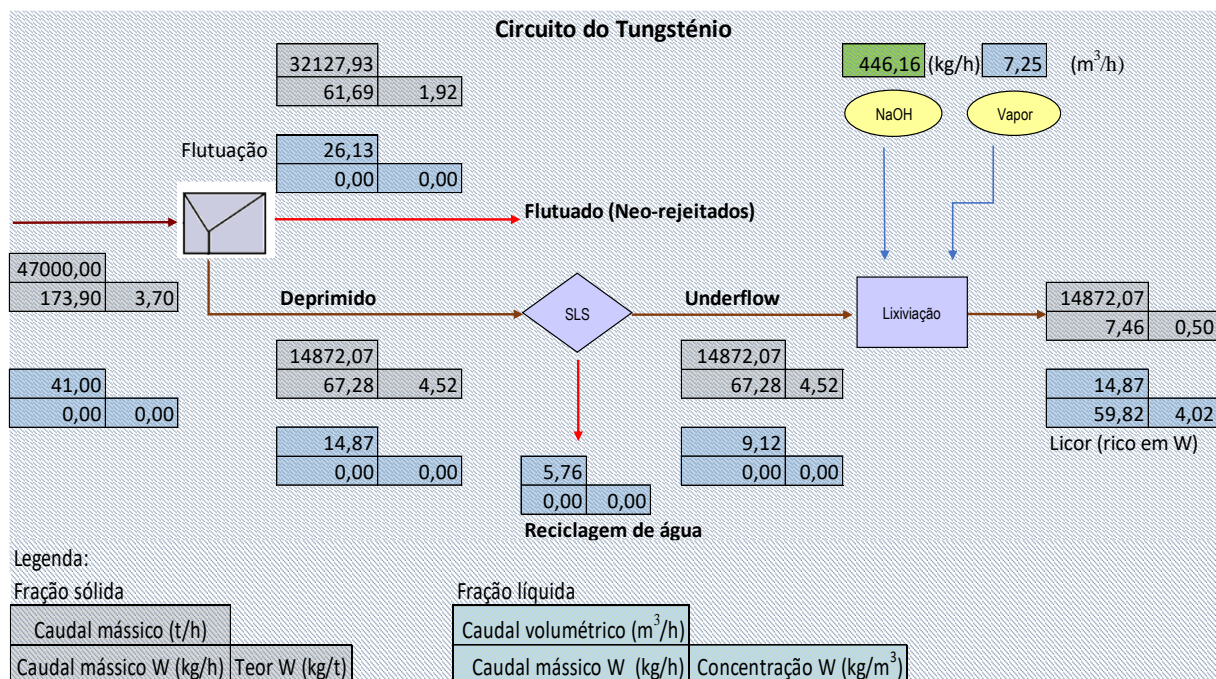


Figura 125. Diagrama do Circuito do Tungsténio.

Em relação ao tungsténio na etapa de flutuação, a polpa será alimentada com um caudal mássico do metal valioso igual a 173,90 kg.t⁻¹ com teor de 3,70 kg.t⁻¹. A menor recuperação deste metal foi de 16,42 % no material flutuado, com uma perda do metal em um caudal mássico de 61,69 kg.h⁻¹ com teor de 1,92 kg.t⁻¹. A polpa da flutuação deixará a célula de flutuação com o metal de interesse no teor de 4,52 kg.t⁻¹, e um caudal mássico de tungsténio igual a 67,28 kg.h⁻¹, a ser encaminhado para a separação sólido/líquido.

O caudal mássico da polpa que deixa a flutuação e alimenta a separação sólido/líquido será igual a 14 872,07 kg.h⁻¹. Nesta etapa de separação o *underflow* resulta numa pasta com 65 % de sólidos, de forma que, a água recuperada no overflow, a ser enviada para reciclagem, deixará o separador a uma vazão volumétrica de 5,76 m³.h⁻¹. A pasta sólida recolhida no espessador alimentará a lixiviação sob pressão para recuperação do tungsténio.

Para que a lixiviação sob pressão seja eficiente é imprescindível a adição de calor para que ocorram reações químicas no interior da autoclave. Na secção 6.4.2 determinou-se temperatura ótima para esta operação igual a 228 °C. Então, foi calculado o vapor total, ou água condensada, a ser imputado: 7,25 m³.h⁻¹. Ainda, segundo as condições ótimas para execução da lixiviação sob pressão (Tabela 55), o reagente lixiviante o hidróxido de sódio (NaOH) deve ser adicionado numa taxa de 446,16 kg.h⁻¹.

O valor ótimo encontrado para a extração de tungsténio no licor foi igual a 88,91 %, de modo a obter nesta fração, um caudal mássico de W igual a 59,82 kg.t⁻¹ com teor do metal de 4,02 kg.t⁻¹. O resíduo sólido não lixiviado ainda conterá 0,50 kg.t⁻¹ do metal crítico, o equivalente a um caudal mássico de 7,46 kg.h⁻¹.

6.6 CONCLUSÕES

Os resultados laboratoriais foram fundamentais na elaboração do design lógico do sistema remineração, ao estudar e analisar os efeitos de variações de algumas restrições no desempenho das funções do sistema. O design do reprocessamento de rejeitados constituiu, assim, um problema de otimização multicritério, pela minimização ou maximização simultânea de um conjunto de objetivos a serem satisfeitos por um conjunto de restrições tecnológicas. A previsão das relações entre os processos hidrometalúrgicos teve início no entendimento das restrições do design da usina de reprocessamento, através da modelação e simulação dos resultados experimentais.

Para uma fase mais avançada do projeto ficará a determinação e identificação da natureza dos equipamentos e tubulações, especificações físicas e dimensionais, assim como a definição de processos auxiliares do reprocessamento.

7 AVALIAÇÃO ECONÓMICA

Na avaliação económica do projeto de reprocessamento, tal como, ocorre em um projeto mineiro tradicional, a preocupação principal é com os investimentos necessários e com os benefícios líquidos resultantes. Não se encontra na literatura alguma avaliação económica específica desse tipo de empreendimento. A metodologia adotada, embora seja baseada na bibliografia referente a mineração tradicional, apresenta-se nova e poderá ser adaptável a outros estudos de caso de reprocessamento de rejeitados. Sabe-se que não há um método padronizado, pois a estimativa está sujeita a aproximações e erros.

Como apresentado anteriormente, o projeto de reprocessamento compõe-se em uma variedade de atividades e processos envolvidos na produção de bens metálicos. As atividades envolvidas neste projeto diferem bastante da atividade tradicional, sejam em termos de escala de produção, propriedades físico-químicas e mineralógicas do minério, ou operações unitárias de processamento.

É de esperar que a avaliação económica de uma atividade mineira seja única e diferente para cada mina. Para se prever os valores económicos, convém relatar todas as fases de execução deste projeto. Assim, considera que este estudo está inserido na fase de estudo de viabilidade económica. Conforme fluxograma do reprocessamento apresentado na Figura 89 do Capítulo 6, a atividade de remineração divide-se em:

1. Construção de vias de acesso e infra-estruturas;
2. Extração, remoção de material;
3. Transporte do material;
4. Construção das instalações de reprocessamento;
5. Equipamentos do reprocessamento;
6. Lixiviação;
7. Separação sólido/líquido;
8. Separação granulométrica em hidrociclone;
9. Condicionamento de reagentes;
10. Flutuação em células;
11. Lixiviação sob-pressão;
12. Deposição segura dos neo-rejeitados;

13. Reabilitação da área degradada;
14. Controlo e manutenção da nova barragem.

A análise económica do reprocessamento consistirá nas estimativas:

1. Estimativa dos custos de capital;
2. Estimativa dos custos operacionais;
3. Estimativa dos custos de encerramento;
4. Estimativa dos custos ambientais totais;
5. Análise de fluxo de caixa (*cash-flow*).

Os custos de capital e custos operacionais de um projeto mineiro podem ser estimados pela soma das estimativas parciais de custo, através da metodologia formulada por O'Hara (1980), e atualizada por Naggle (1988). O modelo de O'Hara é um método paramétrico que utiliza uma série de equações para calcular os custos de um projeto mineiro. Os resultados obtidos apresentam boa precisão, pelo que se escolheu tal modelo para estimativa de custos de capital e de custos operacionais referentes ao projeto de remineração.

Antes de iniciar a estimativa de custos, é necessário conhecer alguns parâmetros de produção da remineração de rejeitados, como: a taxa de produção de minério + estéril (T_p), a taxa de produção de minério (T_m), a capacidade de reprocessamento (T_R) e a taxa de produção de concentrado (T_C). A partir destes parâmetros é possível estimar os custos do empreendimento (Hustrulid et al., 2013).

A taxa de produção de minério + estéril baseia-se no volume total de rejeitados disponível na barragem a ser recuperado, um dos parâmetros mais importantes na estimativa de custos de mineração. Existem fórmulas empíricas para o cálculo desta taxa, mas que não se faz necessário devido ao tipo especial de empreendimento, pelo que, os dados de produção adotados são indicados na Tabela 56.

Tabela 56. Dados de produção para o projeto de remineração

Capacidade de Produção	
Anos de Produção	5
Produção minério + estéril (T_p , t/dia)	1200
Produção de minério (T_m , t/dia)	31,35
Capacidade de reprocessamento (T_R , t/dia)	1200
Produção de concentrado (T_C , t/dia)	17,63
Dias de produção	312
Duração do turno (h)	8
Número de turnos por dia	3

Para aplicação do modelo O'Hara adotou-se o *software* MAFMINE, que opera conforme as fórmulas empíricas definidas neste modelo. O MAFMINE é uma aplicação disponível na internet para uso

académico, no qual a estimativa de custos de projetos mineiros em fase conceptual tem uma precisão entre 30 e 50% (Arrigo, 2012).

A escolha pelo *software* deu-se pela metodologia adotada para os cálculos de transformação dos valores propostos pelo modelo de O'Hara. A atualização para valores de mercado é feita pela multiplicação de um Fator de Indexação (F_{index}), explicado no Anexo A.

Nas secções 7.1 e 7.2 utilizar-se-ão as fórmulas apresentadas em Hustrulid et al., 2013 e transformadas por Arrigo (2012), pelo que não serão referenciadas novamente.

7.1 ESTIMATIVA DE CUSTOS DE CAPITAL

Com a definição dos quantificadores tecnológicos, ou seja, do planeamento da produção do reprocessamento, podem-se estimar os custos de capital ou investimentos iniciais necessários para execução do projeto. Os custos de capital previstos para o projeto conceptual incluem a aquisição de máquinas e equipamentos pré-operacionais para as etapas de remineração, infraestrutura, reprocessamento e, acrescido do capital circulante.

De acordo com a planta de reprocessamento proposta no Capítulo 6 (Figura 89), as atividades consideradas para análise de custos de capitais para o projeto são:

Tabela 57. Listagem de atividades para a análise de custo do reprocessamento

Remineração de rejeitados	Infraestrutura	Reprocessamento
Preparação do terreno	Construção de vias de acesso	Preparação do terreno
Equipamentos de extração, remoção e transporte	Serviços auxiliares	Fundações Edificações
Instalações de manutenção	Instalações elétricas	Unidade de Concentração
Supervisão de projetos e construções provisórias	Captação e armazenamento de água	Espessamento e Filtragem Supervisão de projeto
Enquadramento de pré-produção	Alojamento	Enquadramento de pré-produção
Capital circulante		

Custos de capital associados a remineração de rejeitados

Prevê-se que antes do início da construção, o local da mina/usina deve primeiro ser limpo de árvores, plantas e de solo superficial, ou seja, uma preparação do terreno com decapagem prévia. Como se sabe, o material a ser reprocessado encontra-se exposto ao ar livre, pelo que o custo da decapagem prévia é dispensável e o custo de preparação do terreno seja mínimo. O custo de preparação de terreno, em uma topografia plana é:

$$\text{Custo de preparação do terreno, } C_1 = F_{index} * 3114 * T_P^{0,5} \quad (148)$$

Para a remineração de rejeitados prevê-se a extração, remoção e transporte do material, sendo necessária a estimativa dos custos de aquisição dos equipamentos necessários para tais atividades. Porém, antes

deve dimensioná-los em tamanho e número. O tamanho ótimo do balde da escavadora (P), expresso em metros cúbicos em relação à tonelagem diária de minério (T_P) a serem carregados diariamente, é:

$$P (m^3) = 0,1 * T_P^{0,4} \quad (149)$$

o valor P é ajustado conforme as capacidades das escavadoras disponíveis no mercado. O número de escavadoras (N_P) necessárias é:

$$N_P = 0,0055 * (1/P) * T_P^{0,8} \quad (150)$$

O tamanho ideal do caminhão C em toneladas, que combina com a escavadora, é:

$$C(t) = 10,76 * P^{1,1} \quad (151)$$

o valor C é ajustado conforme as capacidades dos caminhões disponíveis no mercado. O número de caminhões (N_C) necessários é:

$$N_C = 0,22 * (1/C) * T_P^{0,8} \quad (152)$$

Definidos parâmetros dos equipamentos necessários, estimam-se os seus custos relativos:

$$\text{Custo de escavadora, } C_2 = F_{index} * 415155 * N_P * P^{0,73} \quad (153)$$

$$\text{Custo de caminhões, } C_3 = F_{index} * 13347 * N_C * C^{0,85} \quad (154)$$

São necessárias instalações para o reparo e manutenção de equipamentos da remineração que dependem da tonelagem diária de minério e estéril a serem transportados. A reparação e a manutenção das escavadoras e caminhões são, normalmente, realizados no local e os seus custos associados são:

$$\text{Custo de instalações de manutenção, } C_4 = F_{index} * 229060 * T_P^{0,3} \quad (155)$$

Os custos referentes ao projeto, custos gerais do local, supervisão e administração são despesas indiretas. Estimam-se que a supervisão de projetos e construções provisórias da remineração de rejeitados variam conforme a dimensão do projeto entre 8 e 10% dos custos diretos mencionados anteriormente. Em relação ao custo de enquadramento de pré-produção a variação é de 4 a 7 %.

$$\text{Custo de supervisão de projetos e construções provisórias, } C_5 = 0,09 * (C_1 + C_2 + C_3 + C_4) \quad (156)$$

$$\text{Custo de enquadramento de pré-produção, } C_6 = 0,05 * (C_1 + C_2 + C_3 + C_4) \quad (157)$$

A estimativa de custos de capitais para a remuneração dos rejeitados é apresentada na Tabela 58. Foram estimados os valores mínimos e máximos, com erro máximo relativo de 30%.

Tabela 58. Estimativa de custos de capitais de remuneração de rejeitados

Remineração de rejeitados	Mínimo (€)	Máximo (€)
Preparação do terreno	97918,23	181848,13
Equipamentos de extração, remoção e transporte	1471406,30	2732611,70
Instalações de manutenção	1744447,59	3239688,38
Supervisão de projetos e construções provisórias	298239,49	553873,34
Enquadramento de pré-produção	165688,60	307707,41
TOTAL	3 777 700,21	7 015 728,96

Custos de capital associados a infraestrutura

As obras necessárias de infraestrutura para desempenho das atividades mineiras são: a construção ou remodelação de estradas entre a barragem e o local de reprocessamento; as instalações elétricas; as instalações de captação e armazenamento de água; e alojamento de pessoal. Para o caso da construção das rotas de acesso, estima-se uma extensão de estradas (R) de 2,7 km entre a barragem e a planta de reprocessamento.

$$\text{Custo de vias de acesso, } C_7 = F_{index} * 185000 * R \quad (159)$$

Algumas despesas relacionadas com a prestação de serviços auxiliares que depende da taxa de produção de estéril + minério e do efetivo total E_f , a ser determinado na secção 7.2, são calculadas a seguir:

$$\text{Custo total de serviços auxiliares, } C_8 = F_{index} * 11864 * E_f^{0,8} \quad (160)$$

Em relação ao fornecimento de energia, considerando o sistema de distribuição de energia existente na localização, das linhas de distribuição (M) a 0,12 Km do centro de distribuição. Calcula-se a potência (Q_e) necessária para instalações da mina e usina de reprocessamento:

$$Q_e (KW) = 142,8 * T_R^{0,5} \quad (161)$$

O custo do sistema de instalações elétricas para a remuneração e usina de reprocessamento, depende da potência Q_e :

$$\text{Custo de instalações elétricas, } C_9 = F_{index} * 890 * Q_e^{0,8} \quad (161)$$

O sistema de abastecimento de água envolve: as estações de bombeamento de água, estações de recuperação de água, fornecimento de água para proteção contra incêndio e fornecimento de água potável. Para o sistema de captação e armazenamento de água, considera-se o rio Zêrere como fonte abundante de águas e de fácil acesso; a extensão das linhas de captação (L) entre o rio e centro de armazenamento de água é 0,41 km. A quantidade de água (Q_A) necessária para execução do processo é dada por:

$$Q_A (m^3/min) = 0,916 * (T_R/100)^{0,6} \quad (162)$$

De forma que,

$$\text{Custo de linhas de captação de água, } C_{10} = F_{index} * 41392 * L * Q_A^{0,9} \quad (1623)$$

$$\text{Custo de linha de bombeamento de água, } C_{11} = F_{index} * 86783 * Q_A^{0,6} \quad (164)$$

Considera-se que o alojamento de pessoal será feito em infraestrutura existente na vila de Cabeço do Pião, os seus custos referentes não serão avaliados.

A estimativa de custos de capitais para a o desenvolvimento de infraestrutura do projeto é apresentada na Tabela 59, foram estimados os custos de capitais mínimos e máximos, com um erro máximo relativo de 30%.

Tabela 59. Estimativa de custos de capitais associados a infraestrutura do projeto

Infraestrutura	Mínimo (€)	Máximo (€)
Construção de vias de acesso	453 408,64	842 044,61
Serviços auxiliares	649 281,25	1 205 808,03
Instalações elétricas	731 061,04	1 357 684,80
Captação e armazenamento de água	237 922,00	441 855,15
TOTAL	2 071 672,93	3 847 392,585

Custos de capital associados a usina de reprocessamento

Como visto no Capítulo 6, a usina de reprocessamento de rejeitados é algo distinto das usinas de processamento de minério, pois algumas operações unitárias não são necessárias. Considerando os processos de concentração citados no mesmo Capítulo, os custos de capital relacionados a obtenção do licor rico em zinco e do licor rico em tungsténio envolvem a aquisição e a instalação de todos os equipamentos desses processos. Esses custos compreendem equipamentos e tanques para lixiviação, separação sólido/líquido, separação em hidrociclone, condicionamento de polpa, lixiviação sob pressão, entre outros. Além da tubulação do circuito, fiação elétrica e controlo automático do processo.

Consideram-se os rejeitados como fonte de minerais complexos com mais de dois subprodutos minerais recuperáveis ou mais de um processo de separação da concentração. As instalações de reprocessamento serão construídas onde se localizam as antigas instalações da lavaria Rio, de modo a tirar proveito das fundações ali encontradas.

Devido às especificidades do projeto, a metodologia adota uma série de fatores que devem ser estabelecidos. Como o ajuste em relação às condições do terreno considerou-se o fator (F_S) igual a 1, pela topografia plana do terreno e sem solo de cobertura. O fator apoio das fundações (F_C) foi igual a 1, pois, provavelmente, existe alguma fundação previamente construída. As condições climáticas são importantes na determinação da estrutura dos prédios a serem construídos. Conforme o Capítulo 3, Cabeço do Pião encontra-se em uma região de clima frio com intensas chuvas, portanto, o fator condições climáticas (F_W) tem valor 1,5. A usina de reprocessamento é de tal modo complexa, de modo que, o fator de condições de processamento (F_P) tem valor 2 e o fator de condições de filtragem (F_T), também, tem valor 2. Os custos relacionados a usina de reprocessamento serão:

$$\text{Custo de preparação do terreno, } C_{12} = F_{index} * 61083 * T_R^{0,3} * F_S \quad (165)$$

$$\text{Custo de fundações, } C_{13} = F_{index} * 31143 * T_R^{0,5} * F_C \quad (166)$$

$$\text{Custo de edificações, } C_{14} = F_{index} * 46715 * T_R^{0,5} * F_W \quad (167)$$

$$\text{Custo de unidade de reprocessamento, } C_{15} = F_{index} * 3970 * T_R^{0,7} * F_P \quad (168)$$

$$\text{Custo de unidade de espessamento e filtragem, } C_{16} = F_{index} * 7786 * T_R^{0,5} * F_T \quad (169)$$

$$\text{Custo de armazenamento do concentrado, } C_{17} = F_{index} * 6414 * T_C^{0,8} \quad (170)$$

Para a supervisão de projetos da usina de reprocessamento, como na secção anterior, a estimativa de custo está entre 8 e 10% dos custos de capital associados a usina de reprocessamento. E, para o custo de enquadramento de pré-produção considera de 4 a 7 %.

$$\text{Custo de supervisão de projetos, } C_{18} = 0,09 * (C_{12} + C_{13} + C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17}) \quad (171)$$

$$\text{Custo de enquadramento de pré-produção, } C_{19} = 0,05 * (C_{12} + C_{13} + C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17}) \quad (172)$$

A estimativa de custos de capital para a usina de reprocessamento dos rejeitados é apresentada na Tabela 60, foram estimados os valores mínimos e máximos, com um erro máximo relativo de 30%.

Tabela 60. Estimativa de custos de capital para usina de reprocessamento

Reprocessamento	Mínimo (€)	Máximo (€)
Preparação do terreno	465 188,56	863 921,62
Fundações	979 276,57	1 818 656,49
Edificações	2 203 395,87	4 092 020,91
Unidade de Concentração	1 030 864,71	1 914 463,03
Espessamento e Filtragem	489 654,01	909 357,44
Unidade de armazenamento do concentrado	115 641,87	214 763,46
Supervisão de projeto	475 561,94	883 186,47
Enquadramento de pré-produção	264 201,08	490 659,15
TOTAL	6 023 784,61	11 187 028,56

Estimativa de provisão de capital circulante

A provisão para capital circulante do projeto de remineração deve ser suficiente para cobrir todos os custos operacionais, adicionalmente a compra do estoque inicial de peças de reposição, até que a receita seja recebida pela venda dos concentrados. O período decorrido antes do recebimento da receita deve ser suficiente para pagar custos operacionais iminentes, geralmente, cerca de 10 semanas após o início da operação.

O valor do capital circulante é calculado sobre os custos de capital de remineração e de reprocessamento, a uma taxa de 15 % da soma destes valores, o que equivale a cerca de 4 meses de custo operacional nominal. Os valores estimados para os custos de capital e provisão de capital circulante são resumidos na Tabela 61.

Tabela 61. Estimativa de custos de capital e capital de circulante

Custos de Capital	Mínimo (€)	Máximo (€)
Remineração de rejeitados	3 777 700,21	7 015 728,96
Infraestrutura	2 071 672,93	3 847 392,59
Reprocessamento	6 023 784, 61	11 187 028,56
Capital circulante	11 873 157,75	2 205 150,11
TOTAL	13 654 131,42	25 357 672,63

7.2 ESTIMATIVA DE CUSTOS OPERACIONAIS

Os custos operacionais são aqueles que podem ser totalmente debitados no ano corrente. A estimativa destes custos inclui as despesas dos materiais de consumo, salários, remunerações e energia elétrica consumida. Os custos operacionais dividem-se em duas partes: custos de mão-de-obra e custos de materiais de consumo. A estimativa é feita por ano de operação, e dada em termos de euros por tonelada de material movimentado ou euros por dia (Darling, 2011).

Criação de empregos

A estimativa de custos requer estimar o número de empregos a serem criados com o projeto de remineração e seus custos associados. Seguem-se as fórmulas para estimativa de efetivo para cada área do projeto, e na Tabela 62 os respectivos resultados.

$$\text{Efetivo de remuneração, } E_1 = 0,504 * T_P^{0,5} + 0,032 * T_P^{0,7} \quad (173)$$

$$\text{Efetivo de reprocessamento, } E_2 = 1,66 * T_R^{0,5} \quad (174)$$

$$\text{Efetivo de manutenção eletromecânica, } E_3 = 0,27 * (E_1 + E_2) \quad (175)$$

$$\text{Efetivo de serviços gerais, } E_4 = 0,55 * (E_1 + E_2 + E_3) \text{ para empreendimentos localizados em região mineira} \quad (176)$$

$$\text{Efetivo de serviços administrativos, } E_5 = 0,08 * (E_1 + E_2 + E_3) \quad (177)$$

Tabela 62. Estimativa de efetivo em cada área do projeto

Efetivo	
Remineração de rejeitados, E ₁	23
Reprocessamento, E ₂	58
Manutenção Eletromecânica, E ₃	22
Serviços gerais, E ₄	56
Serviços administrativos, E ₅	9
<i>E_f</i>	168

Para estimativa dos custos de mão de obra consideraram-se os seguintes valores de salário médio diário em Portugal, retirado de meusalario.pt (2019), acrescidos de 25 % de benefícios (Tabela 63).

Tabela 63. Estimativa de salário médio em Portugal.

Salário médio (€/dia)	
Remineração de rejeitados, S ₁	70
Reprocessamento, S ₂	60
Manutenção Eletromecânica, S ₃	74
Serviços gerais, S ₄	70
Serviços administrativos, S ₅	105

Estimativa de custos operacionais relacionados com a remuneração de rejeitados

Os custos operacionais relacionados a remuneração de rejeitados dependem do tamanho e do número de escavadoras e de camiões. Visto que, dependem da taxa de produção de minério + estéril e do número de efetivos para exercer tais atividades. Portanto, os custos operacionais da remuneração de rejeitados são:

$$\text{Custo de mão de obra, } C_{20} = E_1 * S_1 * T_P^{-1} \quad (178)$$

$$\text{Custo de material de consumo, } C_{21} = F_{index} * 13,9 * T_P^{-0,3} \quad (179)$$

Estimativa de custos operacionais relacionados com o reprocessamento

No Capítulo 6 apresentou-se o design do fluxograma do reprocessamento, que foi otimizado após um extenso trabalho de análise experimental. Definiram-se as melhores condições operacionais para cada operação unitária do reprocessamento. Os custos operacionais para estas operações unitárias de reprocessamento estimados são:

$$\text{Custo de mão de obra, } C_{22} = E_2 * S_2 * T_R^{-1} \quad (180)$$

$$\text{Custo de material de consumo, } C_{23} = F_{index} * 27,4 * T_R^{-0,3} \quad (181)$$

Estimativa de custos operacionais relacionados a manutenção eletromecânica

Estes custos envolvem a manutenção, reparo elétrico e mecânico de equipamentos e instalações das áreas de remineração e reprocessamento, dependem do número de efetivo e materiais de consumo para tal atividade.

$$\text{Custo de mão de obra, } C_{24} = E_3 * S_3 \quad (182)$$

$$\text{Custo de material de consumo, } C_{24} = F_{index} * 12,6 * E_3 \quad (183)$$

Estimativa de custos operacionais relacionados a serviços gerais

Estes custos envolvem os custos de mão-de-obra e material de consumo ligados a serviços auxiliares gerais, a material e armazém geral, à saúde e segurança.

$$\text{Custo de mão de obra, } C_{26} = E_4 * S_4 \quad (184)$$

$$\text{Custo de material de consumo, } C_{27} = F_{index} * 17,6 * E_4 \quad (185)$$

Estimativa de custos operacionais relacionados a serviços administrativos

Os custos operacionais dos serviços administrativos dependem da construção, da mobília, do número de funcionários administrativos e técnicos. Consequentemente, envolvem as despesas contábeis, de instalações informáticas e de instalações de arquivos.

$$\text{Custo de mão de obra, } C_{27} = E_5 * S_5 \quad (186)$$

$$\text{Custo de material de consumo, } C_{28} = F_{index} * 31,5 * E_5 \quad (187)$$

Estimativa de custos operacionais relacionados com a energia elétrica

Como mencionado, existe um sistema de distribuição de energia próximo à localização, considerou-se que a distribuição de energia elétrica será feita por linhas públicas. Considerou-se que o custo por kWh, em Portugal, para instalações industriais em 2018 foi 0,138 €/h (PORDATA, 2018). Os custos de energia elétrica da remineração e da usina de reprocessamento serão:

$$\text{Custo de energia elétrica, } C_{29} = F_{index} * 1780 * T_R^{-0,5} * kWh \quad (188)$$

As estimativas de custos operacionais nominais de cada área do projeto são apresentadas na Tabela 43.

Tabela 64. Estimativas de custos operacionais nominais

Custos Operacionais			
Remineração de rejeitados	Mão de obra	1,34	€/t movimentada
	Material de consumo	2,15	
Reprocessamento	Mão de obra	2,90	€/t tratada
	Material de consumo	4,23	
Energia Elétrica	-	10,66	€/t tratada
Manutenção Eletromecânica	Mão de obra	1 621,62	€/dia
	Material de consumo	359,46	
Serviços gerais	Mão de obra	3 923,92	€/dia
	Material de consumo	1 278,08	
Serviços administrativos	Mão de obra	941,85	€/dia
	Material de consumo	367,63	

Com os resultados da Tabela 64 é possível calcular o custo total de operação do projeto, estimado para durar 5 anos. A Tabela 65 apresenta os custos operacionais totais, com erro máximo relativo de 30%.

Tabela 65. Estimativas de custos operacionais totais (5 anos)

Custos Operacionais Totais	Mínimo (€)	Máximo (€)
Remineração de rejeitados	3 978 569,25	7 388 771,47
Reprocessamento	8 133 803,33	15 105 634,75
Energia elétrica	12 143 567,82	22 552 340,23
Manutenção Eletromecânica	2 163 338,38	4 017 628,41
Serviços gerais	5 680 580,51	10 549 649,51
Serviços administrativos	1 429 950,66	2 655 622,65
TOTAL	33 529 809,94	62 269 647,02

7.3 ESTIMATIVA DE CUSTOS DE ENCERRAMENTO

A estimativa de custos de encerramento representa um desafio em obter uma acurada estimativa na fase conceptual. Considera-se a estimativa de custos do encerramento de uma barragem para o caso em que

a agência governamental é a responsável pelo projeto, como uma Estimativa de Custos de Garantia Financeira (*Financial Assurance Cost Estimate*, FACE). Esta é indicada para agentes reguladores conforme as exigências legais do local implantado. Exige-se uma garantia financeira associada ao projeto e que deve ser suficiente para cobrir todas as despesas relativas ao programa de encerramento, incluindo aquelas necessárias à fase de pós-encerramento. E, a estimativa do custo de implantação das medidas de encerramento, que constituem a base para a determinação do montante (Sánchez et al., 2013).

Na fase conceptual de projeto a estimativa de custos é feita a partir da avaliação de dados históricos e da comparação com projetos similares. Existem algumas diretrizes de melhores práticas e referências para os custos de remediação de áreas degradadas pela mineração conforme tipo de material, o seu volume, sua área total e localização do legado mineiro. A publicação (EPA, 1997) “*Costs of Remediation at Mine Sites*” teve como objetivo apresentar dados de custos de remediação de problemas ambientais típicos decorrentes da mineração, mais especificamente, com pilhas de estéreis e barragens de rejeitados. Entretanto, a grande variação da estimativa dos valores de projetos apresentada torna-se uma metodologia pouco atrativa.

Em relação aos custos de encerramento de barragens na Europa, estabeleceram-se valores para cada estágio do encerramento, segundo alguns estudos de casos. Porém, os valores são compilados a partir de uma série de estudos de casos, sem qualquer padronização (União Europeia, 2009). Como alternativa Pulino (2010) desenvolveu uma interessante metodologia, ao tratar de custos de encerramento para determinados tipos de depósitos, como barragens de rejeitados sulfuretados. A metodologia apresentou-se eficaz e dentro dos valores de referência das outras duas metodologias mencionadas anteriormente (EPA, 1997; União Europeia, 2009).

A partir de um conjunto de dados de encerramento de sete barragens de rejeitados sulfuretados, elaborou-se uma função de regressão linear para estimativa dos custos pela área ou o pelo volume destas barragens. Na Tabela 66 apresentam-se os dados de encerramentos (custos, volume e área) considerados no estudo, os valores monetários foram corrigidos para o ano de 2019 e para moeda Euro.

Tabela 66. Custos de encerramento de barragens sulfuretadas, adaptado de (Pulino, 2010)

Código da barragem	Ano	Custo de Encerramento Corrigido (€)	Volume de Resíduos (m ³)	Área (m ²)	Normalização (€/m ³)	Normalização (€/m ²)
BS1	2006	3997579	2800000	154000	1,43	25,96
BS2	2009	51039598	6617026	1441000	7,71	35,42
BS3	2007	8762141	-	350000	-	25,03
BS4	2007	27019559	17400000	730000	1,55	37,01
BS5	2007	7530506	2500000	200000	3,01	37,65
BS6	2007	15588320	4000000	420000	3,90	37,12
BS7	2009	125627152	106500000	9638000	0,12	13,03

Neste trabalho são abordados alguns custos de encerramento como planeado na secção 5.4, como: custo de desativação e adequação das estruturas, obras de solo e rocha, obras de drenagem, revegetação, monitoramento geotécnico e monitoramento da qualidade da água.

A partir dos dados da Tabela 66 (Pulino, 2010) determinaram-se os índices de custo em razão da área da barragem a ser encerrada (Tabela 67)

Tabela 67. Índices de custo, adaptado de (Pulino, 2010)

Índices (2019)		
€/m ²	Mínimo (€/m ²)	Máximo (€/m ²)
35,33	28,32	37,09

Com os índices de custos foram estimados os custos de encerramento da barragem de Cabeço do Pião, considerando a área impactada a ser recuperada de aproximadamente 299 320 m² (Tabela 68):

Tabela 68. Estimativa de custos de encerramento da barragem Cabeço do Pião

Estimativa de custos de Encerramento		
€	Mínimo (€)	Máximo (€)
10 575 409,61	8 478 074,37	11 102 048,19

A estimativa dos custos de encerramento da barragem Cabeço do Pião teve como objetivo fornecer informações ao projeto de remineração sobre o valor que se espera gastar na implementação de todas as atividades estabelecidas no plano de encerramento. Com isso contribuir para o processo de tomada de decisão sobre execução do reprocessamento de rejeitados. O plano de encerramento poderá ser executado mesmo que a decisão sobre o reprocessamento seja negativa. Entretanto, neste caso os custos não poderão ser pagos pelos dividendos adquiridos com a venda do metal.

7.3.1 ESTIMATIVA DE CUSTOS AMBIENTAIS TOTAIS

A estimativa de custos ambientais totais de implantação do projeto de remineração considera os custos associados ao plano de encerramento da barragem de rejeitados de Cabeço do Pião e os custos do plano de deposição segura dos neo-rejeitados.

Portanto, faz-se necessário propor o plano de deposição segura dos neo-rejeitados a serem produzidos durante o reprocessamento.

Deposição Segura dos Neo-Rejeitados

O material a ser produzido durante o reprocessamento dos rejeitados de Cabeço do Pião foi denominado neo-rejeitados. O local para sua deposição deve obedecer a critérios técnicos, geológicos e hidrogeológicos, e ser previamente preparado. Para assegurar a deposição a nova barragem deve gerar o menor impacto ecológico/ambiental possível e eliminar qualquer risco para a saúde humana. Esta etapa do projeto consiste no seguimento das atividades:

1. Transporte dos neo-rejeitados;

2. Encapsulamento com geopolímeros;
3. Manutenção e controlo do aterro por no mínimo 5 anos.

Apesar de tratar de um material de menor volume comparado à barragem Cabeço do Pião, a sua deposição segura é um desafio, pois suas características de geração de ácido deverão ser mais acentuadas. Uma vez que, o novo rejeitado produzido será oriundo de processos que garantam as concentrações elevadas de arsénio separados do produto concentrado. A caracterização ambiental, química, física desse material ficará a cargo de projetos futuros. No entanto, sabe-se que pelos ensaios hidrometalúrgicos terão elevadas concentrações em arsénio e ferro, dois metais pesados que podem representar risco de contaminação, na eventualidade de não serem devidamente armazenados.

O encapsulamento com geopolímeros inicia-se com a construção da base do aterro com as primeiras camadas de geopolímeros seguindo a deposição do neo-rejeitado. Posteriormente, dá-se a construção das camadas adjacentes (superiores) de geopolímeros e por fim a instalação do sistema de monitoramento. São propostas camadas de encapsulamento com geopolímeros de modo a garantir a segurança ambiental deste novo depósito, conforme a Figura 126 e Tabela 69.

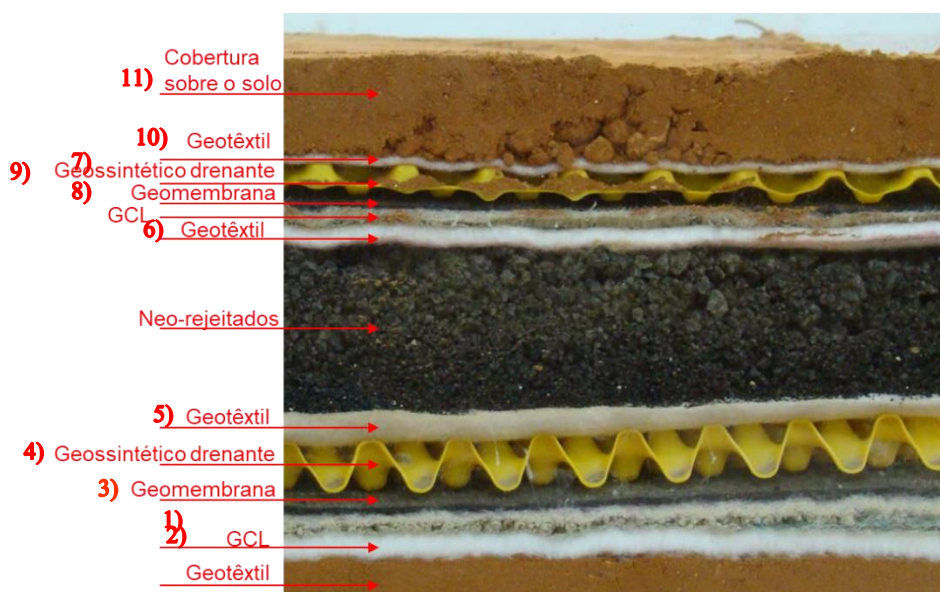


Figura 126. Proposta de encapsulamento de neo-rejeitados originados do reprocessamento (Benardos, 2017).

Tabela 69. Camadas de geopolímeros, tipo de material e espessura

Camada	Tipo de material	Espessura (mm)
1) Geotêxtil	Polipropileno (800 g.m ⁻²)	4,5
2) GCL	Revestimento de argila geossintética ou geocomposto bentonítico (*h = 1,0 x10 ⁻³ m.s ⁻¹)	8,0/10,0
3) Geomembrana	Polietileno de alta densidade com dupla face	2,5
4) Geossintético drenante	PEAD 100% - Polietileno de alta densidade	50,0
5) Geotêxtil	Polipropileno (900 g.m ⁻²)	5,0
6) Geotêxtil	Polipropileno (800 g.m ⁻²)	4,5

7) GCL	Revestimento de argila geossintética ou geocomposto bentonítico (* $h = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$)	8,0/10,0
8) Geomembrana	PEAD- Polietileno de alta densidade, com dupla face	1,0
9) Geossintético drenante	PEAD 100% - Polietileno de alta densidade	10,0
10) Geotêxtil	Propileno (250 g.m ⁻²)	1,13
11) Cobertura de solo	-	1,0 m

*condutividade hidráulica

As principais vantagens deste tipo de encapsulamento são (Benardos, 2017):

- ✓ Elimina o risco de contaminação;
- ✓ Pode ser aplicado a quase todos os tipos de material contaminante do solo;
- ✓ Solução mais económica;
- ✓ Eliminar risco de contaminação.

Para a construção do aterro de encapsulamento dos neo-rejeitados, adotou-se como referência o trabalho de Benardos (2017). A estimativa de custos para este projeto considera, aproximadamente, 16 euros por tonelada de neo-rejeitado depositada. Considerando a massa total de neo-rejeitados a ser produzida, aproximadamente, 1 616 212,77 t.

Considerando a taxa de variação de $\pm 30\%$ dos custos de deposição do neo-rejeitado, na Tabela 70 apresentam-se as estimativas de custos ambientais totais.

Tabela 70. Estimativa de custos ambientais totais

Estimativa de Custos Ambientais Totais (€)		
	Mínimo	Máximo
Encerramento da barragem	8 478 074,37	11 102 048,19
Deposição neo-rejeitados	18 101 583,04	33 617 225,65
CUSTOS TOTAIS	26 579 657,42	44 719 273,84

7.3.2 ESTIMATIVA DE RECEITA

Estimativa de Preço

Com base nos dados apresentados no Capítulo 1 e Figuras 5 e 6, pode-se estimar o preço médio dos concentrados metálicos de tungsténio e de zinco, na previsão de receitas do projeto de remineração. A Tabela 71 relaciona os preços dos últimos 10 anos para os metais tungsténio e zinco.

Tabela 71. Preço dos metais contidos (Metalary, 2018)

Ano	Preço €/t	
	Tungsténio	Zinco
2019	-	2 068,44
2018	27 573,00	2 341,79
2017	32 800,77	2 483,18
2016	36 367,34	1 992,32
2015	39 319,96	1 883,77
2014	42 795,42	2 109,48
2013	46 217,49	1 894,49
2012	57 078,10	1 963,02
2011	47 998,65	2 256,58
2010	28 638,86	2 291,49
2009	27 696,10	1 787,19
2008	37 674,89	2 023,10
Média	38 560,05	2 097,43

Net Smelter Return

Os produtos concentrados a serem produzidos no reprocessamento, são licores provenientes de lixiviação e, portanto, ainda não são concentrados de metal puro. Esses devem seguir para estágios de tratamento e da refinação até serem utilizáveis na indústria de fundição. De modo que, as médias de preços de tungsténio e zinco sugeridas, anteriormente, carecem de ser reajustadas para um valor justo ao concentrado a ser produzido.

A partir de deduções e taxas de tratamento, refinação e fundição, calcula-se a receita líquida da venda de concentrados metálicos, designada, na mineração por *Net Smelter Return* (NRS) é dada por (Wills, 2016):

$$NRS = \text{Pagamento pelo metal contido} - (\text{taxas de tratamento e fundição} - \text{custo de transporte}) \quad (189)$$

Na estimativa da receita líquida foram consideradas as referências (Hustrulid et al., 2013; Goldie e Tredger 1991; Wellmer et al., 2008; Wills 2016).

Ao teor do concentrado metálico deve-se deduzir uma taxa fixa de 1% referente a uma dedução unitária destinada a debitar, sob o valor pago, uma taxa relativa ao custo de refinação. Uma vez que, o produto comercializado, geralmente, já passou por todos os processos de tratamento (Wellmer et al., 2008). Calcula-se, então, o valor bruto (*GV*) pago por uma tonelada de concentrado:

$$GV = (G - u) * P \quad (190)$$

sendo *G* o teor do metal no concentrado (%), *u* a unidade fixa de dedução (%) e *P* a média do preço do metal (€/t);

A intenção deste projeto é vender o concentrado metalúrgico para uma indústria que irá refiná-lo e, portanto, o custo de refinação de venda (€/t) deve ser estimado:

$$RC = [(G - u) * r] \quad (191)$$

RC refere-se ao valor pago pelo metal e *r* é a taxa de refinação do metal (€/t).

Para além das despesas de tratamento do concentrado, existem as despesas de transporte da mina até o comprador. Entretanto, em estimativas aproximadas iniciais, o aspeto do frete pode ser negligenciado. De modo que, o valor da receita líquida (€/t) é dado por:

$$NRS = GV - T - RC \quad (192)$$

em que *T* é a taxa de tratamento (€/t de concentrado);

A partir destas equações estimou-se o valor da receita líquida pela venda do concentrado de zinco. Considerou-se, que na lixiviação em reator, o teor final de zinco no concentrado como 51 %, uma taxa de dedução de 1%, taxa de tratamento 367,47 €/t e custo de refinação nulo (Goldie e Tredger, 1991). Os valores das deduções ao valor bruto do concentrado de zinco e o valor líquido de retorno são apresentados na Tabela 72:

Tabela 72. Valores de mercado para o concentrado de zinco.

	Concentrado de Zinco
Valor Bruto (GV, €/t)	954,14
Custo de refinação (RC, €/t)	0,00
Taxa de tratamento (T, €/t)	367,47
NRS (€/t)	586,67

A *NRS* representa o retorno líquido da mina, contudo, o interesse presta-se ao valor líquido do rejeitado, para um rejeitado com teor de 1 % Zn, com recuperação de 96,09% %, tem-se:

$$\frac{51}{1 * 0,9609} = 53,08 \text{ t de rejeitado} \quad (193)$$

para produzir 1 t de concentrado.

Assim, com o fator de concentração *FC* é 53,08, o retorno líquido da fundição do minério será:

$$NRS = \frac{586,67}{53,08} = 11,05 \text{ €/t} \quad (194)$$

ou seja, para cada tonelada de rejeitado a ser reprocessado, o retorno com a venda do produto contendo zinco é de 11,05 €.

A estimativa do valor do concentrado de tungsténio é feita de uma maneira mais simples. Considerou-se um concentrado de WO_3 com teor mínimo de 65 %, de forma que o valor pago pelo concentrado seja dado pela quantidade de WO_3 presente no concentrado à venda (Wellmer et al., 2008). O valor considerado na estimativa da receita para o concentrado de WO_3 foi de 332,15 €/mtu (Suárez Sánchez et al., 2015). A unidade métrica de tonelada “mtu” equivale a 10 kg/t e é utilizada como medida padrão de peso de tungsténio.

A receita de venda do concentrado de tungsténio, também, pode ser avaliada pelo valor da média do preço indicada na Tabela 71 pela massa total de W presente no concentrado, não sendo necessário incluir deduções (tratamento, refinação, etc) (Suárez Sánchez et al., 2015).

A Tabela 73 apresenta as estimativas das receitas a serem obtidas com a venda dos concentrados de zinco e tungsténio.

Tabela 73. Estimativas de receitas pela venda dos concentrados

Concentrado	Massa total estimada de metal concentrado (t)	Receita (€)
Zinco	22 525,19	17 994 014,52
Ou Tungsténio (W)	5 355,45	187 850 307,68

Nota-se que os dois valores de receita para o tungsténio não foram muito diferentes, cerca de 5%. Para análise do fluxo de caixa, admitiu-se o valor encontrado para venda de concentrado de WO_3 por ser uma metodologia usual na Europa (Suárez Sánchez et al., 2015).

Fluxo de Caixa

A análise de fluxo de caixa de um empreendimento mineiro consiste em estimar a diferença entre entradas e saídas de caixa, durante um determinado período de, normalmente, um ano. A composição e o cálculo do fluxo de caixa são procedidos para cada ano da vida útil do projeto.

A análise económica da estimativa de dados do projeto permite avaliar sua rentabilidade, seu risco e a comparação com outras alternativas de investimento. Com estes objetivos faz-se necessário, inicialmente, a montagem do fluxo de caixa do projeto de remineração, suportado pelos cálculos dos indicadores económicos mais relevantes para a análise e tomada de decisão pretendidas (Luz et al., 2010). A projeção do fluxo de caixa do projeto de remineração considerou:

Tabela 74. Resumo das atividades consideradas para o fluxo de caixa

Entradas
Receita pela venda do concentrado de zinco e concentrado de tungsténio
Retorno do capital circulante no fim da vida útil do empreendimento
Saídas
Investimentos para implantação da remineração, usina de reprocessamento e infraestrutura necessária
Capital circulante

Custos operacionais
Custos ambientais totais
Depreciação/amortização

A depreciação e amortização são calculadas para deduzir as taxas de contribuições sindicais, imposto sobre a renda, impostos e encargos locais, usualmente, consideradas como sendo 5% do valor da receita bruta de cada ano.

Conforme os valores dos custos obtidos na secção 7.1 a 7.3 foram criados dois cenários de fluxo de caixa anuais: um otimista e outro pessimista. Assumiram-se que todos os investimentos de capital de pré-produção e capital circulante são incorridos em um ano, nomeadamente, no ano 0. Previu-se o pagamento do capital circulante ao final do 5º ano do projeto. Consideraram-se os custos ambientais totais, que incluem a deposição dos neo-rejeitados e a recuperação da área degradada pela antiga barragem, distribuídos ao longo da vida útil do projeto. Os fluxos de caixa otimista e pessimista são apresentados nas Tabelas 75 e 76, respectivamente.

Tabela 75. Fluxo de caixa para o cenário otimista (+30%), valores em euro

Fluxo de caixa otimista	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5
Entradas						
Receita Concentrado Zn		3 598 802,90	3 598 802,90	3 598 802,90	3 598 802,90	3 598 802,90
Receita Concentrado W		35 878 649,66	35 878 649,66	35 878 649,66	35 878 649,66	35 878 649,66
Outros pagamentos						1 780 973,66
Total de entradas	0,00	39 477 452,56	39 477 452,56	39 477 452,56	39 477 452,56	41 258 426,22
Saídas						
Remineração		795 713,85	795 713,85	795 713,85	795 713,85	795 713,85
Usina de reprocessamento		1 626 760,67	1 626 760,67	1 626 760,67	1 626 760,67	1 626 760,67
Energia elétrica		2 428 713,56	2 428 713,56	2 428 713,56	2 428 713,56	2 428 713,56
Manutenção Eletromecânica		432 667,68	432 667,68	432 667,68	432 667,68	432 667,68
Serviços gerais		1 136 116,10	1 136 116,10	1 136 116,10	1 136 116,10	1 136 116,10
Serviços administrativos		285 990,13	285 990,13	285 990,13	285 990,13	285 990,13
Custos ambientais		5 315 931,48	5 315 931,48	5 315 931,48	5 315 931,48	5 315 931,48
Depreciação/amortização		9 869 363,14	9 869 363,14	9 869 363,14	9 869 363,14	9 869 363,14
Investimentos Iniciais + capital circulante	13 654 131,42					
Total de Saídas	13 654 131,42	21 891 256,61	21 891 256,61	21 891 256,61	21 891 256,61	21 891 256,61
1: (Entradas - Saídas)	-13 654 131,42	17 586 195,95	17 586 195,95	17 586 195,95	17 586 195,95	19 367 169,61
2: Saldo Anterior		-13 654 131,42	3 932 064,53	21 518 260,48	39 104 456,43	56 690 652,38
3: Saldo Final (1 + 2)	-13 654 131,42	3 932 064,53	21 518 260,48	39 104 456,43	56 690 652,38	76 057 821,99

Tabela 76. Fluxo de caixa para o cenário mais pessimista (- 30%), valores em euro

Fluxo de caixa pessimista	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5
Entradas						
Receita Concentrado Zn		3 598 802,90	3 598 802,90	3 598 802,90	3 598 802,90	3 598 802,90
Receita Concentrado W		35 878 649,66	35 878 649,66	35 878 649,66	35 878 649,66	35 878 649,66
Outros pagamentos						3 307 522,52
Total de entradas		39 477 452,56	39 477 452,56	39 477 452,56	39 477 452,56	42 784 975,08
Saídas						
Remineração		1 477 754,29	1 477 754,29	1 477 754,29	1 477 754,29	1 477 754,29
Usina de reprocessamento		3 021 126,95	3 021 126,95	3 021 126,95	3 021 126,95	3 021 126,95
Energia elétrica		4 510 468,05	4 510 468,05	4 510 468,05	4 510 468,05	4 510 468,05
Manutenção Eletromecânica		803 525,68	803 525,68	803 525,68	803 525,68	803 525,68
Serviços gerais		2 109 929,90	2 109 929,90	2 109 929,90	2 109 929,90	2 109 929,90
Serviços administrativos		531 124,53	531 124,53	531 124,53	531 124,53	531 124,53
Custos ambientais		8 943 854,77	8 943 854,77	8 943 854,77	8 943 854,77	8 943 854,77
Depreciação/amortização		9 869 363,14	9 869 363,14	9 869 363,14	9 869 363,14	9 869 363,14
Investimentos Iniciais + capital circulante	25 357 672,63					
Total de Saídas	25 357 672,63	31 267 147,31	31 267 147,31	31 267 147,31	31 267 147,31	31 267 147,31
1: (Entradas - Saídas)	-25 357 672,63	8 210 305,25	8 210 305,25	8 210 305,25	8 210 305,25	11 517 827,76
2: Saldo Anterior		-25 357 672,63	-17 147 367,38	-8 937 062,14	-726 756,89	7 483 548,36
3: Saldo Final (1+2)	-25 357 672,63	-17 147 367,38	-8 937 062,14	-726 756,89	7 483 548,36	19 001 376,12

A partir das projeções de fluxo de caixa é indispensável projetar para o futuro o valor actual do projeto, levando em consideração o valor do dinheiro no tempo. Esta análise económica é denominada fluxo de caixa actualizado, em que os diferentes cenários de investimentos são avaliados em uma mesma data (no presente ou no futuro) segundo uma taxa de desconto, por um conjunto de dados económicos. O primeiro dado a ser calculado é o Valor Actualizado Líquido (*VAL*), que indica ao investidor o valor de um potencial investimento em um depósito mineiro, dado por:

$$VAL = \sum \frac{FC}{(1+i)^t} - I \quad (195)$$

onde t é um ponto no tempo, geralmente um ano, i é a taxa de desconto (ou custo de oportunidade de capital), FC é o fluxo de caixa em cada ponto no tempo e I o investimento inicial.

O *VAL* é igual a soma do valor líquido de cada fluxo de caixa do investimento, distribuído ao longo de sua vida útil, actualizados de uma taxa de risco inerente ao projeto. Ou melhor, determina o valor actualizado de pagamentos futuros actualizados a uma determinada taxa.

Um outro critério económico é a Taxa Interna de Rentabilidade (*TIR*), alcançada quando o *VAL* de um fluxo de caixa é nulo:

$$TIR = \sum \frac{FC}{(1+i)^t} = 0 \quad (196)$$

Ou seja, a TIR refere-se à taxa de rentabilidade do projeto em que os valores atuais dos fluxos de caixa positivos igualam-se ao valor atual dos fluxos de caixa negativos. Determina-se em conjunto, o período de recuperação do investimento, designado por período de retorno (*payback*). O *paybac* é dado pela soma dos fluxos de caixa líquidos no período operacional, até alcançar um valor superior ao montante do investimento inicial (Luz et al., 2010). O período de retorno (*payback*) é encontrado por interpolação entre o tempo e o valor do fluxo de caixa, quando este torna-se positivo.

Os parâmetros económicos mencionados, anteriormente, foram estimados para o cenário otimista e cenário pessimista do projeto de remuneração, considerou-se uma taxa de desconto de 5 % (Tabela 77).

Tabela 77. Parâmetros económicos da análise financeira do empreendimento de remuneração

	Otimista	Pessimista
VAL (€)	63 880 333,14	12 780 182,83
TIR	127 %	21 %
Período de retorno actualizado (anos)	1,8	4,4

Ambos os cenários apresentaram VAL positivos o que permite afirmar que, a uma mesma taxa de oportunidade de 5%, ambas alternativas são atrativas. Analisando o valor da TIR, o cenário otimista é mais interessante, pois a TIR é cerca de 7 vezes maior que a do cenário pessimista. Entretanto, os dois resultados recomendam a aceitação do projeto. O valor do investimento do projeto é pago entre o 1º e 2º ano no cenário otimista e, no cenário pessimista a rentabilidade é entre o 4º e 5º ano do projeto.

As Figuras 127 e 128 elucidam as diferenças entre os fluxos de caixa anual, simples e actualizado, para as duas alternativas económicas propostas.

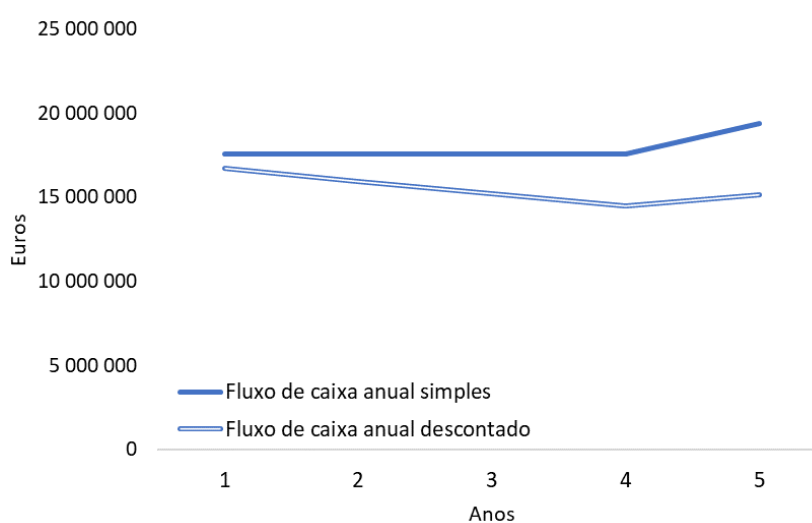


Figura 127. Diferença entre fluxo de caixa simples e fluxo de caixa descontado – Cenário otimista.

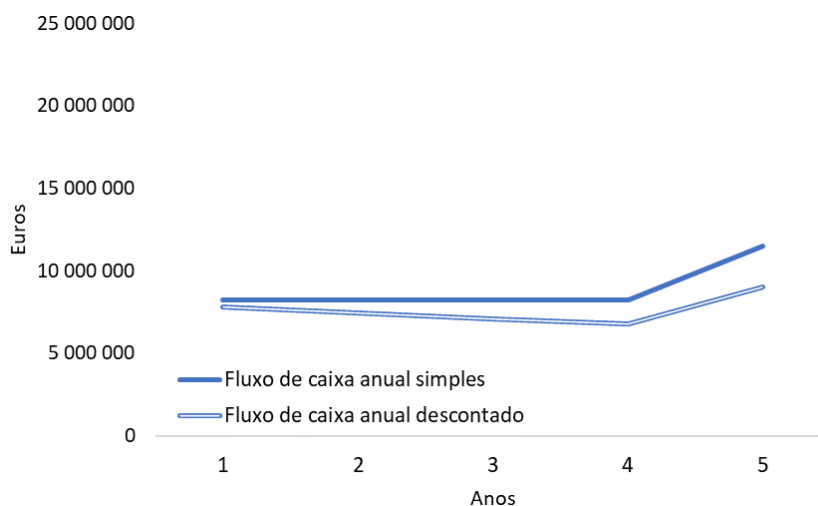


Figura 128. Diferença entre fluxo de caixa simples e fluxo de caixa descontado – Cenário pessimista.

Nas duas figuras os fluxos de caixa apresentam-se praticamente constantes, o pico elevado observado representa o pagamento do capital circulante que eleva, consideravelmente, ambos os fluxos de caixa.

7.4 CONCLUSÕES

A avaliação socioeconómica revelou-se como desafio durante o desenvolvimento deste trabalho, comprovado pela baixa adesão ao questionário social, aliada à relação histórica entre a comunidade local e a mineração. No entanto, a aprovação de um projeto desta envergadura é dependente do envolvimento em longo prazo da população com o empreendimento. Em relação, ao número de empregos diretos, foi estimada a criação de 168 empregos com a execução do projeto.

A avaliação económica do projeto de reprocessamento constitui uma fase importante na avaliação da implementação das operações. A partir da avaliação dos recursos minerais (estudo geostatístico e análise em componentes principais) disponíveis nos rejeitados e dos testes hidrometalúrgicos, foram definidas as tecnologias inovadoras para o reprocessamento deste material. Seguido, da avaliação dos produtos a serem produzidos pelo Diagrama de Reprocessamento (circuito do zinco, arsenopirite e tungsténio). O estudo de viabilidade económica, considerou uma margem de risco aceitável, uma vida útil de 5 anos do projeto de remineração, e o volume total do material a ser recuperado. O retorno do capital proveniente da venda dos licores dos metais foi garantido em ambos os cenários propostos. No entanto, neste estudo de caso, o ganho ambiental também poderia apoiar o capital de investimento, devido à reabilitação do local ser de responsabilidade do Município de Fundão.

De uma perspectiva mais ampla, as operações de reprocessamento propostas apresentam um custo reduzido comparadas operações tradicionais de mineração (exploração, desenvolvimento de minas, britagem, moagem, separação gravítica, flutuação, entre outras). Em termos de teores os minerais presentes em rejeitados são economicamente mais atraentes do que a exploração original em corpos de minérios, porém o pequeno volume de material pode desestimular a investidura do projeto.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1 CONCLUSÕES

Este trabalho envolveu uma abordagem integrada do reprocessamento de rejeitados e seus quantificadores ambientais, sociais, económicos e tecnológicos. Uma abordagem ampla e altamente complexa do projeto, que se insere no âmbito de uma mineração mais sustentável. O projeto de remineração envolveu a extrapolação para além do equilíbrio dos pilares da sustentabilidade, neste caso, o desenvolvimento de tecnologias desde o reaproveitamento de resíduos mineiros até tecnologias de mineração de baixo carbono.

A abordagem integrada incluiu vários estágios de coleta de informações corretas para apoiar os tomadores de decisão na execução do projeto. A metodologia tem potencial de ser utilizada como diretrizes e referências experimentais na avaliação de outras barragens de rejeitados que possam vir a ser recuperadas.

Os ajustes dos modelos de regressão garantiram que as respostas (variáveis dependentes) estivessem em uma região viável das condições operacionais ideais. Estes podem ser usados na previsão de respostas em outras condições experimentais que não foram aqui tratadas.

A análise económica do mercado das *commodities*, tungsténio e o zinco, em conjunto com a análise dos custos, estimativa de receitas e fluxo de caixa permitem afirmar que este projeto representa um bom investimento e tem potencial para ser executado.

Paralelamente, o projeto teve como objetivo construir uma métrica capaz de avaliar a qualidade de vida dos moradores próximos a barragem Cabeço do Pião e, conseqüentemente, a melhoria neste parâmetro com os efeitos do projeto de remineração.

Conclui-se que a remineração de rejeitados é justificada pelos preços elevados dos metais de interesse, pela recuperação ambiental da área degradada e pela melhoria da qualidade de vida das comunidades. Estes fatores permitem o enjeitamento de qualquer necessidade de ganho de capital para além do pagamento dos custos aqui identificados.

8.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho revelou novas perspectivas, tanto ao nível da continuidade dos estudos realizados como ao nível de estudos complementares. Neste sentido elencam-se os seguintes aspetos que merecem ser considerados a investigar:

- ✓ a realização desta investigação utilizando outro tipo de rejeitado, principalmente, com um número maior de ensaios hidrometalúrgicos com o devido planeamento experimental;

- ✓ a realização de ensaios utilizando amostras de rejeitados não remexidas sem alterações atmosféricas;
- ✓ a realização de ensaios à escala piloto que permitiriam investigar a influência das condições operacionais, o dimensionamento e especificação dos equipamentos a serem utilizados em escala industrial;
- ✓ a criação de uma ferramenta de investigação social, que consiga envolver o maior número de residentes próximos à barragem;
- ✓ uma análise financeira com maior nível de detalhamento, incluindo análise de risco para confirmar a viabilidade do projeto;
- ✓ o desenvolvimento de um modelo numérico para processamento e análise dos dados adquiridos nos quantificadores ambientais;
- ✓ contribuir para o melhoramento do modelo de O'Hara com a inclusão dos cálculos dos custos associados as compensações financeiras a nível social;
- ✓ contribuir para a validação do modelo de O'Hara para diferentes tipos de bens de consumo duráveis, em alternativa ao Indexador *Big Mac*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcalde, J., Kelm, U., & Vergara, D. (2018). Historical assessment of metal recovery potential from old mine tailings: A study case for porphyry copper tailings, Chile. *Minerals Engineering*, 127, 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.022>
- Almonty. (2017). Panasqueira Mine. Almonty Industries. <http://www.almonty.com/projects/panasqueira/>
- Amiliana, R. A., Nokhrina, O. I., Rozhihina, I. D., Sathyamurthy, P., & Vetrivelmurugan, R. (2017). Process optimization and leaching kinetics of zinc and manganese metals from zinc-carbon and alkaline spent batteries using citric acid reagent Process optimization and leaching kinetics of zinc and manganese metals from zinc-carbon and alkaline spent bat. *Materials Science and Engineering*, 333(012037). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/333/1/012037>
- Arrigo, R. F. D. (2012). Modelo de estimativa de custos operacionais e de capital em projetos de mineração em fase conceitual baseado no modelo de O'Hara [Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul]. <http://hdl.handle.net/10183/96382>
- Asadi, T., Azizi, A., Lee, J. C., & Jahani, M. (2017). Leaching of zinc from a lead-zinc flotation tailing sample using ferric sulphate and sulfuric acid media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4769–4775. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.005>
- Ávila, P. F., Silva, E. F. Da, Salgueiro, A. R., & Farinha, J. A. (2008). Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the panasqueira mine (Portugal): Implications for the surrounding environment. *Mine Water and the Environment*, 27(4), 210–224. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0046-4>
- Bai, X., Wen, S., Liu, J., & Lin, Y. (2018). Response surface methodology for optimization of copper leaching from refractory flotation tailings. *Minerals*, 8(4), 165. <https://doi.org/10.3390/min8040165>
- Bartlett, R. W. (1971). Conversion and extraction efficiencies for ground particles in heterogeneous process reactors. *Metallurgical Transactions*, 2(11), 2999–3006. <https://doi.org/10.1007/bf02814946>
- Bartlett, R. W. (2008). Conversion and extraction efficiencies for ground particles in heterogeneous process reactors. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(11), 2999–3006. <https://doi.org/10.1007/bf02814946>
- Benardos, A. (2017). Rehabilitation of old mine waste sites: The case of Lavrion technological & cultural park contaminated sites. *Min Guide*. <https://www.min-guide.eu/content/rehabilitation-old-mine-waste-site-lavrion-greece>
- Black, C.A. (1965). *Methods of soil analysis: Part II Chemical and biological properties*. American Society of Agronomy.
- Blengini, G. A., Nuss, P., Dewulf, J., Nita, V., Talens Peiró, L., Vidal-Legaz, B., ... Ciupagea, C. (2017). EU methodology for critical raw materials assessment: Policy needs and proposed solutions for incremental improvements. *Resources Policy*, 53, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.008>
- BLS. (2019). *Producer Price Index (PPI)*. <https://www.bls.gov/ppi/>
- Bohlouli, A., Afshar, M. R., Aboutalebi, M. R., & Seyedein, S. H. (2016). Optimization of tungsten leaching from low manganese wolframite concentrate using Response Surface Methodology (RSM).

- International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 61, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.012>
- Büttner, P., Osbahr, I., Zimmermann, R., Leißner, T., Satge, L., & Gutzmer, J. (2018). Recovery potential of flotation tailings assessed by spatial modelling of automated mineralogy data. *Minerals Engineering*, 116(April 2017), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.09.008>
- Candeias, C., Ávila, P. F., Ferreira da Silva, E., Ferreira, A., Salgueiro, A. R., & Teixeira, J. P. (2013). Acid mine drainage from the Panasqueira mine and its influence on Zêzere river (Central Portugal). *Journal of African Earth Sciences*, 99(PA2), 705–712. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2013.10.006>
- Candeias, C., da Silva, E., Ávila, P., & Teixeira, J. (2014). Identifying Sources and Assessing Potential Risk of Exposure to Heavy Metals and Hazardous Materials in Mining Areas: The Case Study of Panasqueira Mine (Central Portugal) as an Example. *Geosciences*, 4, 240–268. <https://doi.org/10.3390/geosciences4040240>
- Candeias, C., Melo, R., Ávila, P. F., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A. R., & Teixeira, J. P. (2013). Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S. Francisco de Assis - Panasqueira mine (Portugal). *Applied Geochemistry*, 44, 12–26. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.009>
- Cano, T. M., Costa, J. L. da, & Nesi, J. de R. (2017). Tungstênio. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral, Brasil.
- Censos, Instituto Nacional de Estatística. (2011). http://censos.ine.pt/xportal/xmain?xpgid=censos2011_apresentacao&xpid=CENSOS
- Chris, M. (1997). Acid Base Accounting (ABA) Test Procedures.
- Clemente, D., Newling, P., Botelho de Sousa, A., LeJeune, G., Barber, S. P., & Tucker, P. (1993). Reprocessing slimes tailings from a tungsten mine. *Minerals Engineering*. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90057-T](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90057-T)
- Coker, A. K. (2001). Modeling of chemical kinetics and reactor design. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-032303292-6.50009-2>
- Comissão Europeia. (2017). *Study on the review of the list of critical raw materials*. European Commission. <https://doi.org/10.2873/876644>
- Comissão Europeia. (2015). Fechar o ciclo – plano de ação da UE para a economia circular. Official Journal of the European Union, 24. <https://doi.org/10.2865/81822>
- Comissão Europeia. (2009). Best techniques for the management of tailings and waste-rock in mining activities. <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>.
- Darling, P. (2011). SME Mining engineering handbook. (I. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Ed.) (3rd ed.).
- David, M. (1977). Geostatistical ore reserve estimation. Elsevier.
- Dias, M. J. (2010). *Caracterização e Avaliação da Cinética de Lixiviação do Concentrado de Zinco Willemítico com Presença de Esfarelita*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Dinis, M. de L., Fiúza, A., Futuro, A., Leite, A., Martins, D., Figueiredo, J., ... Vila, M. C. (2020). Characterization of a mine legacy site: an approach for environmental management and metals recovery. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 10103–10114. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06987-x>

- Deutsch, C.V. (2002). *Geo-statistical reservoir modeling*. Oxford University Press.
- DGT, Direção Geral do Território. (2016). Carta administrativa oficial de Portugal. <http://dgterrirotiro.pt>
- Duarte, M. L., & Bento dos Santos, T. M. (2010). A nova Carta Geológica de Portugal à escala 1/1.000.000 e a importância da cartografia geológica de base. LNEG. <http://hdl.handle.net/10400.9/1034>
- Duffin, E. (2019). Big Mac index worldwide 2019. Statista. <https://www.statista.com/statistics/274326/big-mac-index-global-prices-for-a-big-mac/>
- Dutrizac, E., & Macdonald, C. (1978). The Dissolution of Sphalerite in Ferric Chloride Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 9(December), 543–551. <https://doi.org/10.1007/BF03257202>
- Dutrizac, J. E. (2006). The dissolution of sphalerite in ferric sulfate media. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 37(2), 161–171. <https://doi.org/10.1007/BF02693145>
- Enasa, E. (2020). Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Portal Tratamento de Água. <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/determinacao-da-demanda-bioquimica-de-oxigenio-dbo/>
- EPA. (1997). *Costs of Remediation at Mine Sites*. U.S. Environmental Protection Agency. 1- 65.
- Erguler, Z. A., & Kalyoncu Erguler, G. (2015). The effect of particle size on acid mine drainage generation: Kinetic column tests. *Minerals Engineering*, 76, 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.002>
- Espiari, S., Rashchi, F., & Sadrnezhad, S. K. (2006). Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy*, 82(1–2), 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.01.005>
- Europeia, União. (2017). Critical raw materials | Mercado interno, indústria, empreendedorismo e PME. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_pt
- Falagán, C., Grail, B. M., & Johnson, D. B. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.008>
- Famiyeh, S., Adaku, E., Kissi-Mensah, L., & Amoatey, C. T. (2014). Risk management for a tailings re-mining project in Ghana. *Emerald Insight*, 241–255. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0082-0>
- Figueiredo, J., Vila, M. C., Góis, J., Biju, B. P., Futuro, A., Martins, D., ... Fiúza, A. (2018). Bi-level depth assessment of an abandoned tailings dam aiming its reprocessing for recovery of valuable metals. *Minerals Engineering*, 133 (December 2018), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.016>
- Fiúza, A. (2014). *Quimodinâmica e Análise de Risco ambiental*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 205(01). <https://doi.org/10.1192/bjp.205.1.76a>
- Fiúza, A. (2019). *Análise Quantitativa de Risco Ambiental e Toxicológico relativa ao armazenamento de rejeitados do Cabeço do Pião*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- Fiúza, A. (2003). *Hidromineralurgia*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Fleming, C. A., Brown, J. A., & Botha, M. (2010). An economic and environmental case for re-processing gold tailings in South Africa [Comunicação em conferência]. 42nd Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, p. 365–388. <http://www.sgs.com/-/media/global/documents/technical->

documents/sgs-technical-papers/sgs-min-tp2010-03-a-case-for-re-processing-gold-tailings-in-south-africa.pdf

Fontes, W. C., Gonçalves, G., Ellen, F., Pinto Costa, C., Castro, J., Guilherme, M., ... Peixoto, F. (2018). Iron ore tailings in the production of cement tiles: a value analysis on building sustainability/ Rejeito de barragem de minério de ferro na produção de ladrilhos hidráulicos: uma análise de valor para sustentabilidade de edificações. *Ambiente Construído*, 18(4), 395–412. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212018000400312>

Fuerstenau, M. C., & Han, K. N. (2003). *Mineral Processing*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Geological Survey U.S. (2017). *Mineral Commodity, Summaries 2017*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.

Google Earth Pro V 7.3.2.5776. (2017) Cabeço do Pião, Portugal. 40 07' 40.74"N, 7 38' 11.37"W, Eye alt12.46 km. Digital Globel 2019. Disponível em: <http://www.earth.google.com>

Google Earth Pro V 7.3.2.5776. (2020) Cabeço do Pião, Portugal. 40 07' 40.74"N, 7 38' 11.37"W, Eye alt12.46 km. Digital Globel 2020. Disponível em: <http://www.earth.google.com>

Goldie, R., & Tredger, P. (1991). Net smelter return models and their use in the exploration, evaluation and exploitation of polymetallic deposits. *Geoscience Canada*, 18 (4):159-171.

Gonçalves, A. C. R. (2014). Alterações ambientais e riscos associados à exploração mineira no médio curso do rio Zêzere [Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra].

Gonçalves, G. F. (2012). Banco de Boas práticas ambientais estudo de caso reaproveitamento de rejeitos na mineração - Projeto Areia Industrial. Fundação Estadual do Meio Ambiente, Minas Gerais, Brasil.

Gorakhki, M. H., & Bareither, C. A. (2017). Sustainable reuse of mine tailings and waste rock as water-balance covers. *Minerals*, 7(7), 1–17. <https://doi.org/10.3390/min7070128>

Groenewald, J. W. de V, Coetzer, L. P., & Aldrich, C. (2006). Statistical monitoring of a grinding circuit: An industrial case study. *Minerals Engineering*, 19(11), 1138–1148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.05.009>

Grossmann, E., & Westerberg, A. W. (2000). Research Challenges in Process Systems Engineering. *AIChE Journal* 46 (9): 1700–1703.

Guler, E. (2016). Pressure acid leaching of sphalerite concentrate. Modeling and optimization by response surface methodology. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(1), 479–496. <https://doi.org/10.5277/ppmp160139>

Hustrulid, W., Kuchta, M., & Martin, R. (2013). *Open pit mine planning & design* (3rd ed, Vol.1). Taylor & Francis Group.

ITIA, International Tungsten Industry Association. (2011). *Tungsten mining & beneficiation*. <http://www.itia.info/mining-beneficiation.html>

Jha, M. K., Kumar, V., & Singh, R. J. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1), 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1)

Journel, A.G., Huijbregts, J.C.H. (1978). *Mining Geostatistics*. Academic Press.

- Júnior, O. M. M., Júnior, L. U. B., Duarte, M. H. R., & Meier, S. F. A. (2019). Predição da drenagem ácida de minas por ensaios estáticos e cinéticos [Comunicação em conferência]. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, Brasil.
- Kaiser, H.F. (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23 (3), 187–200. <https://doi.org/10.1007/BF02289233>.
- Kinross. (2018). Reprocessamento do rejeito aurífero da Kinross Brasil Mineração. *Revista Minérios* <https://revistaminerios.com.br/reprocessamento-do-rejeito-aurifero/>
- Krige, D.G. (1951). A statistical approach of some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa*, p. 119-139.
- Leitão, L. C. R., Santos, J. G. dos, & Aragão, A. (2017). Mapeamento e avaliação de serviços dos ecossistemas do sitio de importância comunitária. Em IV Simpósio Brasileiro de Geomática, II Jornada Lusófonas - Ciências e Tecnologias de Informação Gráfica, 126–33. [Simpósio]. Presidente Prudente, Brasil.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering* (3rd ed.) John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1021/ie990488g>
- Liu, G. (2017). A China e seu modelo de uso de rejeitos da mineração. Samarco. <http://www.samarco.com/noticia/artigo-china-e-seu-modelo-de-uso-de-rejeitos-da-mineracao/>
- LNEG. (2019). Os recursos hídricos subterrâneos em Portugal. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. https://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/texto
- Lottermoser, B. (2007). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* (2nd ed.). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-48630-5>
- Lutandula, M. S., & Maloba, B. (2013). Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidised ores. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.025>
- Luz, A. B. da, Sampaio, J. A., & França, S. C. A. (2010). Tratamento de Minérios. (S. C. A. F. Luz Adão Benvindo da, João Alves Sampaio, Ed.), *Tratamento de Minérios* (5th ed.). CETEM. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Mackay, I., Mendez, E., Molina, I., Videla, A. R., Cilliers, J. J., & Brito-Parada, P. R. (2018). Dynamic froth stability of copper flotation tailings. *Minerals Engineering*, 124, 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.005>
- Mancini, L., & Sala, S. (2018). Social impact assessment in the mining sector: Review and comparison of indicators frameworks. *Resources Policy*, 57(April 2017), 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.02.002>
- Martins, D., Futuro, A., Sousa, R., Vila, C., Dinis, L., & Leite, A. (2018). Recovery of arsenic by flotation – a case study [Comunicação em conferência]. Luleå Conference in Minerals Engineering, Luleå, Suécia. https://sigarra.up.pt/feup/pt/pub_geral.pub_view?pi_pub_base_id=253865
- Martins, J. I. (2014). Leaching systems of wolframite and scheelite: A thermodynamic approach. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 35(1), 23–43. <https://doi.org/10.1080/08827508.2012.757095>
- Matheron, G. (1971). *The theory of regionalized variables and its applications*. Paris School of Mines Publication. p. 221

- Matos, K. N. (2017). Estudo da Lixiviação do Zinco como método de recuperação do material da barragem do Cabeço do Pião [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto].
- Metoblue. (2019). Clima Silvares. Meteoblue. https://www.meteoblue.com/pt/tempo/historyclimate/climatemodelled/silvares_portugal_2733988
- Mindat. (2019). Hübnerite: Mineral information, data and localities. <https://www.mindat.org/min-1940.html>
- Moffat, K., & Zhang, A. (2014). The paths to social licence to operate: An integrative model explaining community acceptance of mining. *Resources Policy*. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2013.11.003>
- Monte, M. B. M., Nobre, s. G. ., Duque, T. F. M. B., Fenelon, P. A., Caldas, A. V., & Junior, G. G. . (2017). Flotação seletiva para o reprocessamento de rejeitos provenientes do processo de lixiviação da Kinross Paracatu. [Comunicação em conferência]. ENTMME, p. 0–7. <https://www.cetem.gov.br/images/congressos/2017/12-MARISA.pdf>
- Montgomery, D. C. (1997). *Design and Analysis of Experiments* (5th ed. Vol. 1). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.126-128.295>
- Nagle, A. J. (1988). Aide a l'Estimation des Paramètres Economiques d'un Projet Minier dans les Etudes de Prefaisabilité. [S.l.]: [s.n.]
- Nunes, J. P. A. (2010). *O Estado novo e o Volfrâmio (1933-1947)*. (Imprensa da Universidade. de Coimbra, Ed.) <https://doi.org/10.14195/978-989-26-0198-4>
- OECD. (2019). *OECD Economic Outlook, Interim Report*. OECD. <https://doi.org/10.1787/37e06864-en>
- O'Hara, T. A. (1980). *Quick guides to the evaluation of ore bodies*. [S.l.]: [s.n.]
- Ollakka, H., Ruuska, J., & Taskila, S. (2016). The application of principal component analysis for bioheapleaching process - Case study: Talvivaara mine. *Minerals Engineering*, 95, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.009>
- Osman, A., Nezungai, D., Crundwell, F. K., & Lloyd, J. (2013). Analysis of the effects of changes in operating conditions on the agitated leaching of copper [Comunicação em conferência]. *Base Metals Conference*, p. 235–254. <http://www.saimm.co.za/Conferences/BM2013/235-Osman.pdf>
- Othusitse, N., & Muzenda, E. (2015). Predictive Models of Leaching Processes: A Critical Review. In *7th International Conference on Latest Trends in Engineering and Technology (ICLTET'2015)* Nov. 26-27, 2015 Irene, Pretoria (South Africa) p. 136–141. <https://doi.org/10.15242/IIE.E1115039>
- Paulino, J. F., & Afonso, J. C. (2013). Tungstênio. *Química Nova Escola*, 35(2), 141–142.
- Pereira, H. M., Domingos, T., Vicente, L., & Proença, V. (2009). *Ecosistemas e Bem-Estar Humano*. Escolar Editora.
- Pinto, F. M. (2014). Estudo da distribuição do Estanho na Mina da Panasqueira [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto..
- PORDATA. (2018). Preços da electricidade para utilizadores domésticos e industriais (Euro/ECU). [https://www.pordata.pt/Europa/Preços+da+electricidade+para+utilizadores+domésticos+e+industriais+\(Euro+ECU\)-1477-211472](https://www.pordata.pt/Europa/Preços+da+electricidade+para+utilizadores+domésticos+e+industriais+(Euro+ECU)-1477-211472)
- Pulino, A. M. (2010). Índices para Estimativa de Custos de Fechamento de Pilhas de Estéril e Barragens de Rejeitos [Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais].

- Quatrini, L. R. (1982). Tungsten recovery from tungsten ore concentrates by caustic digestion. p. 261.410, United States Patent issued.
- Reis, A. C. (1971). As Minas da Panasqueira. *Boletim de Minas*, 8(1): 1-48.
- Reuter, M. (2013). Metal Recycling – Opportunities, Limits, Infrastructure. [http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/8423/-Metal Recycling Opportunities%2C Limits%2C Infrastructure-2013Metal_recycling.pdf?sequence=3&isAllowed=y](http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/8423/-Metal%20Recycling%20Opportunities%20Limits%20Infrastructure-2013Metal_recycling.pdf?sequence=3&isAllowed=y)
- Ribeiro, J. (2013). Contributo para o conhecimento geológico e geomorfológico da área envolvente do Couto Mineiro da Panasqueira introdução, p. 93–116. <https://doi.org/10.17127/got/2013.3.005>
- Salom, A. T. (2017). Remining and restructure of a tailing deposit technical feasibility [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/105289/2/200042.pdf>
- Sánchez, L. E. (2010). Planejamento e gestão do processo de recuperação de áreas degradadas. p.103–121. https://www.researchgate.net/profile/Luis_Sanchez39/publication/308701573_Planejamento_e_gestao_do_processo_de_recuperacao_de_areas_degradadas/links/57ec0e5508ae92a5dbd05c24/Planejamento-e-gestao-do-processo-de-recuperacao-de-areas-degradadas.pdf
- Sánchez, L. E., Silva-Sánchez, S. S., & Neri, A. C. (2013). Guia para planejamento do fechamento de mina Instituto Brasileiro de Mineração.
- Santos, J. F. dos. (2010). Minério de Zinco- Perfil do Minério de Zinco. Ministério de Minas e Energia, Brasil.
- Semeano, P. R. P. (2016). Otimização multicritério de circuitos de flutuação aplicação de um algoritmo genético Engenharia Geológica e de Minas [Dissertação de Mestrado, Instituto Técnico Superior Lisboa].
- Silva, R. M., & Silva, G. L. (2015). Seleção e dimensionamento básico de reatores para lixiviação de fosfatos [Comunicação em conferência] XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Poços de Caldas, Brasil. [https://artigos.entmme.org/download/2015/hidrometalurgia/SILVA, R.M._SILVA, G.L. - SELEÇÃO E DIMENSIONAMENTO BÁSICO DE REATORES PARA LIXIVIAÇÃO DE FOSFATOS.pdf](https://artigos.entmme.org/download/2015/hidrometalurgia/SILVA,_R.M._SILVA,_G.L._SELEÇÃO_E_DIMENSIONAMENTO_BÁSICO_DE_REATORES_PARA_LIXIVIAÇÃO_DE_FOSFATOS.pdf)
- Silveira, Z. de C. (2003). Análise estatística e otimização de parâmetros de projeto em componentes de sistemas mecânicos [Tese de Doutorado, Universidade Estadual De Campinas].
- Singh Gaur, R. P. (2006). Modern hydrometallurgical production methods for tungsten. *JOM*. Retrieved from <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11837-006-0082-0.pdf>
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., Cohen, L. and Ziemkiewicz, P. (1997). Neutralization potential of overburden samples containing siderite, *Journal of Environmental Quality*, 26(3), p.673-681.
- Smart R., Bill S., George L., Andrea G., Joan T., Helena S., Russel S., Christopher W., P. W. (2002). ARD test handbook: Project P387A prediction and kinetic control of acid mine drainage. AMIRA International.
- Souza, A. D. de. (2007). Cinética de lixiviação dos concentrados de zinco utilizados na Votorantim Metais [Tese de Doutorado, Universidade Federal de Ouro Preto].

- Stanojlović, R. D., & Sokolović, J. M. (2014). A study of the optimal model of the flotation kinetics of copper slag from copper mine BOR. *Archives of Mining Sciences*, 59(3), 821–834. <https://doi.org/10.2478/amsc-2014-0057>
- Suárez Sánchez, A., Krzemień, A., Riesgo Fernández, P., Iglesias Rodríguez, F. J., Sánchez Lasheras, F., & de Cos Juez, F. J. (2015). Investment in new tungsten mining projects. *Resources Policy*, 46, 177–190. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2015.10.003>
- Tang, C., Li, K., Ni, W., & Fan, D. (2019). Recovering iron from iron ore tailings and preparing concrete composite admixtures. *Minerals*. <https://doi.org/10.3390/min9040232>
- Thadeu, D. (1951). *Geologia do Couto Mineiro da Panasqueira*.
- União Europeia. (2017). *Critical Raw Materials List*. Bruxelas.
- União, Europeia. (2015). *Science for Environment Policy-Ecosystem Services and Biodiversity*. (11): 1-32. <https://doi.org/10.2779/57695>.
- USGS. (2019). *Mineral Commodity Summaries 2019*. US Geological Survey, 200. <https://doi.org/10.3133/70140094>
- Valente, S. & Figueiredo, E. (2008). Feridas abertas na terra: da degradação dos sítios mineiros à sua recriação patrimonial – o caso das Minas da Panasqueira. *Colóquio Ibérico de Estudos Rurais - Cultura, Inovação e Território*.
- Vieceli, N., Durão, F. O., Guimarães, C., Nogueira, C. A., Pereira, M. F. C., & Margarido, F. (2016a). Grade-recovery modelling and optimization of the froth flotation process of a lepidolite ore. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.11.005>
- Vieceli, N., Durão, F. O., Guimarães, C., Nogueira, C. A., Pereira, M. F. C., & Margarido, F. (2016b). Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 23(7), 731–742. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1287-z>
- Warburton, M., Hart, S., Ledur, J., Scheyder, E., & Levine, A. J. (2020). A global look at high-risk tailings dams. <https://graphics.reuters.com/MINING-TAILINGS1/0100B4S72K1/index.html>
- Wellmer, F.W., Dalheimer, M., & Wagner, M. (2008). *Economic Evaluations in Exploration* (1ed.) Springer.
- Wheeler, A. (2016). *Technical report on the mineral resources and reserves of the Panasqueira mine, Portugal*. Almonty http://www.almonty.com/_resources/Panasqueira_43-101_Tech_Rep_Dec16_SEDAR.PDF
- Wills, J. F. B. (2016). *Wills' Mineral Processing Technology* (8th ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097053-0.00018-2>
- Xing, P., Ma, B. zhong, Zeng, P., Wang, C. yan, Wang, L., Zhang, Y. lu, ... Wang, Q. yin. (2017). Deep cleaning of a metallurgical zinc leaching residue and recovery of valuable metals. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 24(11). <https://doi.org/10.1007/s12613-017-1514-2>
- Yamamoto, J.K., Landim, P.M.B. (2015). *Geoestatística conceitos e aplicações*. Oficina de Textos.
- Yin, Z., Sun, W., Hu, Y., Zhang, C., Guan, Q., & Wu, K. (2018). Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1039–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.020>

Zhang, G., Guan, W., Xiao, L., & Zhang, Q. (2016). A novel process for tungsten hydrometallurgy based on direct solvent extraction in alkaline medium. *Hydrometallurgy*, 165, 233–237. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.001>

ANEXOS

Do Capítulo 7

Anexo A: F_{index} da estimativa de custos

ANEXO A: F_{INDEX} DA ESTIMATIVA DE CUSTOS

O modelo de estimativa de custo adotado baseou-se no modelo de O'Hara, procedente de uma base americana/canadense e escrito há algumas décadas (1980). Foi necessário a adequação dos parâmetros utilizados para a economia portuguesa e para a atualidade (2019). Em Arrigo (2012) utiliza-se um Fator de Indexação para criar paridade entre os resultados das estimativas de custo, denominado F_{index} . Neste trabalho utilizou-se da mesma metodologia para definição do F_{index} , porém, atualizados ao cenário do caso em estudo.

O F_{index} , multiplicado às equações de estimativas de custos das secções 7.1 e 7.2, constitui-se por duas grandezas: uma grandeza de atualização do valor do dólar de 1986 para 2019 e a outra grandeza com função de estabelecer relação de paridade económica entre os países diferentes. Logo, o Fator de Indexação é dado por:

$$F_{index} = F_{\alpha} * F_{\beta} \quad (197)$$

O indexador F_{α} adotado é o Indexador (ou Índice) de Preços do Produtor (*PPI, Producer Price Index*). Este indexador foi criado nos Estados Unidos da América, e relaciona a variação da média nos preços recebidos pelos produtores de *commodities* ao longo do tempo. De modo que, é possível conhecerem-se os valores atuais das *commodities* com relação ao dólar constante de 1986 e o dólar constante atual.

Os *PPI's* são, frequentemente, vistos como indicadores avançados nas mudanças de preços na economia, incluindo mudanças nos preços de bens e serviços de consumo. No mercado global e interno, também, é utilizado para medir a taxa de crescimento anual (OECD, 2019). A Tabela 78 apresenta o índice de correção F_{α} , em dólar constante de 1986 a 2019 (Arrigo, 2012; BLS, 2019).

Tabela 78. Evolução do Índice de Correção (U\$)

Ano	Índice de correção F_{α}
1986	1
1987	1.026
1988	1.067
1989	1.12
1990	1.161
1991	1.163
1992	1.17
1993	1.187
1994	1.203
1995	1.246
1996	1.274
1997	1.273
1998	1.242
1999	1.252
2000	1.324
2001	1.339
2002	1.308
2003	1.378
2004	1.464
2005	1.571
2006	1.645
2007	1.724
2008	1.893
2009	1.727
2010	1.843
2011	2.004
2012	2.018
2013	2.03
2014	2.049
2015	1.9
2016	1.864
2017	1.963
2018	2.01
2019	1.906

O segundo indexador F_{β} (da Equação 197) é um índice de Paridade do Poder Aquisitivo (*PPA*) utilizado para comparar o poder de compra entre as diferentes moedas ao redor do mundo. É uma medida alternativa a taxa de câmbio, de modo a medir quanto uma moeda vale verdadeiramente a partir do seu objeto-fim: a compra. Normalmente, de forma convencional, a moeda em questão é comparada com o dólar e pode valer mais ou menos do que ele.

Arrigo (2012) adotou como índice de paridade o valor de um produto equiparável em dois países, o hambúrguer *BIG MAC*, produto comercializado em todo o mundo. O índice de paridade referente a sua compra denomina-se *Big Mac Index*. Embora, seja um produto perecível, o índice é aplicável em modelos económicos em todos os países.

Em 1986 *The Economist* criou o índice para verificar o câmbio entre moedas, fundamentado no comportamento a longo prazo das taxas de câmbio, que tendem a igualar os preços de uma cesta de bens e serviços idênticos (neste caso, um hambúrguer) em dois países.

O cálculo do Indexador *Big Mac* parte do princípio de que a linha de produção do produto é a mesma em todos os países, inclusive a margem de contribuição por produto. Portanto, um produto com valor equiparável entre dois países.

Este indexador, apesar de não ser teórico e receber algumas críticas, representa a tendência dos movimentos de moedas, utilizado como ferramenta para tornar a teoria da taxa de câmbio mais digerível. A Tabela 79 traz os valores do índice para alguns países (Duffin, 2019):

Tabela 79. Indexador *Bic Mac* para diversos países em 2019

Indexador <i>Bic Mac</i>	
Estados Unidos da América	1,00
China	0,55
Índia	0,46
Japão	0,65
Rússia	0,30
Brasil	0,82
União Europeia	0,75

Para a economia europeia, o Indexador Big Mac traz um ajuste de 0,75 para o ano de 2019 o que corresponde a 25,0 % de desvalorização em relação a um dólar americano.

A partir dos dados anteriores é possível definir o F_{index} para estimativa de custos de um projeto de remuneração em Portugal, em 2019:

$$F_{index} = 1,906 * 0,750 = 1,425 \quad (198)$$

9 PUBLICAÇÕES

9.1 CAN OLD TAILINGS DISPOSALS BECOME MINERAL RESOURCES? A PORTUGUESE CASE STUDY

Can old tailings disposals become mineral resources? A Portuguese case study

Janine Figueiredo¹, M. Cristina Vila², Phillipe V. Gomes³, Diogo Martins ⁴, Aurora Futuro⁵, Joaquim Góis⁶, M. Lurdes Dinis⁷, Alexandre Leite⁸, and António Fiúza⁹

1.
PhD Student, CERENA - Polo FEUP, Center for Natural Resources and the Environment, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: j.figueiredo@fe.up.pt
2.
Professor, CERENA - Polo FEUP, Center for Natural Resources and the Environment, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: mvila@fe.up.pt
3.
PhD, Institute for Systems and Computer Engineering, Technology and Science – INESC Technology and Science. Porto, Portugal, 4200-465. Email: pvgomes@inesctec.pt
4.
Research Fellow, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: diogonunomartins.91@gmail.com
5.
Professor, CERENA - Polo FEUP, Center for Natural Resources and the Environment, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: afuturo@fe.up.pt
6.
Professor, CERENA - Polo FEUP, Center for Natural Resources and the Environment, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: jgois@fe.up.pt
7.
Professor, CERENA - Polo FEUP, Center for Natural Resources and the Environment, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: mldinis@fe.up.pt
8.
Professor, CERENA - Polo FEUP, Center for Natural Resources and the Environment, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: aleite@fe.up.pt
9.
Professor, CERENA - Polo FEUP, Center for Natural Resources and the Environment, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 4200-465. Email: afiúza@fe.up.pt

ABSTRACT

The demand for valuable minerals and the foreseen risk involved in its supply in world-scale market, imposes conditions for the industry to proceed with the development of alternative mineral sources. Old tailings may represent a solution for providing some valuable minerals as a secondary resource, and simultaneously reduces the environmental and social liabilities of abandoned dams. Re-mining of tailings is a robust project and requires a comprehensive study concerning the availability and the quality of these “new” mineral resources.

The European Union has considered tungsten as a critical raw material and Portugal has a historical background of mining this valuable heavy metal. Therefore, a Portuguese former tailings dam was considerable for the potential recovery of some minerals. Constituting a case study in an Era-Min project called: REMinE, taking into account social, environmental, and economic aspects.

The study area was sampled at two different levels. Samples were taken and analysed for tailings properties characterisation. Statistical analysis showed some amounts of heavy metals such as arsenic, cadmium, copper, mercury and tin. Geochemical data was applied to a geostatistical methodology seeking the knowledge of the metals’ spatial distribution on the tailings.

This paper aims to provide a technical feasibility study in the assessment of re-mining ore minerals from tailings. It is expected that the recovery of the tailings existing in the Cabeço do Pião dam may provide a significant amount of tungsten and zinc. The re-mining of metals zones and hydrometallurgical re-processing research was suggested through geochemical and granulometric characterisation.

KEYWORDS: TAILINGS, RE-MINING, TUNGSTEN, ZINC, GEOESTATICS

INTRODUCTION

The demand and consumption of mineral resources over the entire world, have been encouraging researchers and industry to search for an alternative to supply the commodities market. To ensure the minerals supply for future generations, the development of new mining is an urgent concern. Innovative technologies to reuse, reduce, recycle and recover and now re-mining minerals and energy resources are a current achievement to keep raw materials for as much as possible at the consumption chain. Given the continuing strategic importance of some critical metals in the manufacturing industry, some provisions have been adopted by the European Union to ensure the safety, sustainability and affordable supply of critical raw materials, such as tungsten (Mathieux *et al.*, 2017)

Since the end of the XIX century, Portugal has been exploiting tungsten in the historical Panasqueira Complex Mine. Panasqueira mine is an ore deposit of hydrothermal quartz-wolframite veins intruding into schists, known as Beira schists, and shales (Wheeler, 2016). There are also associations of cassiterite and chalcopyrite with arsenopyrite and pyrite. One of its tailings disposals is an abandoned mine site: the Cabeço do Pião dam, located in Castelo Branco district, belonging to the Municipality of Fundão, after transfer responsibility. This dam is in Portugal Central, and the large volume of the dam configures an altered landscape surround by several villages, Figure 1.



FIG 1 – Cabeço do Pião dam location at Iberian Peninsula (Google Earth, 2018).

This site has been generated high impacts and several potential risks to the environment and local communities, as studied in the REMInE project showed (Albuquerque et al., 2017; Góis et al., 2018). Previous studies demonstrate the content of tailings from Cabeço do Pião dam shown some variability, with significant valuable metals but also sulphide and other toxic metals. A mineralogical study evidenced mineral associations, common in the original ore body of Panasqueira mine, and also present in the tailings. Could as well mention the scorodite, sphalerite, wolframite, quartz, natrojarosite, montmorillonite, illite-vermiculite, some silicates like kaolinite, also sulphate minerals (Ávila et al., 2008).

Until 1996 the material deposited at the dam, was composed of mine waste and tailings from the former processing plant ("Rio") and constitutes a total volume of roughly 1.900.000 m³. However, just a part of this volume is recoverable, a fine tailings product of the wolframite processing consists of a volume of 731.034 m³. This process was done through stages of the cyclone, flotation and magnetic separation to obtain wolframite concentrate, and the tailings generated during these processes were discharged into the top of Cabeço do Pião dam.

Lastly, this work aims to assess whether tailings from Cabeço do Pião dam could supply some valuable metal and whether the re-mining of this material is cost-effective. Re-mining tailings is a highly complex and ambitious project, which involves many different areas of expertise. The development of a methodology that evaluates the geochemical distribution in the study area, combined with the knowledge of hydrometallurgical process could offer the best technical and economic reprocessing, as an excellent opportunity to solve this current engineering problem.

MATERIALS AND METHODS

Sampling

In 2016, on top of the Cabeço do Pião dam, two sampling campaign was carried out, according to a regular sampling grid, with a distance between samples of 40 x 20 m. Using the Global Position System (GPS), 33 samples sites were demarcated and georeferenced by Universal Transverse Mercator (UTM) system. In total 66 samples were collected in 0.5 and 2.5 m of depth.

Analytical Methods

Chemical Analysis

The Chemical content was determined by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (XRF) using an X-MET7500 Mining Analyzer (Oxford Instruments, UK). In total 46 representative and dried samples were analysed: A1S, A2S, A4S, A5S, A10S, B1S, B2S, B3S, B4S, B5S, B6S, B8S, B12S, C1S, C2S, C3S, C4S, C8S, C7S, C9S, D2S, D3S, D5S associated to the sampling superficial level at 0.5 m; and A1P, A2P, A4P, A5P, A10P, B1P, B2P, B3P, B4P, B5P, B6P, B8P, B12P, C1P, C2P, C3P, C4P, C7P, C8P, C9P, D2P, D3P, D5P related to the sampling deep level at 2.5 m.

Particle Size Analysis

Particle size distribution was carried out by using the Laser Diffraction method, covered by ISO 13320 (2009), using a Mastersize 2000 Ver. 5.60 equipment (Malvern Instruments Ltd.). A total of 16 selected samples went through the following process: first wet sieving through a < 200 mesh screen; the undersize material was filtered, using a porous filter paper (43–48 µm), dried and stored in a closed recipient. Dried samples undersize 200 mesh were characterized at a size range of 0.02–2000 µm (Figueiredo *et al.*, 2018).

Geostatistical Analysis

Chemical contents were processed by geostatistics methodology to estimate, predict and map its spatial distribution on the surface of Cabeço do Pião dam. The geo-referenciation of the metal grades was done in the software Surfer® (Golden Software Inc., 2017). Experimental variograms models were created through the spatial data structure analysis, then were adjusted to theoretical models, which determined the value of the spatial dependence in the entire sampled area.

It is worth mentioning that Kriging as a part of the geostatistical analysis was chosen to perform the netting interpolation of the georeferenced information, and to quantify the uncertainty associated with the estimator (Figueiredo *et al.*, 2018).

Finally, the outputs were the spatial distribution maps, elaborated for each main element analysed at two different levels.

RESULTS

Physical-Chemical Results

The descriptive statistics of the K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sn, W, Hg and Cd total contents relative to superficial and deep samples are given in Table 1 and Table 2, respectively.

	Mean	Min.	Max.	Standard Error	Med.	Mode	Standard Deviation	Sample Variance
K	0.45	0.12	0.89	0.04	0.44	0.43	0.17	0.03
Ti	0.14	0.02	0.22	0.01	0.14	0.15	0.05	0.00
Mn	0.02	0.01	0.06	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00
Fe	22.95	16.58	27.83	0.55	22.36	22.36	2.65	7.05
Cu	0.46	0.03	1.21	0.07	0.39	0.43	0.34	0.11
Zn	0.81	0.03	1.91	0.12	0.87	0.95	0.59	0.35
As	15.26	8.78	26.78	0.87	14.48	16.58	4.18	17.49
Sn	0.07	0.04	0.15	0.00	0.07	0.07	0.02	0.00
W	0.12	0.03	0.42	0.02	0.08	0.05	0.11	0.01
Hg	0.04	0.02	0.10	0.00	0.03	0.03	0.02	0.00
Cd	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00

TABLE 1 – Descriptive statistic results of the analysed chemical elements in superficial tailings samples

	Mean	Min.	Max.	Standard Error	Med.	Mode	Standard Deviation	Sample Variance
K	0.50	0.15	0.88	0.04	0.50	0.63	0.21	0.05
Ti	0.15	0.06	0.24	0.01	0.15	0.12	0.05	0.00
Mn	0.13	0.01	0.29	0.02	0.14	0.12	0.08	0.01
Fe	23.85	16.29	28.51	0.54	24.26	-	2.60	6.78
Cu	0.45	0.18	0.70	0.03	0.47	0.53	0.13	0.02
Zn	1.13	0.41	1.49	0.05	1.24	1.27	0.26	0.07
As	11.84	7.13	18.88	0.62	11.21	-	2.96	8.76
Sn	0.07	0.04	0.09	0.00	0.07	0.08	0.01	0.00
W	0.23	0.03	0.41	0.03	0.25	0.36	0.13	0.02
Hg	0.03	0.02	0.05	0.00	0.03	0.04	0.01	0.00
Cd	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00

TABLE 2 – Descriptive statistic results of analysed chemical elements in deep tailings samples

In almost all samples, the XRF analysis detected heavy metals as well as valuable metals, like tungsten and zinc. The arsenic and iron mean values were the higher metals contents. However, mercury and cadmium contents showed negligibly.

Particle size analysis of the superficial samples allows a good understanding of the general distribution of grain sizes within the overall surface of the dam. It was shown that a substantial quantity of particles was smaller than 750 μm , justified due to intense weather conditions the smaller grains were dragged to depth; indeed, in deeper samples, most particles have a size smaller than 1000 μm .

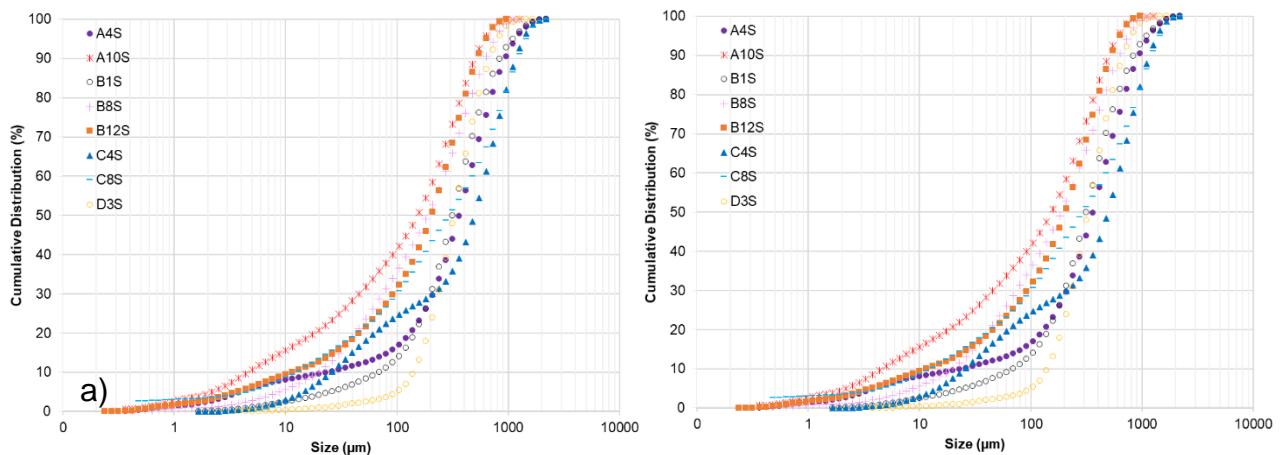


FIG 2 – Granulometric curves of a) superficial tailings samples b) deep samples tailings (Figueiredo *et al.*, 2018)

Spatial Distribution Maps

The Geostatistical Analysis based on extensive chemical data, led to mapping the metals distribution at different depth levels of Cabeço do Pião tailings dam. The spatial distribution maps shown specifics of high metal content zones. In this work, zinc and tungsten maps had additional attention, Figure 3a e 3b, respectively.

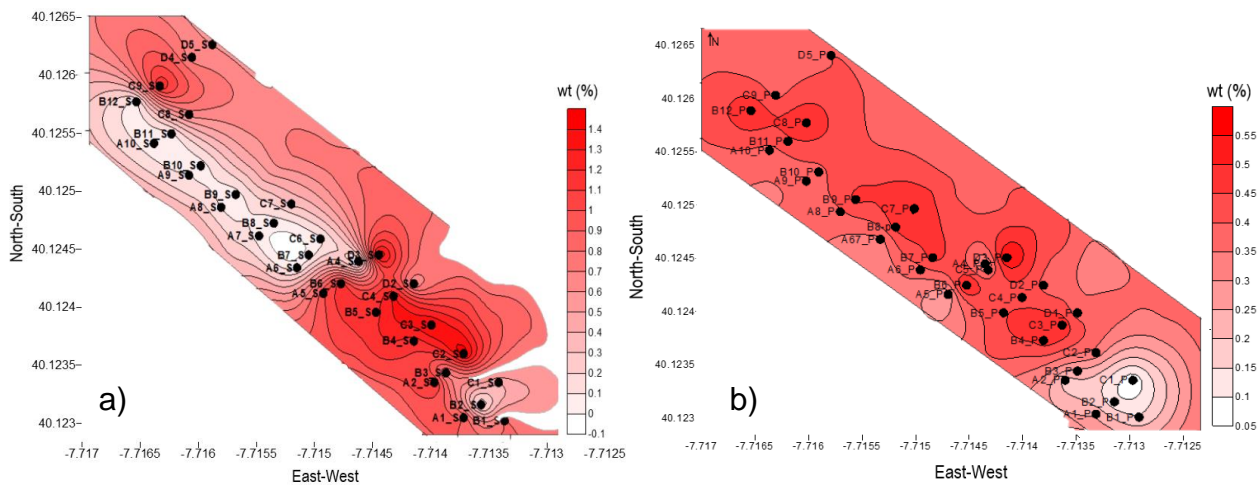


FIG 3 – Spatial distribution of a) zinc content on superficial samples b) tungsten content on superficial samples.

Analysing Figure 3 it could be said there is a strong spatial variability in zinc and tungsten contents. Concerning the zinc content (Figure 3a), in the southwest direction of the dam, where is located the highest values for surface samples. Moreover, in a central area of the dam (in the direction of most significant continuity identified by the variogram model) there is an attenuation of the zinc contents, and indeed an absolute continuity of these low contents.

About the tungsten content (Figure 3b), the highest values were defined in deep samples. However, low contents were found in the southwest area of the dam.

DISCUSSIONS

The design of the re-mining project of Cabeço do Pião tailings dam is a sustainable challenge which requires many goals to ensure its feasibility. The analysis for this case study, related to integrated management was evaluated according to specific metrics, to support robust decision making. One of the project's objective was to develop sustainable re-mining, to accomplish the technical restriction and ensure the economic capital gain through the metal sale.

A first re-mining scenario comprises excavation, haul and transport of tailings to reprocessing facilities. This study was done by (Salom, 2017) under the scope of REMinE project. The proposed approach was the conventional: excavation and haul directly by excavator and transport through trucks. It was also planned a redesign of access roads to the dam.

Consistent analysis of metal grades is a crucial part of resource characterisation, process mineralogy, and geometallurgy. It is a prerequisite for mineralogical mass balancing and modelling and simulation of mineral processing circuits (Parian *et al.*, 2015). Physical-chemical results were significant in the first knowledge of the conditions of tailings. After more than fifty years, the material exposed to environmental conditions might present different mineralogical, physical and chemical properties relative to the original tailings.

The metal contents allowed to select which one has more economic interest and verified harmful elements present on the tailings. The particle size distribution validated the previous studies (Wheeler, 2016), these old tailings are composed of fine grains resulted from an intense hydrometallurgical process, although they were not completely recovered due the lack of technologies available decades ago.

Maps were useful in planning and suggesting the re-mining of these mining tailings, as an option to recovery some metals and to rehabilitate the impacted area. By the way, the analysis of Figure 3a, imposes the first stage of excavation on southwest of the dam, with high zinc content the material might be sent directly to hydrometallurgical plant to recover this metal. On the other hand, in the second stage of excavation, at 2.5 m of depth Figure 3b, the material excavated might be sent to hydrometallurgical plant for the tungsten recovery.

Based on the economic value of tungsten and zinc, on the designer experience, and the results obtained in this work, two small modular routes were proposed to recover these metals. Previously works were executed in the laboratory scale test (Matos, 2017; Martins, 2018) to predict the behaviour of these types of resources. Hydrometallurgical processing tests were modelled and optimised. For the zinc route, a stirred tank reactor circuit was executed, and the maximum extraction considered was 95.3%. For the tungsten route a pressure leaching with a recovery around 90 %.

CONCLUSIONS

This work analyses if old tailings disposals may provide some mineral resources - considered as a critical raw material by Europe Union - namely tungsten. The re-mining project was explained, and the difficulty of the construction of knowledge was exposed.

Cabeço do Pião surround area has been affected by a high accumulation of heavy metals such as Fe, As, Cu, and Zn. The metal concentration distribution of the tailings indicated that the re-mining from Cabeço do Pião dam might be a feasible alternative. Contemplate the current unstable situation of the damaged area which has affected the health of many Portuguese and putting their lives in risk.

The reprocessing plant has the potential to be further used if the recovery of valuables metals is considered. However, some caution in reprocessing sulphides minerals should be taken, because due to the high costs involved in separation and liberation of these minerals.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by The Portuguese Foundation for Science and Technology, (FCT) [grants: ERA-MIN/0007 "Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint (REMinE)", and UID/ECI/04028/2013 Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA)].

The first author is grateful for the financial support from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq)/Brazil [grant: 201144/2015-8].

REFERENCES

- Albuquerque M, Antunes, I, Dinis, M L, Futuro, A, Gois, J, Leite, A, Vila, C, Figueiredo, J and Fiúza, A. 2017. Improving Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint – a case study preliminary results, in *Proceedings 13th International Mine Water Association Congress – Mine Water & Circular Economy – A Green Congress*. (Lappeenranta, Finland)
- Ávila, P F, Silva, E F, Salgueiro, A R, Farinha, J A. 2008. Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the panasqueira mine (Portugal): Implications for the surrounding environment, in *Mine Water and the Environment* (Springer-Verlag) 27(4), pp. 210–224. doi: 10.1007/s10230-008-0046-4.
- Figueiredo, J, Vila MC, Góis, J, Biju, B, Futuro, A, Martins, D, Dinis, ML and Fiúza, A. 2018 Bi-level depth assessment of an abandoned tailings dam aiming its reprocessing for recovery of valuable metals, in *Minerals Engineering*, (ed: Elsevier Ltd) 133, pp 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.016>.
- Góis, J, Dinis, M, Soeiro, J, Vila, M, Fiúza, A, Leite, A, Futuro, A, Figueiredo, J, Martins, D. 2018. Circular statistical models in the studies of the atmospheric dispersion of particles from mining tailings dams, in *4th International Symposium on Mine Safety Science and Engineering*, pp 45. (Beijing, China).
- Google Earth 2018. Cabeço do Pião. Available from <<https://www.google.pt/maps/place/Cabeco+do+Piao/@40.1333325,-7.7254215,3555m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0xd3d340a784478d7:0x972e405814402e4a!8m2!3d40.1333333!4d-7.7166667>> [Accessed: 19 September 2019].
- Mathieux, F, Ardente, f, Bobba, S, Nuss, P, Blengini, G A, Dias, P.A, Blagoeva, D, Matos, C T, Wittmer, D, Pavel, C, Hamor, T, Saveyn, H, Gawlik, B, Orveillon, G, Huygens, D, Garbarino, E, Tzimas, E, Bouraoui, F, Solar, S. 2017. Critical raw materials and the circular economy. [Europe Commission] DOI: <https://doi.org/10.2760/378123>.
- Matos, K N. 2017. Estudo da Lixiviação do Zinco como método de recuperação do material da barragem do Cabeço do Pião [Study of Zinc Leaching as a method of recovering material from the Cabeço do Pião dam], Master's Thesis, University of Porto, Faculty of Engineering, Porto.
- Martins, D, Futuro, A, Sousa, R, Vila, C, Dinis, ML, Leite, A, Góis, J, Fiúza, A. 2018. Recovery of Arsenic by flotation – A case study on the tailings of Cabeço Do Pião, in *Proceedings Luleå Conference in Minerals Engineering*. (Luleå, Sweden).

Parian, M, Lamberg, P, Möckel, R, Rosenkranz, J. 2015. Analysis of mineral grades for geometallurgy: Combined element-to-mineral conversion and quantitative X-ray diffraction, in *Minerals Engineering*, (ed: Elsevier Ltd) 82, pp. 25–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.023>.

Salom, A T. 2017. Remining and restructure of a tailing deposit technical feasibility. Master's Thesis, University of Porto, Faculty of Engineering, Porto.

Wheeler, A. 2016. Technical report on the mineral resources and reserves of the Panasqueira mine, Portugal [online]. Available from: http://www.almonty.com/_resources/Panasqueira_43-101_Tech_Rep_Dec16_SEDAR.PDF [Accessed: 19 September 2019].

9.2 A HOLISTIC APPROACH IN RE-MINING OLD TAILINGS DEPOSITS FOR THE SUPPLY OF CRITICAL METALS: A PORTUGUESE CASE STUDY

Article

A Holistic Approach in Re-Mining Old Tailings Deposits for the Supply of Critical-Metals: A Portuguese Case Study

Janine Figueiredo ^{1,*}, M. Cristina Vila ^{1,*}, António Fiúza ¹, Joaquim Góis ¹, Aurora Futuro ¹, M. Lurdes Dinis ¹ and Diogo Martins ²

¹ CERENA—Polo FEUP—Centre for Natural Resources and the Environment, Faculty of Engineering, University of Porto, 4099002 Porto, Portugal; afiuza@fe.up.pt (A.F.); jgois@fe.up.pt (J.G.); afuturo@fe.up.pt (A.F.); mldinis@fe.up.pt (M.L.D.)

² Faculty of Engineering, University of Porto, 4099002 Porto, Portugal; diogomartins@fe.up.pt

* Correspondence: j.figueiredo@fe.up.pt (J.F.); mvila@fe.up.pt (M.C.V.)

Received: 31 July 2019; Accepted: 12 October 2019; Published: 17 October 2019



Abstract: Demand growth for metallic minerals has been faced with the need for new techniques and improving technologies for all mining life-cycle operations. Nowadays, the exploitation of old tailings and mine-waste facilities could be a solution to this demand, with economic and environmental advantages. The Panasqueira Mine has been operating for more than a century, extracting tungsten and tin ore. Its first processing plant, “Rio”, was located near the Zêrere river, where mineral-processing residues were deposited on the top hillside on the margin of this river in the Cabeço do Pião tailings dam. The lack of maintenance and monitoring of this enormous structure in the last twenty years represents a high risk to the environment and the population of the surrounding region. A field-sample campaign allowed the collection of data, and resulted from laboratory tests to use regression optimization. Re-mining the tailings by hydrometallurgical methods was considered to satisfy the two conditions of metal demand and environmental risk. The metal content in Cabeço do Pião was shown be enough for environmental restoration. The re-mining solution was studied, taking into account the technical, economic, social, and environmental aspects.

Keywords: tungsten; zinc; tailings reprocessing; modeling regression; surface response

1. Introduction

Over many years of mineral exploitation, millions of tons of mining waste and tailings were deposited, often incorrectly, into the environment. Technology that was available decades ago and the lack of environmental control are factors that contributed to this indiscriminate disposal. However, tailings may be a source of high-grade minerals and supply metals with substantial economic value in the current mineral market. They could also be used as raw material in the production of concrete composites [1,2]. As the remaining metals contained in the solid phase of tailings, not recovered at the time of production, represent potential resources, reprocessing could be an alternative to global metal consumption from the perspective of sustainable mining [3–5].

Tailings dams are part of the legacy left by an intensive mining industry and are frequently associated with environmental damage, social impact, and a possible failure of dam structures. A holistic approach with a complete overview of the technical, environmental, social, and economic aspects could be effective in the assessment of a re-mining project for all affected stakeholders. The European project ERA-MIN REMinE: Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint was developed by institutions from three countries, Portugal, Romania, and Sweden, which have a long

history of mining in the last century. Its scope, which includes assessment of sustainable alternatives to tailings dams in these countries, as well the reprocessing of tailings, was studied [6,7].

The Cabeço do Pião dam, presently owned by the municipality of Fundão, a Portuguese case study, has stored mining waste and tailings from processing plant Rio that was part of the Panasqueira Mine Complex. Cabeço do Pião is in the countryside, in a location with several villages dispersed between mountains (Figure 1).



Figure 1. Cabeço do Pião dam location in Portugal and surrounding villages. Map data: Google Earth Pro, Maxar Technologies [8].

The Panasqueira Mine, in operation for more than 100 years, consists of a deposit of hydrothermal quartz–wolframite veins intruding into schists, known as Beira schists, and shales [9], where cassiterite and chalcopyrite were ore minerals associated with arsenopyrite and pyrite.

Materials, stored in the dam for more than fifty years, with harmful elements such as arsenic, cadmium, copper, and zinc, are a liability to the environment, the surrounding region, and the local population. Cabeço do Pião has a large volume of roughly 1,900,000 m³, with an average height of 90 m and a steep slope gradient of up to 35° at the Zêzere riverside. However, materials that are interesting for recovery are fine tailings produced during an antiquated process of recovering wolframite, with a total of 731,034 m³ of the volume discharged at the top of the dam.

Many research methodologies were applied to study the abandoned mine site aiming to understand the properties and behavior of the tailings in the environment, such as geochemical analysis from different sampling media and the relationship of leaching, transport, and the accumulation of some heavy metals from the tailings to the environment [10]; and analysis of the potential risk of contamination in the soil or through human contact [11].

The main aim of this work was to show the tailings re-mining progress, a highly complex and ambitious project involving different aspects: the technical, economic, social, and environmental.

2. Materials and Methods

In this study, an integrated assessment of the reprocessing project is proposed as a holistic approach to commit with economic goals, environmental constraints, social development, and technical feasibility. From the perspective of sustainable re-mining activities, the following methodology was applied to support decision-makers for the execution of the project.

2.1. Field Research

2.1.1. Social Survey

A social survey was developed and applied to obtain the quantitative data of socioeconomic characteristics of residents near the Cabeço do Pião dam. Surveys, interviews, and meetings with the local community also aimed to seek understanding between stakeholders and to obtain a social operation license. The survey consisted of objective questions that included requesting information about the socioeconomic and health conditions of the interviewee's family. It comprised questions regarding the perception of the risks and damage associated with the Cabeço do Pião dam, as well as expectations regarding the solution of the problem.

The small population of these villages work in agriculture, mining, and other activities resulting from it. The population for this research were the residents of the village of Cabeço do Pião, of villages up- and downstream from the dam, and residents of the Fundão Municipality (the current owner for the facilities of Cabeço do Pião). Villages, total population, total area, population density, and distance from each village to the dam are shown in Table 1.

Table 1. Population distribution in the Cabeço Pião ¹ region.

Locality	Resident Population	Area (km ²)	Population Density	Distance (km)
Fundão (Municipality)	29,213	700.2	41.7	25.7
Casegas e Ourundo (Villages)	797	48.25	16.5	10.7
Silvares (Village)	968	20.3	47.8	5.6
Barroca (Village)	496	23.1	21.5	10.3
Dornelas do Zêrere (Village)	682	16.44	41.5	13

¹ DGT-CAOP 2016, CENSOS 2011 [12,13].

Part of the population of this region has no real existence, that is, it is hypothetical or difficult to find. Therefore, a nonprobabilistic survey was considered, with interviewees randomly selected. However, a minimum 10% of the residents were intended to be interviewed as a target population, (294 people in total) to reach a statistically significant survey.

2.1.2. Sampling

The tailings sampling campaign was conducted at the surface of the Cabeço do Pião area through a regular rectangular mesh grid of approximately 40 by 20 m. The sampled area was about 2.6 ha, with a total of 33 demarcated points. Their coordinates were determined by global position system (GPS) and georeferenced by a Universal Transverse Mercator (UTM) system. Sampling collection was performed at 2 different depths, 0.5 and 2.5 m, totaling 66 samples.

These 66 tailings samples were submitted for chemical analysis (energy dispersive X-ray fluorescence (XRF)) to determine the contents of the main elements in the tailings. Physical characterization was done according to the methodology described in [14], in which the particles under 200 mesh were submitted to particle-size analysis via laser diffraction, covered by ISO13320 (2009) using a Mastersize 2000 Ver. 5.60 (Malvern Instruments Ltd.).

In another stage of the project, 2 campaigns were carried out to collect leachates from the baseline of the dam, near the river, in March and June 2018; these leachates were chemically characterized.

2.2. Experiment Research

A conceptual flowsheet for the reprocessing plant was proposed by Figueiredo et al. [15] based on the preliminary results of chemical analysis, the researchers' experience, and the available information. The simplified flowsheet consisted of two small modular circuits (Figure 2).

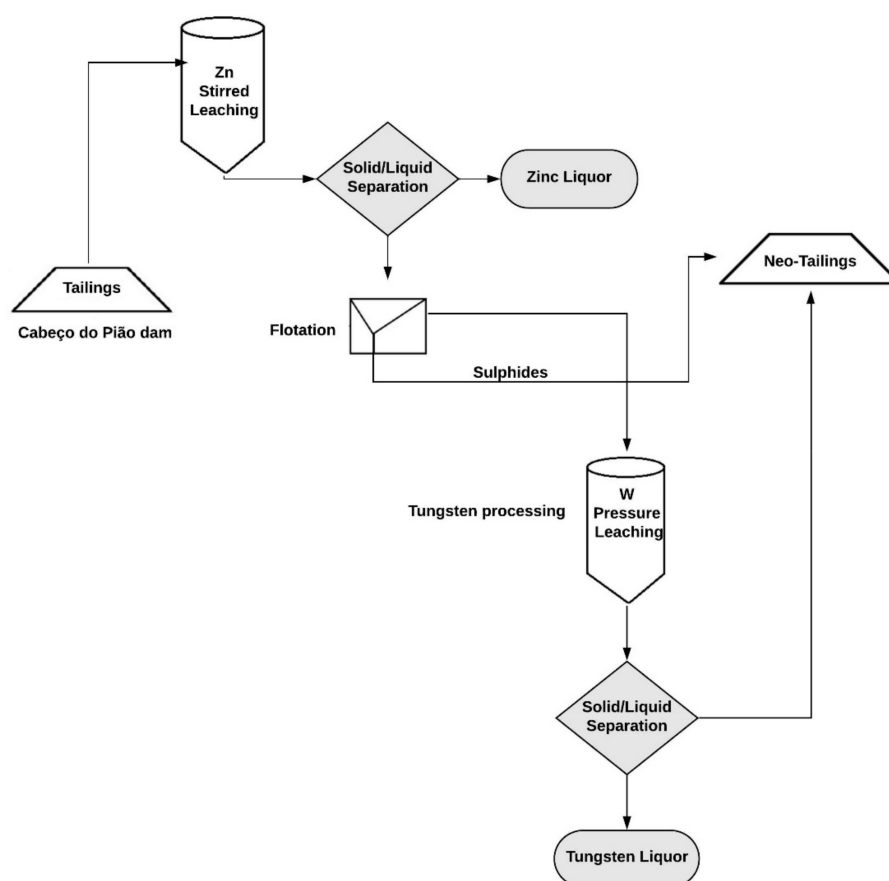


Figure 2. Simplified reprocessing flowsheet proposed for the re-mining project of Cabeço do Pião.

As shown in Figure 2, a circuit was included to recover zinc in a stirred-tank reactor and for subsequent solid/liquid separation to obtain zinc liquor; another circuit to recover tungsten through primordial reverse flotation stage was included to eliminate sulfides in the froth. The physical–chemical tungsten processing is done through pressure leaching to obtain the tungsten liquor. Residues from both modular circuits are deposited in the neo-tailings storage facility.

The stages of the reprocessing plant, stirred-tank reactor, flotation, and pressure leach, were technically tested and evaluated through a methodology to adjust the experiment data in multiple regression models. Then, by analysis of the contour plots, we identified the optimal results as an assessment of the project feasibility.

2.2.1. Stirred-Tank Reactor Tests

The stirred-tank reactor tests were performed in a reactor with a volume of 0.5 L. The average agitation speed of the solution was 225 rpm, with 0.1667 kg sample mass. Samples were composed of a blend of 2 original samples from Cabeço do Pião tailings, selected according to the highest zinc content. Leaching tests were performed with a solid ratio of between 10% and 40% (w/v), in acid medium, in a total solution of 0.25 L, prepared using sulfuric acid (H_2SO_4) and ferric sulfate ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, 0.5 mol.L^{-1}) as a reagent.

For each test, 0.02 L of the representative leach-liquor sample was taken from the reactor after 1, 2, 4 h, and at the end of tests at 6 h. All the liquid-leaching samples were filtered, the solid residues were analyzed with XRF, and the liquors were analyzed by flame atomic absorption spectroscopy [16].

The solid ratio, temperature, and sulfuric acid concentration varied in each experiment; ferric sulfate concentration and leaching time were kept constant in all 9 tests. The objective of the leaching in the stirred-tank reactor was to extract zinc from the tailings into a soluble liquor.

2.2.2. Flotation Tests

Flotation tests were performed by a reverse route: roughing and scavenging under fixed batch conditions, with pH adjusted to 4; the chosen collector was MAXGOLD. Sample mass was approximately 1 kg from the Cabeço do Pião tailings blend, with a solid ratio of 30% (w/v). Air-flow rate at the roughing stage was 8 L.min⁻¹, and 10 L.min⁻¹ at the scavenging stage.

The collector dosage and froth bed height varied in each experiment; pH, solid ratio, and air-flow rate were kept constant. The objective of the flotation was to recover arsenic into the froth as an intermediate stage of the reprocessing project to reduce sulfides in the material to be sent to the pressure leaching.

2.2.3. Pressure-Leaching Tests

Pressure leaching was done in a high pressure–temperature reactor with 0.4 kg of the sample mass from the Cabeço do Pião tailings. This stage had sodium hydroxide (NaOH, 40 mol.L⁻¹) as a chemical leaching reagent, the solid ratio was 50% (w/v), and speed rotation was 400 rpm. Parameters pH and Eh were measured. After the leaching test, the liquor was filtered, and the solid residue was analyzed via XRF.

From these tests, temperature, pressure, and residence time varied in each experiment. The objective of pressure leaching was to extract tungsten from the tailings into a soluble liquor.

2.3. Experiment-Data Analysis and Modeling

It is known that factorial designs are efficiently used to study the response of experimental conditions in many experiments [17]. When an experimental design is not possible, the data obtained from experimental research could also be treated by regression methods. In many engineering problems, there are 2 or more variables (factors: x_1, x_2, \dots, x_k) that are related and affect system response (dependent variable: y). The relationship between these variables could be fitted by a multiple linear regression model [18], described by:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_kx_k + \epsilon, \quad (1)$$

where β_0 is the plane intercept, β_1, β_2 , and β_k are regression coefficients, and ϵ is a random error term.

In this study, in all experimental tests, factors were chosen by results previously obtained in preliminary tests and kinetic studies [15], and were not put into codified values. In the first phase of fitting a regression model, the Analysis ToolPak add-in from Excel software was used. During the second phase, the Minitab software was used as an experiment-data analysis tool.

Model fitting was performed using the least-squares method for estimating regression coefficients. It was assumed that the error term ϵ had $E(\epsilon) = 0$ and $V(\epsilon) = \sigma^2$, which allowed for the hypothesis-testing procedures. As analysis requisition, the regression statistical significance test is useful to determine a linear relationship between response variable y and variables x_1, x_2, \dots, x_k . Confidence interval $(1-\alpha)$ was 95%, variance analysis for the model was tested by the F-test and p-value, and model inadequacy was assessed by a lack-of-fit F-test when it was possible. The hypothesis test was also used to adjust each regression coefficient ($\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$). There were unplanned experiments with regard to the coefficient of determination (R^2) that could not measure data variability [18].

The F-values of tests are parameters for comparing variance with error variance, and they are the ratios of mean squares. Moreover, p-values are the probabilities of F-value statistics to be exceeded [17]. The lack-of-fit (LOF) test was used to evaluate the adequacy of the models when it was possible. It is worth mentioning that a variable is statistically significant when its p-value is smaller than the significance level and could be identified in a Pareto chart with standardized effects.

Model adequacy, also important, was checked by residual plot analysis, aiming to ensure that the fitted model was an adequate approximation to the true system, and to verify that least-squares regression was not violated [18].

Response surface methodology (RSM) is used when several variables influence the response, and it is necessary to optimize this response. In other words, RSM is used to determine the best operation conditions in a series of experiments to obtain an optimal response. Through the prediction and verification of optimization conditions, a three-dimensional surface map is used intuitively. A contour plot, which is the projection of the response surface map, was used for better visualization of the optimal condition of a series of experiments [17–20].

2.4. Economic Conceptual Analysis

As an initial study phase, conceptual economic analysis was performed considering the parametric method of the O'Hara cost estimator. This method is used in mine cost estimation to predict capital and operating costs [21].

3. Results

3.1. Social-Survey Inference

As expected, the inaccessibility of the population interfered in the reasonably achieved quantitative results. Many residents were not found in their houses, and some had reasons to refuse to answer the survey, such as lack of knowledge about the problem or having an association with the mining company. This was assumed that it could happen, as these were reasons why social assessment in the mining sector has been a challenge [22]. The social survey was not statistically significant; only 1% of the target population agreed to answer the questionnaire. Therefore, for this work, it was not possible to present a useful metric for the social criteria. Given this scenario, the few obtained results were treated qualitatively to obtain an overview of the problem, considering them as interviews.

Analysis of the interviews and conversations with the locals made it possible to understand the reality of those who live nearby. According to the interviews, the degraded landscape seemed familiar, and the Cabeço do Pião dam did not seem as being at risk of rupture, or water, soil, and dust contamination to the population of the visited villages. However, since the latest dam collapses occurred in Brazil, social opinion has been changed.

3.2. Physical–Chemical Characterization

XRF analysis results on the content of the detected metals are shown in Table 2 [14], as well the descriptive statistics performed on the Microsoft Excel (2016)

Table 2. Descriptive statistics of chemical elements in tailings from Cabeço do Pião samples [14].

Element	Mean	Min.	Max.	Standard Error	Med.	Mode	Standard Deviation	Sample Variance
K	0.48	0.12	0.89	0.03	0.46	0.50	0.20	0.04
Ti	0.14	0.02	0.24	0.01	0.15	0.14	0.05	0.00
Mn	0.09	0.01	0.29	0.01	0.05	0.01	0.08	0.01
Fe	23.40	16.29	28.51	0.39	23.7	22.36	2.64	6.97
Cu	0.45	0.03	1.21	0.04	0.43	0.47	0.25	0.06
Zn	0.97	0.03	1.91	0.07	1.04	1.27	0.48	0.23
As	13.55	7.13	26.78	0.59	13.11	16.58	3.98	15.82
Se	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Rb	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Zr	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Sn	0.07	0.04	0.15	0.00	0.07	0.07	0.02	0.00
W	0.17	0.03	0.42	0.02	0.11	0.08	0.13	0.02
Hg	0.04	0.02	0.1	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00
Bi	0.02	0.00	0.06	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00
Cd	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00

Mean contents of the metals of interest in wt% were zinc (0.97%), arsenic (13.55%), and tungsten (0.17%).

Particle-size distributions of the tailings samples from Cabeço do Pião are shown in Figure 3.

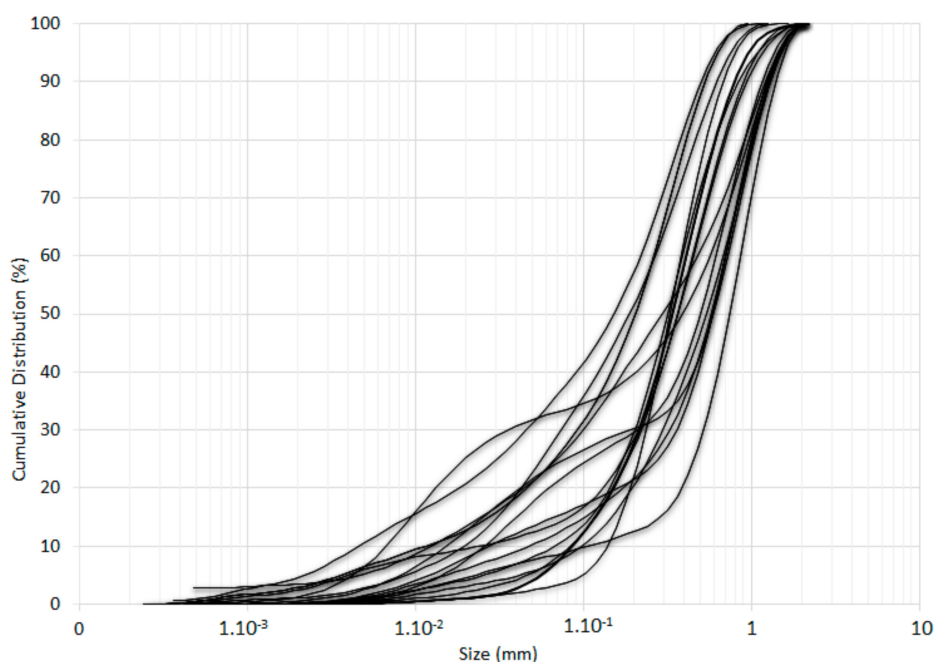


Figure 3. Particle-size distributions of tailings samples from Cabeço do Pião dam.

Analysis from Figure 3 allowed to conclude that tailings materials had particle size smaller than 1 mm. Granulometric parameter D50 was 0.36 mm on average.

Chemical analysis results of the tailings leachate are shown in Table 3 [23].

Table 3. Tailings leachate concentrations from Cabeço do Pião dam [23] in comparison with admissible values in Portuguese legislation (Decret-Law n° 236/98, 1 August 1998) [24].

	Concentration (mg.L ⁻¹)					
	Al	As	Cd	Cu	Mn	Zn
March	1150	99	0.44	44	138	59
June	113	6.3	0.45	37	252	55
Emission-limit values	10	1.0	0.2	1.0	2.0	–

Analyzing the arsenic concentration in both periods, there was substantial divergence that could be explained by the different locations of the samples, the varied climatic conditions of the two seasons, or the high seasonal variability that is typical of tailings with sulfur content. These results were used in the quantitative environmental-risk analysis [23] that permitted to conclude that the Cabeço do Pião dam has been affected in all environmental compartments.

3.3. Regression Modeling

Tables 4–6 present the experiment conditions and responses of zinc extraction, arsenic recovery, and tungsten extraction obtained in the stirred-tank reactor, flotation, and pressure-leaching tests, respectively.

Table 4. Experiment conditions and responses of stirred-tank reactor tests.

Standard Order	Experiment Order	Independent Variables			Responses
		Solid Ratio (%) x_{11}	Temperature (°C) x_{12}	H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹) x_{13}	Zn Extraction (%)
1	1	0.4	80	0.5	51.42
2	2	0.4	80	0.5	55.77
3	4	0.4	50	0.5	20.33
4	5	0.4	20	0.5	10.03
5	3	0.4	80	0.5	46.34
6	6	0.2	80	0.5	55.56
7	7	0.1	80	0.5	54.23
8	8	0.4	80	0.75	48.46
9	9	0.4	80	0.25	34.52

Table 5. Experiment conditions and responses of flotation tests.

Experiment Order	Independent Variables		Responses
	Froth Bed Height (m)	Collector Dosage (g.t ⁻¹)	As Recovery (%)
1	3	45	61.88
2	6	45	45.37
3	3	67.5	45.20
4	6	67.5	58.27

Table 6. Experiment conditions and responses of pressure-leaching tests.

Standard Order	Experiment Order	Independent Variables			Responses
		Temperature (°C) x_{21}	Pressure (bar) x_{22}	Residence Time (h) x_{23}	W Extraction (%)
1	13	220	15	2	84.45
2	19	212	15	2	84.44
3	20	220	18	2	89.89
4	21	212	12	2	86.18
5	22	228	18	2	87.74
6	23	220	15	1	75.68
7	24	220	15	1.5	83.06

The model's equation for zinc extraction (y_1) adjusted to experimental data are present below in Equation (2):

$$y_1 = -43.2 - 0.51x_{12} + 206.7x_{13} + 0.12x_{12}^2 - 178.8x_{13}^2, \quad (2)$$

considering temperature (x_{12}) and sulfuric acid concentration (x_{13}) as independent variables.

For arsenic recovery, the model fitting did not achieve a statistically representative regression model with available data, so it was not possible to present it in this work. For tungsten extraction (y_2), the adjusted model was a second-order regression model as in Equation (3) below:

$$y_2 = 112.7 - 9.74x_{22} + 44.7x_{23} + 0.339x_{22}^2 - 11.98x_{23}^2, \quad (3)$$

where pressure (x_{22}) and residence time (x_{23}) were the independent variables of y_2 .

Analysis of variance (ANOVA) was performed in MINITAB, and the results are presented in Table 7.

Table 7. ANOVA results of fitted models for zinc and tungsten extraction.

Metal Process	Source	Degree of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Value	P-Value
Zinc extraction	Model	4	2157.76	539.44	34.79	0.002
	Residual	4	62.03	15.51		
	Lack of fit	2	17.48	8.74	0.39	0.718
	Pure error	2	44.55	22.28		
Tungsten extraction	Model	4	119.974	29.994	25.80	0.038
	Residual	2	2.325	1.162		
	Totals	6	122.299			

Analyzing the ANOVA table, for the stirred-tank reactor tests, F-value $F_0 = 37.79$ was higher than the F distribution of Snedecor with 0.05% significance. Thus, the model had significance; p-value = 0.002 was decidedly smaller than $\alpha = 0.05$, which confirmed a strong relationship between variables of temperature and sulfuric acid concentration with the response of zinc extraction. The lack-of-fit test showed a p-value 0.718 higher than the significance level, which confirmed that it did not count as evidence to reject the second-order regression model.

For the pressure-leaching model, a second-order regression model was also adjusted to tungsten extraction. The F-value of this model, $F_0 = 25.80$, was higher than the F distribution of the Snedecor with 0.05% significance; it can be inferred that the model had significance. The p-value = 0.007 was smaller than $\alpha = 0.05$, which confirmed a strong correlation between the variables of residence time with the response to tungsten extraction. The lack-of-fit test showed a p-value = 0.139 greater than the significance level, which confirmed that the second-order regression model was appropriate to represent the data.

The actual data, or the observed data from the experiment tests, which were used to compare with the predicted model values for both zinc and tungsten extraction models are shown, respectively, in Figure 4a,b.

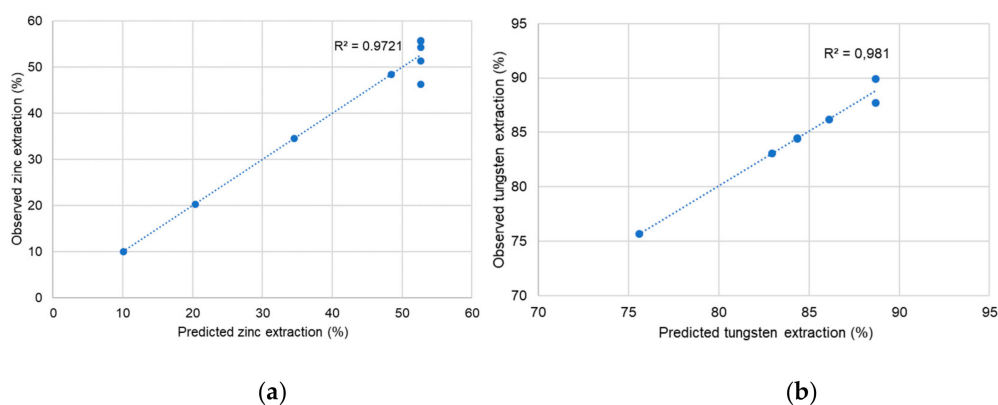


Figure 4. (a) Observed versus predicted responses of zinc extraction; (b) observed versus predicted responses of tungsten extraction.

Considering Figure 4a,b, the relation between the observed data and the predicted response on both models was above 95%. Usually, R^2 is used to verify the goodness of a predicted model in experimental design [18]; however, as the data presented in this work were not set in a complete factorial design, some caution should be taken in the assessment of this parameter. In other words, R^2 values might indicate variability in the predicted model responses. Alternatively, the predicted responses of zinc and tungsten extraction were not significantly different as the observed values.

t-Student distribution examined the statistical analysis of the variable models. Then, standardized effects were plotted as shown in Figure 5a,b for the zinc and the tungsten extraction models, respectively.

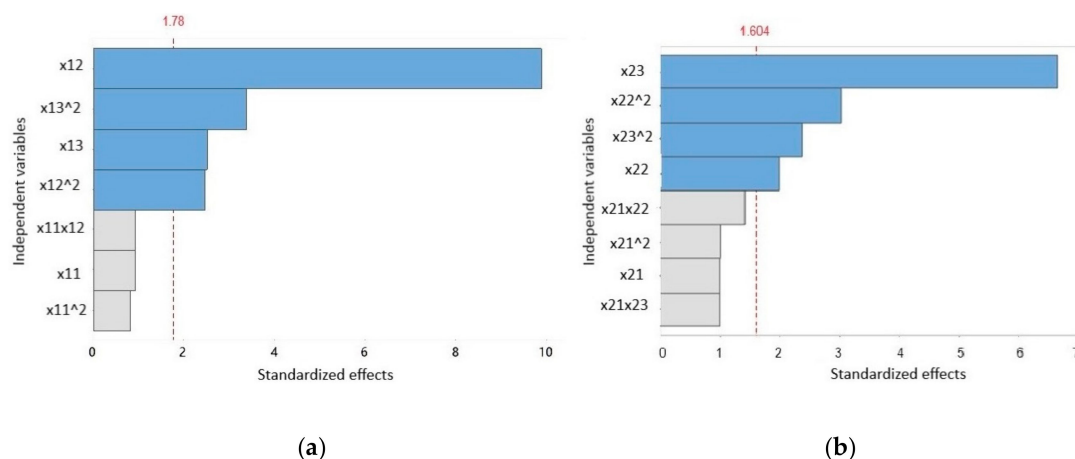


Figure 5. (a) Pareto chart of standardized effect of regression-model factors for zinc extraction. Note: x_{11} , solid ratio; x_{12} , temperature; x_{13} , sulfuric acid concentration. (b) Pareto chart of standardized effect of regression-model factors for tungsten extraction. Legend: x_{12} , temperature; x_{22} , pressure; x_{23} , residence time.

The Pareto charts with the absolute values of the standardized effects show all the effects on the response; these standardized effects are t-statistics. However, only standardized effects with values greater than the dashed line were statistically significant. In Figure 5a, the dashed line marks the 1.78 abscissa, for a 0.15% significance level (0.925 quantiles of t-Student distribution with four degrees of freedom). The statically significant variables and interaction factors, in this case, were x_{12} , x_{12}^2 , x_{13}^2 , and x_{13} . The greatest variable was temperature (x_{12}) with t-value = 9.88, followed by the quadratic effect of sulfuric acid concentration (x_{13}^2) with t-value = -3.39. The factor of sulfuric acid concentration (x_{13}) and the quadratic effect of temperature (x_{12}^2) had close t-values of $\cong 2.5$. According to the t-test, factors x_{11} and x_{11}^2 , and interaction factor $x_{11}x_{12}$ were not statically significant.

In Figure 5b, the dashed line marks the 1.604 abscissa for a 0.25% significance level (0.875 quantiles of t-Student distribution with four degrees of freedom). The variables and interaction factors that were statically significant in this case were x_{22} , x_{22}^2 , x_{23}^2 , and x_{23} . The most important variable was residence time (x_{23}) with t-value = 6.64, followed by the quadratic effect of pressure (x_{22}^2) with t-value = 3.03, factor pressure (x_{22}), and the quadratic effect of residence time (x_{23}^2). Considering the t-test, effects x_{21} and x_{21}^2 , and interaction factors $x_{21}x_{22}$ and $x_{21}x_{23}$ were not statically significant, and could also be deleted from the model.

3.4. Response Surface

The contour plots for the zinc and tungsten extraction regression models are shown, respectively, in Figures 6 and 7.

Figure 6 shows that zinc extraction increased when the temperature of the stirred-tank reactor was between 70 and 80 °C. However, zinc extraction could be greater than 50% when the sulfuric acid concentration of the solution was around 0.45–0.75 mol.L⁻¹. The solid ratio in the solution was not influenced by the zinc-extraction results at the operation conditions considered in this model.

Figure 7 presents the best tungsten-extraction results that could be achieved with pressure leaching at 17.5 bar. These results could be effective if the residence time of the solution was around 1.6–2.0 h. The pressure-leaching temperature had no significant effect on tungsten extraction at the conditions considered in this work.

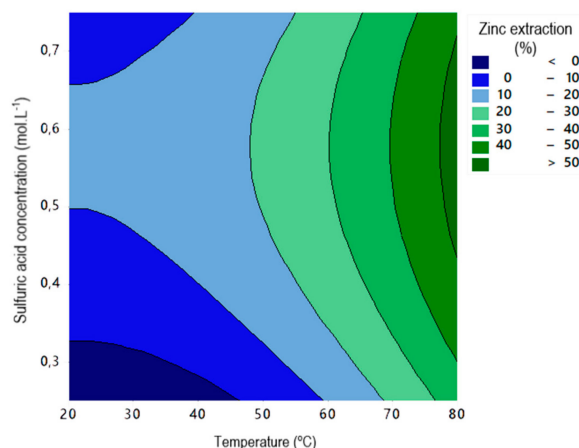


Figure 6. Variable temperature and sulfuric acid concentration of zinc-extraction response.

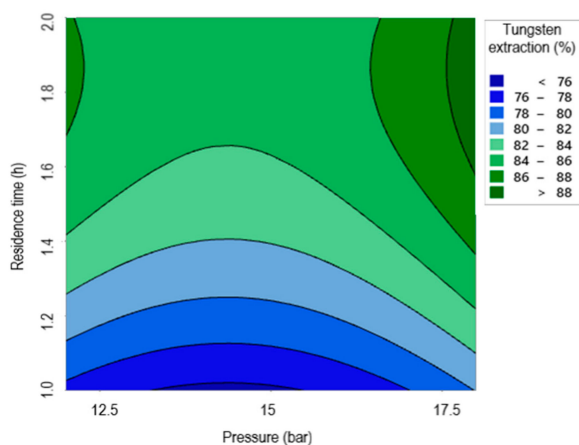


Figure 7. Variable pressure and residence time of tungsten-extraction response.

3.5. Conceptual Economic Results

The methodology for cost estimation of a re-mining project is similar but not identical to the one used for a new mine project. In capital and operating cost estimation, some parameters were not considered, and some were added, for example, existing infrastructure (roads, land, building, housing) that is available to be used. Furthermore, mining-development cost was considered as a minimum because the tailings are already exposed.

Academic software MAFMINE [25] was employed for the assessment of capital and operating costs. In Table 8, a summary of the capital cost estimation is presented.

Table 8. Summary of capital cost estimation for the re-mining project of Cabeço do Pião tailings.

Stage	Capital Cost (€) [min–max]
Re-mining	3,777,700–7,015,729
Reprocessing plant	5,950,248–11,050,460
Infrastructure	1,263,067–2,345,697
Total	10,991,015–20,411,886

The environmental costs of neo-tailings treatment and the tailings-storage facility, as well as the cost of restoration of the damaged area of Cabeço do Pião were not considered here because it lies outside the scope of this study. Operating cost estimation considers the average wage of mining-industry workers in Portugal; estimation results are shown in Table 9.

Table 9. Summary of operating cost estimation of the re-mining project of Cabeço do Pião tailings.

Stage	Operating Cost
Re-mining	3.49 (€/t tailings)
Reprocessing plant	7.14 (€/t ore product)
Electric power	10.66 (€/t ore product)
Electromechanical Maintenance	1981 (€/day)
General Service	5202 (€/day)
Administrative Services	1310 (€/day)

4. Discussion

On the basis of previous results of the REMinE project [14,15], the physical–chemical characterization of tailings, and inferences from the social survey, we can conclude that tailings from Cabeço do Pião are a permanent environmental liability to the region and its residents.

A re-mining project through reprocessing techniques is feasible, and studies have worked with hydrometallurgical methods to recover metals from residues could ensure: studies of recovering copper from refractory flotation tailings reached over 86% efficiency [17]; reprocessing of cassiterite tailings by froth flotation with the addition of alternative reagents [26], proving that conventional flotation has better results. Around 70% of the cassiterite was recovered on the froth.

The performed experiment work and analysis of variance results showed that the selected models had significance and were well-adjusted to the available data; the variables had an influence on the model responses. However, a complete factorial design is recommended to ensure model stability, to calculate residuals (for lack of fit and pure error), and execute the pure quadratic curvature test [18].

The model response of zinc extraction (y_1) was mostly influenced by temperature and H_2SO_4 concentration in the stirred-tank reactor. The predicted optimal value of this response was 53.75%, near the maximum observed value of 55.77% that, with some experiment modification and precision, the residue could be reduced. At this optimum, the variable temperature of 80 °C and 0.55 mol.L⁻¹ of the medium acid was consistent with the literature [27]. Zinc extraction could be improved with the addition of a second stirred-tank reactor in series or by executing the operation in a pressure-leaching reactor.

Related to the flotation tests to recover the arsenic, these were performed in order to increase the complexity of the system and to be representative of the proposed reprocessing project [15]. However, as mentioned before, the regression model was rejected because no factor had statistical significance, and to maintain lower system variability.

The second model response obtained in this work was tungsten extraction (y_2), which had influence on pressure leaching and residence time. The optimal spot predicted for this response was 83.09%, with 18 bar of pressure and 1.9 h of residence time. Tailings reprocessing to recover tungsten still lacks knowledge, but this project could be feasible considering the achieved extraction in the tests.

In a volume of 731,034 m³ of available fine tailings to feed the reprocessing circuit, with a bulk density of 2230 kg. m⁻³ [23], mean zinc content was 9.7 g.kg⁻¹ and mean tungsten content was 1.7 g.kg⁻¹. The total mass of this metal in Cabeço do Pião was about 15,813 t zinc and 2771 t tungsten. Through the predicted extractions in the stirred-tank reactor and pressure-leaching tests, the total recovered mass could reach up to 8499 t of zinc and 2302 t of tungsten. Taking into account this total recoverable mass, preliminary economic conceptual analysis, and the price of zinc and tungsten at the current year, it could be that capital gain pays for the capital and operating costs, as well as other required investments.

5. Conclusions

As proven in this work, a holistic approach is a highly complex complete overview of a system; in this case, sustainable development of the re-mining project involves environmental, social, and economic aspects. A holistic approach includes several stages in providing the appropriate information to

support decision-makers [28] where many criteria are assessed. This methodology has the potential to be further used to evaluate other old tailings as directives and experimental references.

The goodness of the fitted regression models could ensure that the extraction responses are in a feasible region of the optimal conditions, and could be used to predict responses in other experimental conditions. Given the economic relevance on the commodities market—tungsten as a rare strategical metal and critical raw material [29], zinc as the third most consumed metal in the world—this project represents good investment.

At the same time, this kind of project has been performed to improve the life quality of residents in terms of environmental, social, and economic outcomes. Since the Cabeço do Pião dam is presently owned by a municipality, tailings re-mining is justified by higher metal prices and environmental reclamation [30] that allow the rejection of any capital-gain needs.

Therefore, the next stages to expand the holistic approach are to create a rehabilitation plan of environmental compartments and to elaborate the social-vulnerability risk as a social criterion.

Author Contributions: Conceptualization, J.F.; formal analysis, J.F. and M.C.V.; investigation, J.F., M.C.V., J.G., A.F. (Aurora Futuro), M.L.D. and D.M.; methodology, M.C.V., J.G., A.F. (Aurora Futuro), M.L.D., and D.M.; project administration, A.F. (António Fiúza); resources, A.F. (António Fiúza); supervision, M.C.V. and A.F. (António Fiúza); writing—original draft, J.F.; writing—review and editing, J.F., M.C.V., and A.F. (António Fiúza).

Funding: This research was funded by the Portuguese Foundation for Science and Technology, (FCT) (grants: ERA-MIN/0007 Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint (REMinE), and UID/ECI/04028/2019 Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA)).

Acknowledgments: The first author is grateful for the financial support from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq)/Brazil (grant: 201144/2015-8).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

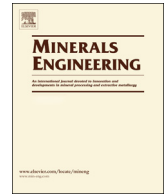
References

1. Tang, C.; Li, K.; Ni, W.; Fan, D. Recovering iron from iron ore tailings and preparing concrete composite admixtures. *Minerals* **2019**, *4*, 232. [CrossRef]
2. Castro-Gomes, J.P.; Silva, A.P.; Cano, R.P.; Suarez, J.D.; Albuquerque, A. Potential for reuse of tungsten mining waste-rock in technical-artistic value added products. *J. Clean. Prod.* **2012**, *25*, 34–41. [CrossRef]
3. Alcalde, J.; Kelm, U.; Vergara, D. Historical assessment of metal recovery potential from old mine tailings: A study case for porphyry copper tailings. Chile. *Miner. Eng.* **2018**, *127*, 334–338. [CrossRef]
4. Ilankoon, I.; Tang, Y.; Ghorbani, Y.; Northey, S.; Yellishetty, M.; Deng, X.; McBride, D. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities. *Miner. Eng.* **2018**, *125*, 206–222. [CrossRef]
5. Parbhakar-Fox, A.; Glen, J.; Raimondo, B. A Geometallurgical Approach to Tailings Management: An Example from the Savage River Fe-Ore Mine, Western Tasmania. *Minerals* **2018**, *8*, 454. [CrossRef]
6. Salifu, M.; Aiglsperger, T.; Hällström, L.; Martinsson, O.; Billström, K.; Ingri, J.; Dold, B.; Alakangas, L. Strontium (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) isotopes: A tracer for geochemical processes in mineralogically-complex mine wastes. *Appl. Geochem.* **2018**, *99*, 42–54. [CrossRef]
7. Filcenco-Olteanu, A.; Alakangas, L.; Fiúza, A.; Zlagnan, M.; Tomus, N. Physical chemical characterization of historical mining waste and ARD prediction tests. In Proceedings of the Mineral Engineering Conference MEC2017, E3S Web of Conferences, Wisła, Poland, 20–23 September 2017. [CrossRef]
8. Google Earth Pro V 7.3.2.5776. (June 6, 2017) Cabeço do Pião, Portugal. 40° 07' 40.74"N, 7° 38' 11.37"W, Eye alt 12.46 km. Digital Globel 2019. Available online: <http://www.earth.google.com> (accessed on 30 August 2019).
9. Wheeler, A. Technical Report on The Mineral Resources and Reserves of The Panasqueira Mine, Portugal. 2016. Available online: http://www.almonty.com/_resources/Panasqueira_43-101_Tech_Rep_Dec16_SEDAR.PDF (accessed on 10 July 2019).
10. Ávila, P.F.; Silva, E.F.D.; Salgueiro, A.R.; Farinha, J.A. Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the panasqueira mine (Portugal): Implications for the surrounding environment. *Mine Water Environ.* **2008**, *27*, 210–224.

11. Candeias, C.; da Silva, E.; Ávila, P.; Teixeira, J. Identifying sources and assessing potential risk of exposure to heavy metals and hazardous materials in mining areas: The case study of panasqueira mine (Central Portugal) as an example. *Geosciences* **2014**, *4*, 240–268. [CrossRef]
12. DGT, Direção Geral do Território. Carta Administrativa Oficial de Portugal. 2016. Available online: <http://dgterrirotiro.pt> (accessed on 22 January 2017).
13. Censos, Instituto Nacional de Estatística. 2011. Available online: http://censos.ine.pt/xportal/xmain?xpgid=censos2011_apresentacao&xpid=CENSOS (accessed on 2 February 2018).
14. Figueiredo, J.; Vila, M.C.; Góis, J.; Biju, B.; Futuro, A.; Martins, D.; Dinis, M.L.; Fiúza, A. Bi-level depth assessment of an abandoned tailings dam aiming its reprocessing for recovery of valuable metals. *Miner. Eng.* **2016**, *133*, 1–9. [CrossRef]
15. Figueiredo, J.; Vila, M.C.; Matos, K.; Martins, D.; Futuro, A.; Dinis, M.L.; Góis, J.; Fiúza, A. Tailings reprocessing from Cabeço do Pião dam in Central Portugal: A kinetic approach of experimental data. *J. Sustain. Min.* **2018**, *17*, 139–144. [CrossRef]
16. Matos, K.N. Estudo da Lixiviação do Zinco como método de recuperação do material da barragem do Cabeço do Pião [Study of Zinc Leaching as a method of recovering material from the Cabeço do Pião dam]. Master's Thesis, University of Porto-Faculty of Engineering, Porto, Portugal, July 2017.
17. Bai, X.; Wen, S.; Liu, J.; Lin, Y. Response Surface Methodology for Optimization of Copper Leaching from Refractory Flotation Tailings. *Minerals* **2018**, *8*, 165. [CrossRef]
18. Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*, 9th ed.; John Wiley Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017.
19. Vieceli, N.; Durão, F.O.; Guimarães, C.; Nogueira, C.A.; Pereira, M.F.C.; Margarido, F. Grade-recovery modelling and optimization of the froth flotation process of a lepidolite ore. *Int. J. Miner. Process.* **2016**, *157*, 184–494. [CrossRef]
20. Yang, J.; Shuai, Z.; Zhou, W.; Ma, S. Griding Optimization of Cassiterite-Polymetallic Sulfide Ore. *Minerals* **2019**, *9*, 134. [CrossRef]
21. Hustrulid, W.; Kuchta, M.; Martin, R. *Open Pit Mine Planning and Design. 1. Fundamentals*, 3rd ed.; Taylor & Francis Group: Leiden, The Netherlands, 2013; pp. 100–181.
22. Mancini, L.; Sala, S. Social impact assessment in the mining sector: Review and comparison of indicators frameworks. *Resour. Policy* **2018**, *57*, 98–111. [CrossRef]
23. Fiúza, A.; Vila, M.C. (Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal). Análise quantitativa de risco ambiental e toxicológico relativa ao armazenamento de rejeitos de Cabeço do Pião [Quantitative analysis of environmental and toxicological risks related to the storage of tailings from Cabeço do Pião]. Personal communication, 2019.
24. Portuguese Legislation (Decret-Law n° 236/98 of 01-08-1998). Available online: <https://dre.pt/pesquisa/-/search/430457/details/maximized> (accessed on 30 August 2019).
25. Mafmine. Available online: <http://www.mafmine.com.br/v3/> (accessed on 3 September 2019).
26. Leistner, T.; Embrechts, M.; Leißner, T.; Chehreh Chelgani, S.; Osbahr, I.; Möckel, R.; Peuker, U.A.; Rudolph, M. A study of the reprocessing of fine and ultrafine cassiterite from gravity tailing residues by using various flotation techniques. *Miner. Eng.* **2016**, *96–97*, 94–98. [CrossRef]
27. Espiari, S.; Rashchi, F.; Sadrnezhad, S.K. Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy* **2006**, *82*, 54–62. [CrossRef]
28. Moldavska, A.; Welo, T. A Holistic approach to corporate sustainability assessment: Incorporating sustainable development goals into sustainable manufacturing performance evaluation. *J. Manuf. Syst.* **2019**, *50*, 53–68. [CrossRef]
29. Shen, L.; Li, X.; Lindberg, D.; Taskinen, P. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability. *Miner. Eng.* **2019**, *142*, 105934. [CrossRef]
30. Edraki, M.; Baumgartl, T.; Manlapig, E.; Bradshaw, D.; Franks, D.M.; Moran, C.J. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: A review of alternative approaches. *J. Clean. Prod.* **2014**, *84*, 411–420. [CrossRef]



9.3 BI-LEVEL DEPTH ASSESSMENT OF AN ABANDONED TAILINGS DAM AIMING ITS REPROCESSING FOR RECOVERY OF VALUABLE METALS



Bi-level depth assessment of an abandoned tailings dam aiming its reprocessing for recovery of valuable metals



Janine Figueiredo, M. Cristina Vila*, Joaquim Góis, Bárbara Pavani Biju, Aurora Futuro, Diogo Martins, M. Lurdes Dinis, António Fiúza

Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA-FEUP), Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:

Tailings disposal
Re-mining
Tungsten
Base metals
Multivariate data analysis
Geostatistics

ABSTRACT

The present work was developed in the scope of ERA-MIN/0007/2015 REMinE project, aiming recover of valuable metals through reprocessing of abandoned mine waste deposits. Cabeço do Pião site, the Portuguese case study in this project, is an old tailings disposal whose property was transferred from Panasqueira Mine to the Municipality of Fundão. The material deposited in the dam constitutes a risk to the environment, in particular to Zézere's river that flows close to the bottom of the tailings pile and is a relevant contributor for the supply of drinking water. The study area was sampled at two different depths according to a regular grid. About fifty samples were collected and analyzed by X-ray fluorescence. The multivariate analysis of the chemical and the particle size data, allowed to establish mineralogical associations, proving to be a useful planning tool in a future selective re-mining of the tailings pile. Information extracted from the results of the principal component analysis was corroborated by the results of the geostatistical techniques applied to the analytical data.

1. Introduction

Waste deposits from mining industry may often contain significant valuable critical metals, considering the current market prices for some metals and the availability of those commodities. Such fine fractions may contain minerals remain that were not in the competitive market primary context or that escaped previous beneficiation processes (Büttner et al., 2018). Considering this situation, some traditional and extensive mining countries have been researching for new mineral processing technologies to recover minerals of old tailings disposals, reducing simultaneously its environmental liabilities and the dependence on metal importation.

Since 2010, the European Commission established a list of critical raw materials with high supply-risk and provision in the European economic context. The European Directive follows an objective to support the member countries to develop technologies that enhances the raw materials production. Encouraging the recovery of mine waste through recycling, reusing or reclaiming (European C., 2017).

Some researchers have studied methodologies to assess the tailings as a secondary resource of metals (Büttner et al., 2018); technologies to recovery minerals, which have been obtained good results, in recovery of copper through bioleaching of tailings at different temperatures, were obtained a recovery between 84 and 90% (Falagán et al., 2017).

And, (Yin et al., 2018) a study about flotation of old tailings through bench-scale, commissioning and industrial tests, to increase the company's economic profit.

The European project ERA-MIN “REMinE: Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint”, involves institutions from three countries that in the last century had a long history of mining activity. Three mine waste deposits have been studied in this project, namely Cabeço do Pião (Portugal), Sasca (Romania), and Yxsjöberg (Sweden). The main objectives are to achieve an environmentally acceptable disposal of toxic tailings and recover some raw material as a profitable opportunity.

The Cabeço do Pião tailings dam (located in Central Portugal), was created to store the wastes of an ancient processing plant (“Rio”) and is presently owned by the municipality of Fundão. The tailings contain harmful elements (i.e., arsenic, cadmium, copper and zinc) and the mineralogical analysis (Ávila et al., 2008) evidenced abundant amounts of scorodite, sphalerite, wolframite, quartz, natrojarosite, montmorillonite, illite-vermiculite, some silicates like kaolinite, also sulfate minerals. Through all this time of exposure, the material in the dam has been subject to the risk of physical instability and has continuously emitted leachates originating Acid Mine Drainage (AMD). The acidic liquors originated by the oxidation of sulfides contain dissolved heavy metals (e.g. As, Cd, Fe, Mn, Cu, Zn, As and Hg), which are impacting the

* Corresponding author at: Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, 4200-465 Porto, Portugal.
E-mail address: mvila@fe.up.pt (M.C. Vila).

downstream flow of Zêzere River. Therefore, the fluvial water quality may affect the human health of the surrounding population.

Once the material was stored for more than fifty years, it presently has different mineralogical, physical and chemical characteristics relative to the original one. Thus, an intensive sampling and chemical analysis was required to assess the current mineralogical and geological associations in this deposit, as well as mapping the metals distribution at different depth levels in detail to propose exploitation methods.

A comprehensive study concerning the availability and the quality of these “new” mineral resources allows the selection of the extraction technologies, in tailing reprocessing feasibility project, which involves the knowledge of material characteristics, including grade, mineral grain size, liberation and tailing deportment (Büttner et al., 2018).

Geostatistical analysis associated with multivariate statistics of metal contents may be an efficient methodology to identifying associations or zonation of minerals in the tailings (Lu et al., 2012), to suggest suitable beneficiation routes according to the observed characteristics of the material. Geostatistics also has an important role in the study of environmental geochemistry problems, once a spatial heterogeneity is verified in soils, wastes, and tailings in terms of covariates (Acosta et al., 2011), once its characteristics do not arise from a natural source.

The Principal Component Analysis (PCA) is a multivariate statistical methodology for multivariate exploratory data analysis when no pattern of causality is known a priori, allowing to correlate the observable variables with non-observable hidden variables, which are responsible for the global behavior and simultaneously compressing and retaining the essential information (Groenewald et al., 2006). PCA should stress a plausible phenomenon that may have occurred in specific geologic or anthropogenic situations which have undergone any specific material.

This paper aims to provide a technical feasibility study to be useful in the assessment of re-mining ore minerals from tailings. The data analysis treatment adopted, includes chemical and physical data to understand the spatial distribution and segregation of each element analyzed. In the mineralogical investigation, the multivariate analysis was used to look at the relationship among variables in a comprehensive way and to quantify the relationship between them. The spatial distribution of grades is used to infer the zonation of metal grades present in the tailings, using a refined software which produces space mapping by kriging. The maps derived from this approach might show specific high mineral content zones, which may indicate a selective mining based on the economic metal interest.

2. Site description

Cabeço do Pião is an abandoned mine site, located in Castelo Branco district and belongs to the Municipality of Fundão (Fig. 1). In its extreme south is located the Zêzere river, the main water supplier of the region, which feeds two water reservoirs before feeding the large Castelo do Bode reservoir, a supplier of Lisbon region (located 299 km away).

The site is composed of mine waste and tailings originated by a

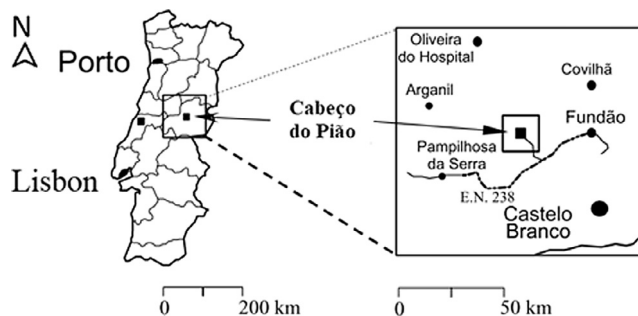


Fig. 1. Cabeço do Pião tailings dam location.

former tungsten processing plant (“Rio”), which belonged to the Panasqueira Mine Complex. In exploitation for more than 100 years, the Panasqueira mine consists in a deposit of hydrothermal quartz-wolframite veins intruding into schists, known as Beira schists, and shales (Wheeler, 2016). Having also cassiterite and chalcopyrite as ore minerals, associated with arsenopyrite and pyrite.

The tailings embankment was built as a side-hill impoundment protected by a reduced cross-section dyke, which develops along the top perimeter avoiding dragging of the material into the river. The large volume of the impoundment configures an altered landscape with an average height of 90 m and a steep slope gradient up to 35°. Over the years of mine exploitation, a total volume of waste rock and tailings of roughly 1,900,000 m³ were deposited in the Cabeço do Pião disposal.

The dam structure was built through a coarse-grained waste rock (+125 µm), from the primary rock blasting, overall constituted by schist and quartz. On the top of main structure at the northwest, the second type of tailings was deposited through an inclined plane which elevated the material by skips, constituting a pile of 70 m of height. Totaling 9400 m³ of a fine-grained tailing originated in a crushing and milling stages, achieving the maximum liberation of wolframite mineral. However, the final material of milling was thickness in jigging, to reduce the wolframite content in the sand sterile. The fine tailings produced during the sludge processing, which involved stages of cyclone, flotation and magnetic separation to obtain wolframite concentrate, was discharged into the pond located on the top of Cabeço do Pião. The recoverable volume is around 731,034 m³ of tailings with high heavy metal content, like As, Cu, Zn and W (Candeias et al., 2013a; Reis, 1971).

3. Materials and methods

All available data were studied such as some authors have thoroughly worked with these materials, as example, the risk assessment from exposure to heavy metals (Candeias et al., 2014; Coelho et al., 2012); the acid mine drainage impact in this area and downstream of Zêzere River (Ávila et al., 2011; Candeias et al., 2013a,b); minor water streams, soil and plant contamination (Antunes, 2010; Ávila et al., 2017; Candeias et al., 2013a,b; Ferreira da Silva et al., 2013; Pé-Leve Santos et al., 2014); mathematical model for assessing the risk of a dam failure (Ferreira et al., 2012); and some studies on the geochemical, geotechnical, geophysical and mineralogical characterization of the tailings (Antunes, 2010; Ávila et al., 2008; Figueiredo et al., 2017; Grangeia et al., 2011).

3.1. Sampling and sample preparation

A sample campaign was conducted in the surface of Cabeço do Pião area, submitted to a regular rectangular mesh grid of approximately 40 by 20 m. The sampled area has about 2.6 ha with a total of 33 demarcated points with the collection at two different depths – superficial samples at a depth of 50 cm and deeper samples gathered approximately at a depth of 2.5 m. The samples were submitted to chemical analysis and physical characterization, to understand the environmental behavior of the tailings. For this work, 23 points were selected, totaling 46 samples considering the two depth levels (surface samples: A1S, A2S, A4S, A5S, A10S, B1S, B2S, B3S, B4S, B5S, B6S, B8S, B12S, C1S, C2S, C3S, C4S, C7S, C8S, C9S, D2S, D3S, D5S; and deep samples: A1P, A2P, A4P, A5P, A10P, B1P, B2P, B3P, B4P, B5P, B6P, B8P, B12P, C1P, C2P, C3P, C4P, C7P, C8P, C9P, D2P, D3P, D5P).

The delineated points had a minimum altitude of 471 m and maximum of 488 m and their coordinates were determined by Global Position System (GPS) and georeferenced by Universal Transverse Mercator system (UTM). The regular sampling grid was designed using a base map as representative of the surface area (Fig. 2) and the x-y-z composition data from the sampling points are in Table 1.

All samples were collected using an excavator, then they were

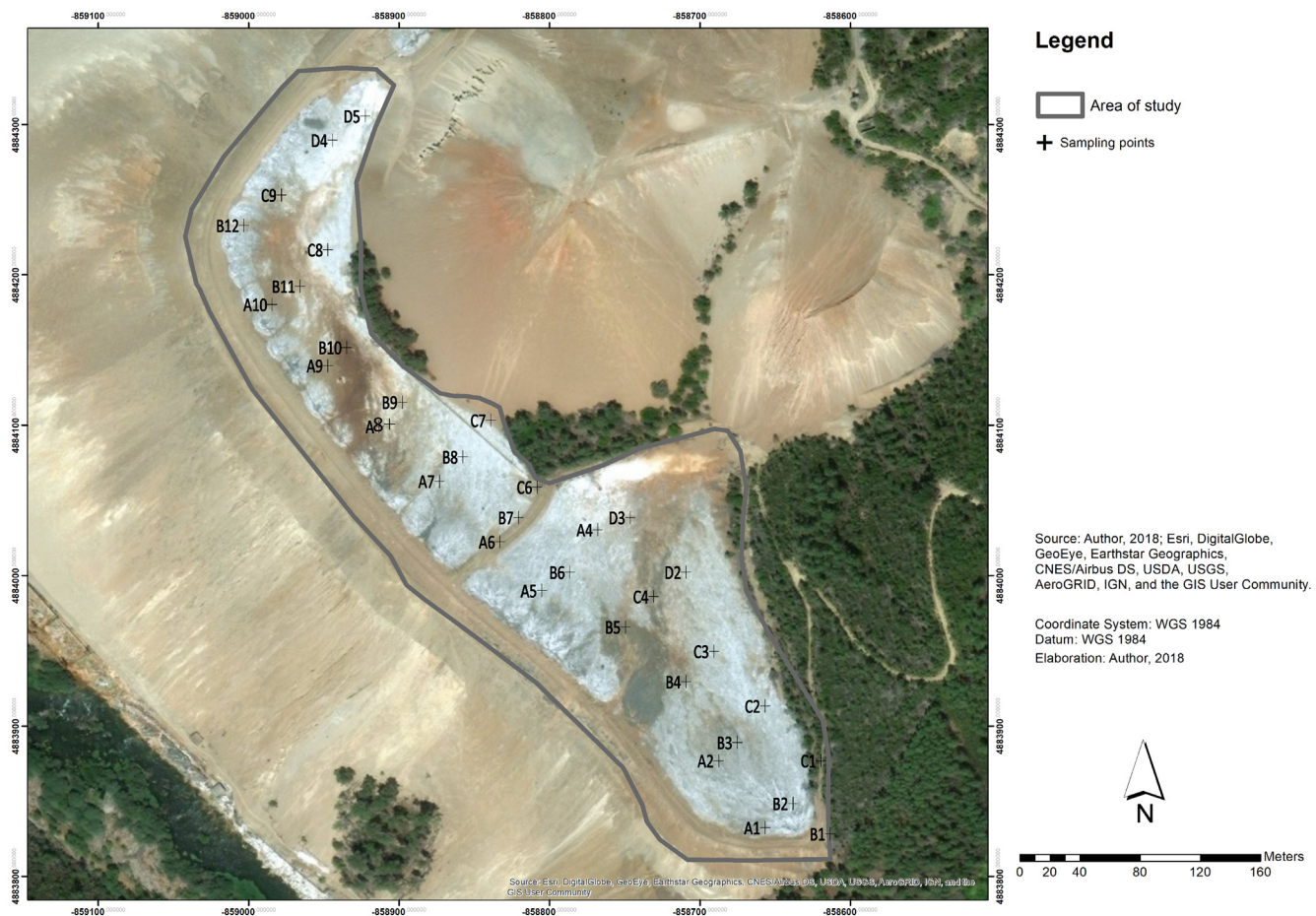


Fig. 2. Aerial view of Cabeço do Pião tailings disposal with the location of the sampling points.

Table 1
Samples points location and elevation from Cabeço do Pião samples.

Samples points	Location WGS85/UTM33N (Decimal Degrees)		Elevation (m)
	X	Y	
A1	-7,713444	40,123000	487
A2	-7,713722	40,123306	485
A4	-7,714444	40,124361	483
A5	-7,714778	40,124083	484
A10	-7,716389	40,125389	479
B1	-7,713056	40,122972	483
B2	-7,713278	40,123111	488
B3	-7,713611	40,123389	486
B4	-7,713917	40,123667	483
B5	-7,714278	40,123917	482
B6	-7,714611	40,124167	483
B8	-7,71525	40,124694	481
B12	-7,716556	40,125749	478
C1	-7,713111	40,123306	478
C2	-7,713444	40,123556	479
C3	-7,71375	40,123806	478
C4	-7,714111	40,124056	477
C7	-7,715083	40,124861	475
C8	-7,716056	40,125638	473
C9	-7,716333	40,125889	473
D2	-7,713917	40,124167	477
D3	-7,71425	40,124417	476
D5	-7,715833	40,126249	471

Table 2
Descriptive statistic of the analyzed chemical elements in tailings from Cabeço do Pião samples (n = 46).

	Mean	Min.	Max.	Standard error	Med.	Mode	Standard deviation	Sample variance
K	0.48	0.12	0.89	0.03	0.46	0.50	0.20	0.04
Ti	0.14	0.02	0.24	0.01	0.15	0.14	0.05	0.00
Mn	0.09	0.01	0.29	0.01	0.05	0.01	0.08	0.01
Fe	23.40	16.29	28.51	0.39	23.7	22.36	2.64	6.97
Cu	0.45	0.03	1.21	0.04	0.43	0.47	0.25	0.06
Zn	0.97	0.03	1.91	0.07	1.04	1.27	0.48	0.23
As	13.55	7.13	26.78	0.59	13.11	16.58	3.98	15.82
Se	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Rb	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Zr	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Sn	0.07	0.04	0.15	0.00	0.07	0.07	0.02	0.00
W	0.17	0.03	0.42	0.02	0.11	0.08	0.13	0.02
Hg	0.04	0.02	0.1	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00
Bi	0.02	0.00	0.06	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00
Cd	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00

quartered until reaching a pre-defined representative amount of the entire sample, followed by chemical analysis and particle size characterization. To establish the particle size distribution of 14 samples, a wet sieving through a < 200 mesh screen was carried out. The under-size material was filtered, using a porous filter paper (43–48 μm), dried and stored in closed recipients.

3.2. Chemical analysis

The chemical composition of the homogenized tailings samples

stored in plastic boxes and packed for transportation to the laboratory facilities. Approximately 1.0 kg of each tailings sample was taken and dried for 72 h in an oven at 50 °C. Dried samples were homogenized,

Table 3
Average heavy metals concentrations in Cabeço do Pião tailings from literature.

	Mean (Ávila et al., 2008)	Mean (Antunes, 2010)
Mn	0.09	0.02
Fe	12.5	> 10.00
Cu	0.25	0.38
Zn	0.68	0.28
As	7.37	9.95
Sn	0.05	0.07
W	0.41	–
Cd	0.12	–

from Cabeço do Pião was determined by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (XRF) using an X-MET7500 Mining Analyzer (Oxford Instruments, UK). Each measurement was done in triplicate with a reading time of thirty seconds each.

3.3. Particle size analysis

The dried samples under size 200 mesh were submitted to particle size analysis by Laser Diffraction method, covered by ISO13320 (2009), using a Mastersize 2000 Ver. 5.60 equipment (Malvern Instruments Ltd.). The analysis model was a general purpose to characterize sulfides at a size range of 0.02–2000 μm.

3.4. Statistical analysis of data

3.4.1. Geostatistical analysis

The chemical grades were processed by geostatistics to estimate, predict and map its spatial distribution. The geo-referenciation of the grades was done by its geographic coordinates in the software Surfer® (Golden Software Inc., 2017). The final output was spatial distribution maps, elaborated for each main element analyzed with high abnormal concentrations.

Experimental variograms were created through the spatial data structure analysis, characterizing the degree of spatial dependence between samples. The semi-variance (γ(h)) of the increment [Z(x + h) – Z(x)] measures the spatial continuity of Z(x) for several values of the distance h according to Eq. (1) (Davis, 2002):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} \{ [Z(x+h) - Z(x)]^2 \} \tag{1}$$

where Z(x) is the variable value (chemical grade) of sample at location x, Z(x + h) is another value of a sample separated by the distance h. Using different lag distance in searching the pairs of points that were

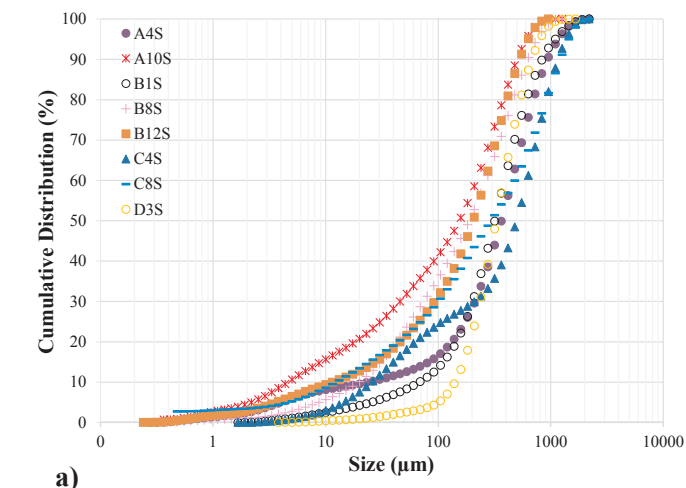


Table 4
Granulometric parameter D₉₀ of sixteen selected samples.

Sample	D ₉₀ (μm)
A4P	797.26
A4S	935.05
A10P	1298.14
A10S	502.81
B1P	896.80
B1S	837.77
B8P	1274.32
B8S	621.15
B12P	1256.39
B12S	527.97
C4P	1238.32
C4S	1162.29
C8P	1399.52
C8S	1214.78
D3P	1298.27
D3S	677.05

spatially correlated according to their location, the best fit model of the experimental variogram was the spherical model. This model has a linear behavior near the origin and is described by Eq. (2):

$$\gamma(h) = \begin{cases} C \left[1.5 \frac{h}{a} - 0.5 \frac{h^3}{a^3} \right] & h \leq a \\ C & h > a \end{cases} \tag{2}$$

where C is the sill and a is the range.

Kriging was chosen to perform the netting interpolation of the georeferenced information, allowing the spatial inference of quantities in unobserved locations and to quantify the uncertainty associated with the estimator.

3.4.2. Multivariate analysis of data – principal component analysis

The Principal Component Analysis (PCA) is a statistical methodology for exploratory data analysis that leads towards representative forms of the data through linear combinations of the original variables. This approach consists in taking n variables X₁, X₂, ..., X_n, generally correlated, and through combinations of the original variables generate n new variables Y₁, Y₂, ..., Y_n. The correlation can be established as Eq. (3) (Groenewald et al., 2006):

$$\text{corr}(X) = \frac{X^T X}{n-1} \tag{3}$$

where X is the original/data matrix and X^T is its transpose, corr(X) is the matrix of variances and covariances. Through the correlation matrix

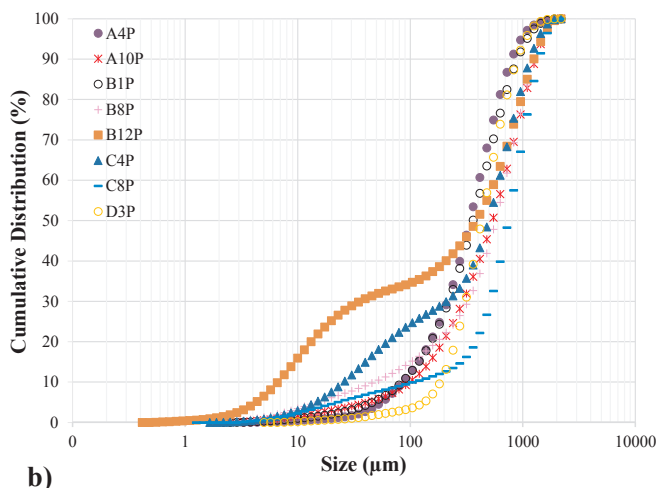


Fig. 3. Particle size distribution of (a) fourteen superficial samples and, (b) deep samples from Cabeço do Pião tailings.

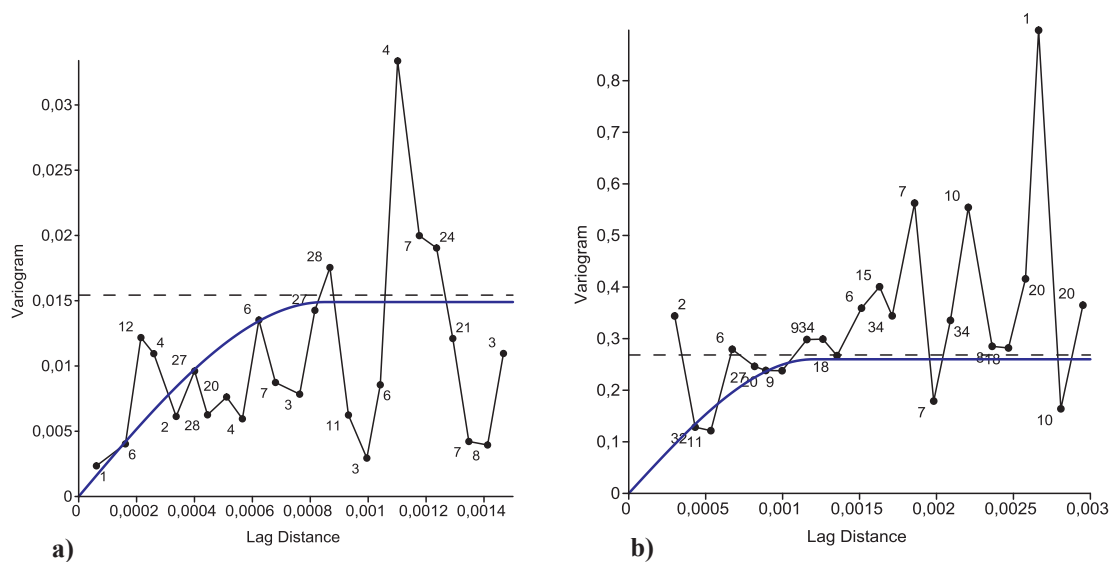


Fig. 4. Experimental variogram and fitted spherical model to: (a) Tungsten-P_{samples} and, (b) Zinc-S_{samples}.

Table 5

Parameters results of fitted spherical variogram model.

Metal	C ₀	C ₁	Range ° (m)	Anisotropy direction	Tolerance	Anisotropy rate
Tungsten-P _{samples}	0	0.49	0.00085 (87 m)	–	90°	1
Zinc-S _{samples}	0	0.26	0.0012 (123 m)	150°	30°	1.3

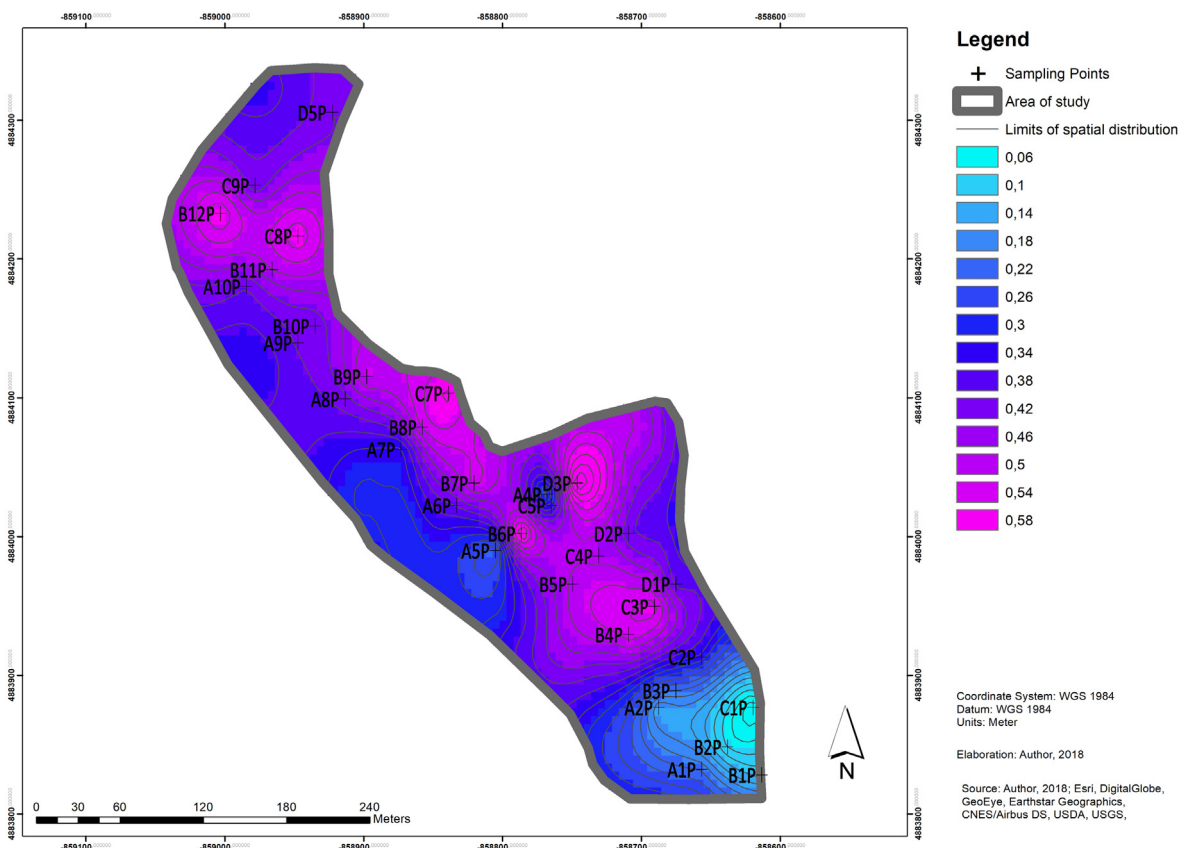


Fig. 5. Contour map of Tungsten P_{samples} (n = 23) in Cabeço do Pião tailings.

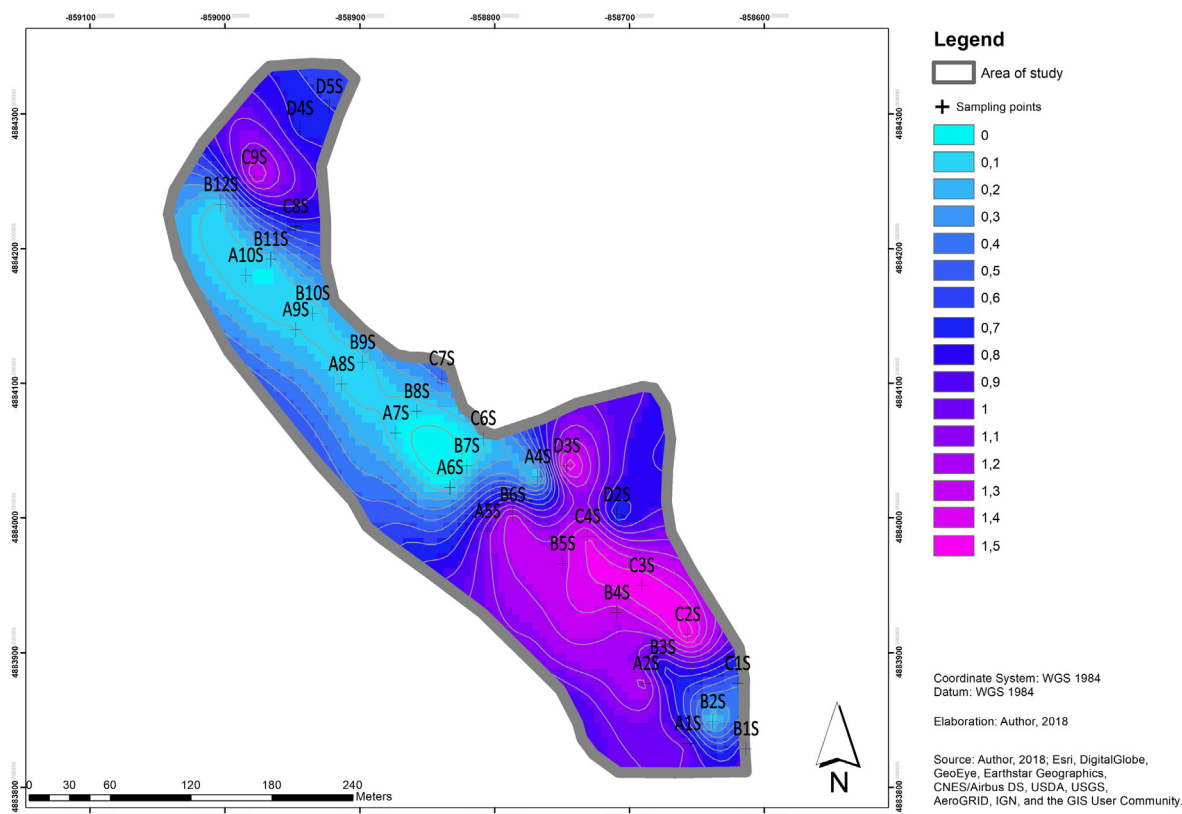


Fig. 6. Contour map of Zinc S_{samples} ($n = 23$) in Cabeço do Pião tailings.

Table 6
Results of principal component analysis on tailings data ($n = 46$).

Element	PC1	PC2	PC3
K	0.67	0.26	0.31
Ti	0.72	0.38	0.19
Mn	0.72	0.17	0.36
Fe	-0.13	0.78	-0.09
Cu	0.21	0.20	-0.73
Zn	0.58	0.20	-0.71
As	-0.75	0.57	-0.11
Se	-0.84	0.01	-0.18
Rb	0.73	-0.04	0.17
Zr	0.47	0.43	-0.07
Sn	-0.13	0.89	0.07
W	0.39	0.64	0.31
Hg	-0.56	0.72	0.25
Bi	-0.66	0.44	-0.01
Cd	0.61	0.32	-0.58
Eigenvalue	5.19	3.47	1.89
Total variance (%)	34.58	23.13	12.61
Cumulative variance (%)	34.58	57.72	70.33

of variables, it will be obtained the scores a_i of a principal component $Y_n = a_{i1} X_1 + a_{i2} X_2 + \dots + a_{in} X_n$, with information on the relationship between the observations. The principal components should not be correlated and the first Y_n has the largest possible variance (Ollakka et al., 2016).

The eigenvalues (λ_i) and eigenvector (a_i), of the correlation matrix are variances and loadings of the principal components, respectively. The eigenvalues are ordered by decreasing order of magnitude as $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$, being λ_n the eigenvalue of Y_n (Davis, 2002). The eigenvectors, known as loadings, containing information on how the variables relate to another and could be written as (Ollakka et al., 2016)

$$\text{corr}(X)_{ti} = \lambda_i t_i \tag{4}$$

where to any (a_i, t_i) pair, the λ_n is a measure of the amount of variance (information) explained by the (a_i, t_i) . Therefore, the total variance is a set of multivariate data by the variances sum of each variable. The projections of the principal component variables are derived from the original data X .

The multivariate analysis of data was done through the principal component methodology in software Andad 7.10 (Sousa, 2007). PCA was carried out to identify cluster metals at the two sampling levels on behalf of possible minerals association. Thus, several tests were performed, either using all chemical data or using subgroups with a different number of variables (from a set of fifteen chemical elements) and samples (in a total of 46 samples, being 23 from surface level and 23 depth samples).

4. Results

4.1. Heavy metals concentrations in tailings

The XRF analysis detected in almost all the samples the presence of some toxic elements as well as valuable metals. Descriptive statistics were conducted using EXCEL® software package. The metal grades of each sample are available in the electronic supplementary file (Appendix A) and the relevant statistical descriptors are presented in Table 2. For comparison purpose, the data from other investigations are shown in Table 3 (concentrations expressed in weight%).

The analysis of grades shows that the tailings have economic potential in tungsten and zinc; however, the embankment represents an environmental threat due to the high arsenic concentrations. The differences between grades in Tables 2 and 3 are due to differences in the sampling acquisition method, different measuring equipment and different limits of detection. However, both works confirm the presence of heavy metals in Cabeço do Pião liable to generate acid drainage.

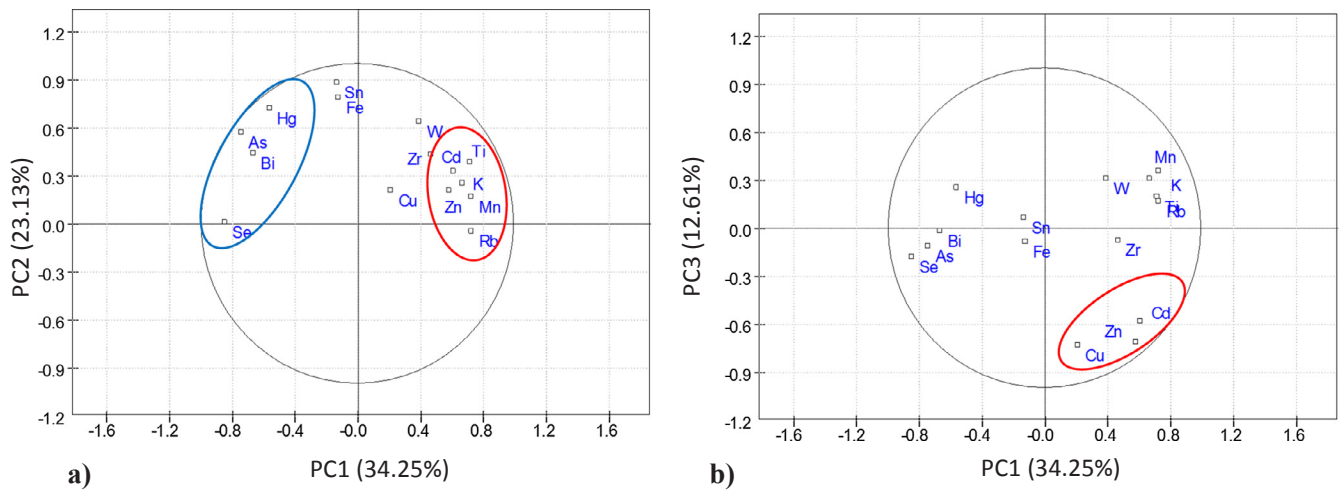


Fig. 7. Projection of the variables in the factorial planes: (a) PC1/PC2 and, (b) PC1/PC3.

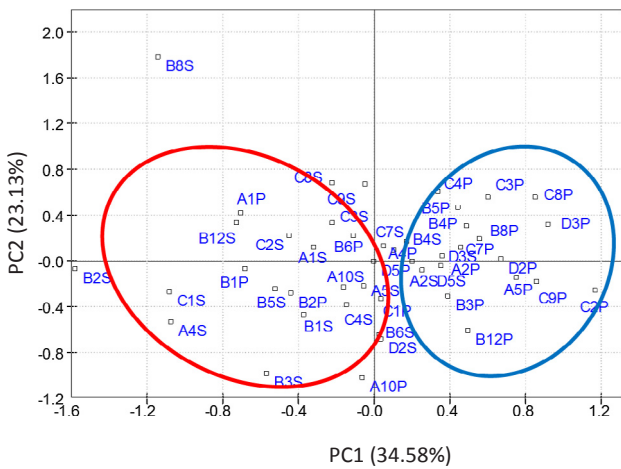


Fig. 8. Projection of the samples in the factorial planes PC1/PC2.

4.2. Particle size distribution

The particle size distributions of sixteen samples from Cabeço do Pião are reported in Fig. 3. The particle size analysis showed a substantial quantity of particles smaller than 1000 μm in deeper samples and smaller than 750 μm in superficial samples. With only one

exception, the surface samples are finer than the deeper equivalents.

The information related to chemical, mineralogical and grain size composition is crucial for understanding the oxidation of the material and the generation of acid drainage. In fact, AMD generation is related to the surface area of particles which in turn depends on its size (Erguler and Kalyoncu Erguler, 2015).

Additionally, the granulometric parameter D90 that represents the maximum diameter for 90% of the particles, is presented in Table 4. A difference between most deep and superficial samples is inferred. The average diameter of 90% cumulative passing is 1151 μm, while for superficial samples, the average D90 is 752 μm.

4.3. Geostatistical results

For assessing the spatial distribution of grades of the main elements it was selected the best-fit variogram model based on cross-validation. The distribution of tungsten on deep samples ($P_{\text{samples}} = 23$) and the distribution of zinc on superficial samples ($S_{\text{samples}} = 23$) in accordance between geostatistics and PCA are illustrated below.

Experimental variograms fitted to the spherical variogram model are presented in Fig. 4, being the validation parameters exhibited in Table 5.

The nugget effect (C_0) is null in both experimental variograms, which permits to assume a strong spatial variability of the contents of W and Zn. The range values found are small, suggesting that geostatistical inference is only valid for small distances. The variogram analysis of

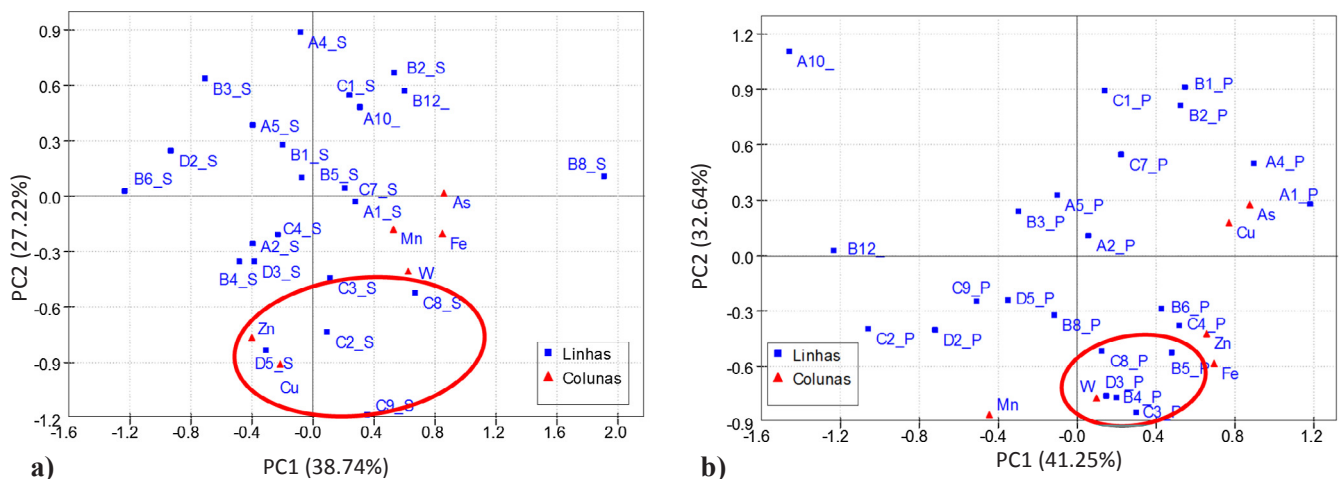


Fig. 9. Projection in the factorial planes PC1/PC2 of: (a) superficial samples and variables; (b) depth samples and variables.

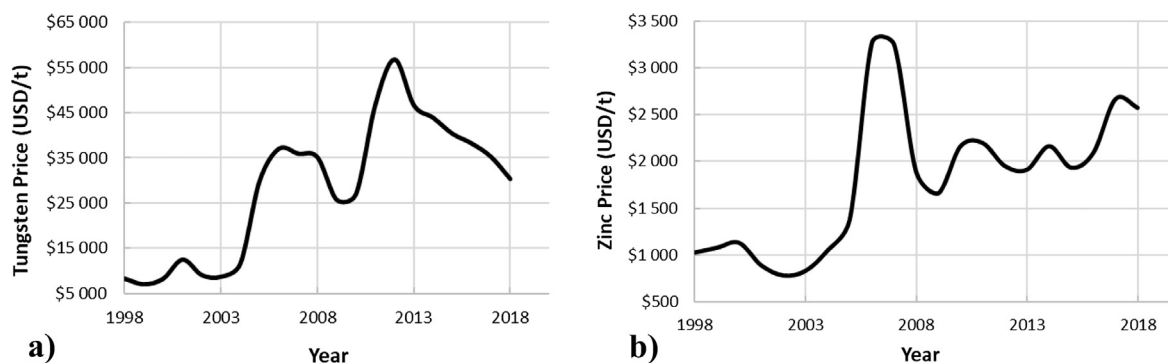


Fig. 10. Commodities price over 20 years (a) Tungsten and, (b) Zinc (Metalary, 2018).

different directions showed the existence of a geometric anisotropy for the Zn and absence of anisotropy (isotropic behavior) for the W.

The spatial contour maps for W in the deepest sampled level and for Zn on the surface are shown in Figs. 5 and 6, respectively. As exhibited in Fig. 5, the spatial distribution of tungsten shows four localized hotspots: (a) points B4P, B5P, C3P, and C4P, defining a region with 0.49% as maximum grade; (b) B6P (0.54%) and D3P (0.57%) are the highest concentrated points, located in the same direction; (c) B7P, B8P, B9P and C7P form another region with 0.50% maximum grade; (d) also in the northern portion of the dam it is possible to recognize a W rich zone defined by points B11P, B12P, C8P and C9P.

Based on the kriging contour map of zinc grade (Fig. 6) two hotspots can be highlighted: a large zone in a southwest portion of the dam, delimitate by points: A5S, B4S, B5S, C2S, C3S, C4S, and D3S, with 1.84% as a maximum grade. In northern of the dam, the point C9S represents the second zonation with 1.45% zinc grade. However, these values do not present a continuity in spatial distribution.

4.4. Results of the principal components analysis

The broader analysis using all the samples (46) and all the measured chemical elements (15) is summarized in Table 6.

The selection of the factorial planes was based in two criteria: the higher eigenvalues, above 1, to satisfy the Kaiser criterion (Kaiser, 1958), followed by those with greater explanation of the total variance of the initial data matrix. The analysis of the first principal component is responsible for the explanation of 34% of the total variance associated with the original chemical dataset; the whole PCA explains more than 70% of the variance. Thus, projecting the original data, constituted by 15 chemical grades, in the factorial plane defined by the main principal components we obtain the following representations:

The analysis of Fig. 7 allows interpreting that a strong negative correlation between the elements As, Hg, Bi and Se (group 1) exists in the PC1 as well as a strong positive correlation between the elements Cd, Ti, K, Mn and Rb (group 2). On the other hand, the factors PC1/PC3 reveal an association of Cu, Zn and Cd, probably related to the presence of chalcopyrite and sphalerite.

The projection of the samples on the principal components PC1 and PC2 (Fig. 8) allows the distinction between surface and deep samples. This evidence leads us to separate the analysis of the samples for each of the two studied depth levels. This time the number of variables was reduced to 6 (Mn, Fe, Cu, Zn, As, W), selecting only the elements that may be interesting for a future re-mining project.

The projection of the surface samples and variables on the principal component plan PC1/PC2 (Fig. 9(a)) reveals an association between the samples C2S, C3S, C8S, C9S and D5S and copper and zinc, which confirms the results obtained by geostatistics for the last element (Fig. 6). Considering the projection of deep samples on the principal component PC1/PC2 (Fig. 9(b)), an association of samples B4, B5, C3, D3 and D8 with tungsten emerged, in agreement with the geostatistics

mapping (Fig. 5).

5. Discussion

Based on previous studies (Table 3) the knowledge of tungsten and zinc content allowed the interest in these two metals as a raw materials secondary source. Tungsten has been in the list of critical raw material since 2008 (European C., 2017), as strategic metal and, its commodity price had increased in the last 20 years (Fig. 10a). On the other hand, zinc is the third most consumed metal in the world, after aluminum and copper. This metal is often recycled, can be reprocessed and return to the market whit a favorable price (Fig. 10b).

The combined analysis of the geostatistics, topographical survey, geochemical data, and multivariate data analysis allows the proposal of two reprocessing circuits for the Cabeço do Pião tailings.

As verified in the previous section, there is a zoning on the surface of tailings, where there is a higher sulfide concentration, in the southwest of the dam. For this material portion, a favorable reprocessing technology is flotation, which is indicated to recovery copper and zinc and, therefore, elimination of sulfides.

Through the deep samples analysis was identified other zonation, which allows a reprocessing circuit for the tungsten recovery by gravimetric methods. Small modular reprocessing circuits are proposed in those cases, according to the limited volume of material and characteristics determined above.

6. Conclusions

This paper presents a characterization of metal/mineralogical association occurrences on the tailings from Cabeço do Pião, more specifically mud tailings from a former plant. As well as considerable metal content are found in this material, some old deposits in Europe and worldwide also have some characteristics that make this study interesting in an evaluation of a reprocessing project.

The multivariate data analysis and geostatistical study showed potential as an approach to identifying regions of high element content present in the dam. The combination of mineralogical and chemical data might be useful in the planning of a selective re-mining of tailings dam, according to the metal of interest of processing. Further, the PCA may be considered an efficient tool to understand the behavior of the tailings compared with original geology, industrial processing ore from Panasqueira Mine, and adverse weather conditions.

The methodology presented in this study could be improved and it will be included the total recoverable amount of metal, seeking to integrate the economic feasibility study. During this assessment, despite the good prices of both metal commodities, this project might not present a net economic gain. However, it represents an improvement of the environmental quality and decrease the environmental impact of abandoned mine sites.

Acknowledgments

This work was financially supported by The Portuguese Foundation for Science and Technology, (FCT) [grants: ERA-MIN/0007 “Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint (REMinE)”, and UID/ECI/04028/2013 Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA)].

The first author is grateful for the financial support from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq)/Brazil [grant: 201144/2015-8].

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.016>.

References

- Acosta, J.A., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Carmona, D.M., Kabas, S., 2011. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. *J. Geochem. Explor.* 109, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.01.004>.
- Antunes, S.M.P.B., 2010. Levantamento do estado de contaminação da barragem de lamas e escombreira da Mina da Panasqueira [Assessment of the Contamination Status of the Sludge and Dam of Panasqueira Mine]. Retrieved from < <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/60204> > .
- Ávila, P.F., Ferreira, A., Salgueiro, A.R., Candeias, C., Ferreira, E., 2011. Avaliação do Impacte da Drenagem de Água Ácida na Hidrogeoquímica do Rio Zêzere: O Caso de Estudo da Mina da Panasqueira, Portugal [Assessment of Acid Mine Drainage Impact on Hydrogeochemistry of Zêzere River: The Case Study of Panasqueira Mine, Portugal. VIII Congresso Ibérico de Geoquímica -XVII Semana de Geoquímica Introduction 1–7.
- Ávila, P.F., Ferreira da Silva, E., Candeias, C., 2017. Health risk assessment through consumption of vegetables rich in heavy metals: the case study of the surrounding villages from Panasqueira mine, Central Portugal. *Environ. Geochem. Health* 39, 565–589. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9834-0>.
- Ávila, P.F., Silva, E.F.Da., Salgueiro, A.R., Farinha, J.A., 2008. Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the panasqueira mine (Portugal): implications for the surrounding environment. *Mine Water Environ.* 27, 210–224. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0046-4>.
- Büttner, P., Osbahr, I., Zimmermann, R., Leifner, T., Satge, L., Gutzmer, J., 2018. Recovery potential of flotation tailings assessed by spatial modelling of automated mineralogy data. *Miner. Eng.* 116, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.09.008>.
- Candeias, C., Ávila, P.F., Ferreira da Silva, E., Ferreira, A., Salgueiro, A.R., Teixeira, J.P., 2013a. Acid mine drainage from the Panasqueira mine and its influence on Zêzere river (Central Portugal). *J. African Earth Sci.* 99, 705–712. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2013.10.006>.
- Candeias, C., da Silva, E., Ávila, P., Teixeira, J., 2014. Identifying sources and assessing potential risk of exposure to heavy metals and hazardous materials in mining areas: the case study of panasqueira mine (Central Portugal) as an example. *Geosciences* 4, 240–268. <https://doi.org/10.3390/geosciences4040240>.
- Candeias, C., Melo, R., Ávila, P.F., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A.R., Teixeira, J.P., 2013b. Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal). *Appl. Geochem.* 44, 12–26. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.009>.
- Coelho, P., Costa, S., Silva, S., Walter, A., Ranville, J., Sousa, A.C.A., Costa, C., Coelho, M., Garcia-Leston, J., Ramiro Pastorinho, M., Laffon, B., Pasaro, E., Harrington, C., Taylor, A., Teixeira, J.P., 2012. Metal(loid) levels in biological matrices from human populations exposed to mining contamination-panasqueira mine (Portugal). *J. Toxicol. Environ. Heal. Part A* 75, 893–908. <https://doi.org/10.1080/15287394.2012.690705>.
- Davis, J.C., 2002. *Statistics and Data Analysis in Geology*, third ed. John Wiley & Sons, New York.
- Erguler, Z.A., Kalyoncu Erguler, G., 2015. The effect of particle size on acid mine drainage generation: kinetic column tests. *Miner. Eng.* 76, 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.002>.
- European, C., 2017. The 2017 list of Critical Raw Materials for the EU. Brussels. Retrieved from < <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=COM:2017:0490:FIN> > .
- Falagán, C., Grail, B.M., Johnson, D.B., 2017. New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Miner. Eng.* 106, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.008>.
- Ferreira da Silva, E., Freire Ávila, P., Salgueiro, A.R., Candeias, C., Garcia Pereira, H., 2013. Quantitative-spatial assessment of soil contamination in S. Francisco de Assis due to mining activity of the Panasqueira mine (Portugal). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7534–7549. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1495-2>.
- Ferreira, R.M.L., Canelas, R., Conde, D., Benoliel, M.J., Coelho, P., Gil, L., Marin, C., Quadrado, F., 2012. Modelação Matemática Da Propagação De Material Sólido Resultante Da Ruptura Da Escombreira Do Rio, Minas Da Panasqueira. In: 11^o Congresso de Águas. Lisboa.
- Figueiredo, J., Vila, M.C., Fiúza, A., 2017. Tailings: re-processing or safe storage? A proposal of optimization by multi-objective criteria. Proceedings of 15th International Conference on Environmental Science and Technology. Greece.
- Grangeia, C., Ávila, P., Matias, M., Ferreira da Silva, E., 2011. Mine tailings integrated investigations: the case of Rio tailings (Panasqueira Mine, Central Portugal). *Eng. Geol.* 123 (4), 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2011.10.001>.
- Groenewald, J.W.de.V., Coetzee, L.P., Aldrich, C., 2006. Statistical monitoring of a grinding circuit: an industrial case study. *Miner. Eng.* 19, 1138–1148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.05.009>.
- Kaiser, H.F., 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23 (3), 187–200. <https://doi.org/10.1007/BF02289233>.
- Lu, A., Wang, J., Qin, X., Wang, K., Han, P., Zhang, S., 2012. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing. *China. Sci. Total Environ.* 425, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.003>.
- Metalary, 2018. Metals Price. Retrieved from <https://www.metalary.com/>.
- Ollakka, H., Ruuska, J., Taskila, S., 2016. The application of principal component analysis for bioheapleaching process – case study: Talvivaara mine. *Miner. Eng.* 95, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.009>.
- Pé-Leve Santos, S.C., Cruz, M.E., Barroso, A.M.E., Fonseca, C.P.S., Guerra, M., Carvalho, M.L., Santos, J.P., 2014. Elemental characterization of plants and soils in Panasqueira tungsten mining region. *J. Soils Sediments* 14, 778–784. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0788-x>.
- Reis, A.C., 1971. As Minas da Panasqueira. *Bol. Minas.*
- Sousa, A.J., 2007. “Andad.” CVRM. Retrieved from < <http://biomonitor.ist.utl.pt/~ajsousa/Andad.html> > .
- Wheeler, A., 2016. Technical Report on The Mineral Resources and Reserves of The Panasqueira Mine, Portugal. Retrieved from < http://www.almonty.com/_resources/Panasqueira_43-101_Tech_Rep_Dec16_SEDAR.PDF > .
- Yin, Z., Sun, W., Hu, Y., Zhang, C., Guan, Q., Wu, K., 2018. Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests. *J. Clean. Prod.* 171, 1039–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.020>.

9.4 TAILINGS REPROCESSING FROM CABEÇO DO PIÃO DAM IN CENTRAL PORTUGAL: A KINETIC APPROACH OF EXPERIMENTAL DATA

HOSTED BY



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Sustainable Mining

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jsm

Short Communication

Tailings reprocessing from Cabeço do Pião dam in Central Portugal: A kinetic approach of experimental data



Janine Figueiredo^{a,b,*}, Maria Cristina Vila^{a,b}, Kristina Matos^b, Diogo Martins^b, Aurora Futuro^{a,b},
Maria de Lurdes Dinis^{a,b}, Joaquim Góis^{a,b}, Alexandre Leite^{a,b}, António Fiúza^{a,b}

^a Centre for Natural Resources and Environment (CERENA), Portugal

^b Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering of University of Porto, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:

Tailings
Multi-criteria optimization
Reprocessing
Zinc and tungsten

ABSTRACT

The mining waste and tailing dam are object of discussion due to the accidents that occur due to a lack of control or due to interest in the remaining minerals present in these materials. Most of the old tailings dams have high contents of heavy metals which could represent potential risks to the environment or be an alternative source of some critical raw materials. The case study of the Cabeço do Pião dam in Central Portugal involved tailings from a processing plant that belonged to the Panasqueira Mine Complex, which has been in operation for over 120 years. Waste rock and mining tailings were deposited in the area until 1995, and they represent an environmental liability for the local population due to their high content of toxic metals. Tailings reprocessing can be considered as a solution that minimizes social and environmental impacts, recovers some essential minerals, such as Zn, W, and Cu which can help to offset investments made. The project design involves several stages of metal concentration, determined by experiments, as well as a model of the process. The overall model will take into account technological constraints, social-economic conditions and environmental impacts. A preliminary result of an optimization study of the kinetic approach is presented in this piece of work.

1. Introduction

The low ore grades in recently found deposits and a shortage of essential metals have contributed to a higher volume of waste rock and tailings being produced during mining activity. Also, the global demand for metals and minerals has led to an increase in prices. However, the availability of mineral resources and their excessive consumption come together with an important fact, which is the inevitable depletion of non-renewable resources of raw materials (Dubiński, 2013). In this way, the traditional exploration model is becoming unsustainable, as the critical raw materials list has expanded over the years (EU, 2017). Further, sustainable management of mining activity involves safe waste disposal and reclamation of the total area affected.

Many mining sites, which are often abandoned, in Europe and worldwide have an old dam which has generated high impacts and presents several potential risks to the local community, contributing to a reduction in confidence in this industry. Deposited tailings originating from metallic mining, in particular, due to their sulfide content could result in the spread of this contaminant material through air or water to other regions. Sulfides when exposed to atmospheric conditions may be oxidized in a process known as Acid Mine Drainage (AMD), and this

results in the successive formation of low pH effluents with several toxic metals (Kagambega, Sawadogo, Bamba, Zombre, & Galvez, 2014).

The leachates generated in AMD have a variable chemical composition because the geological background varies from site to site as well as over time for the same place. These heterogeneities of the tailing characteristics associated with geotechnical instabilities can generate a rupture followed by the failure of a dam.

New mining industry based on the use of alternative sources of energy and raw minerals, can consider the reprocessing of these tailings (EIT, 2017). Literature reports some pieces of work, such as (Liu & Huang, 2017; Lèbre, Corder, & Golev, 2017; Yin et al., 2018), obtained satisfactory results in metal recovery from mining tailings.

The objective of this paper is to present the progress of the tailing reprocessing model developed in the scope of the European project ERA-MIN “REMinE: Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint”. This project involves mines sites and institutions from three countries: Cabeço do Pião in Portugal, Sasca in Romania and Yxsjöberg in Sweden.

Although there is an extensive list of work concerning Cabeço do Pião (Ávila, da Silva, Salgueiro, & Farinha, 2008; Candeias, da Silva, Ávila, Coelho, & Teixeira, 2014; Candeias et al., 2013; Salgueiro, Ávila,

* Corresponding author. Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal.
E-mail address: j.figueiredo@fe.up.pt (J. Figueiredo).

<https://doi.org/10.1016/j.jsm.2018.07.001>

Received 2 April 2018; Received in revised form 18 May 2018; Accepted 1 July 2018

Available online 05 July 2018

2300-3960/ © 2018 Published by Elsevier B.V. on behalf of Central Mining Institute. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

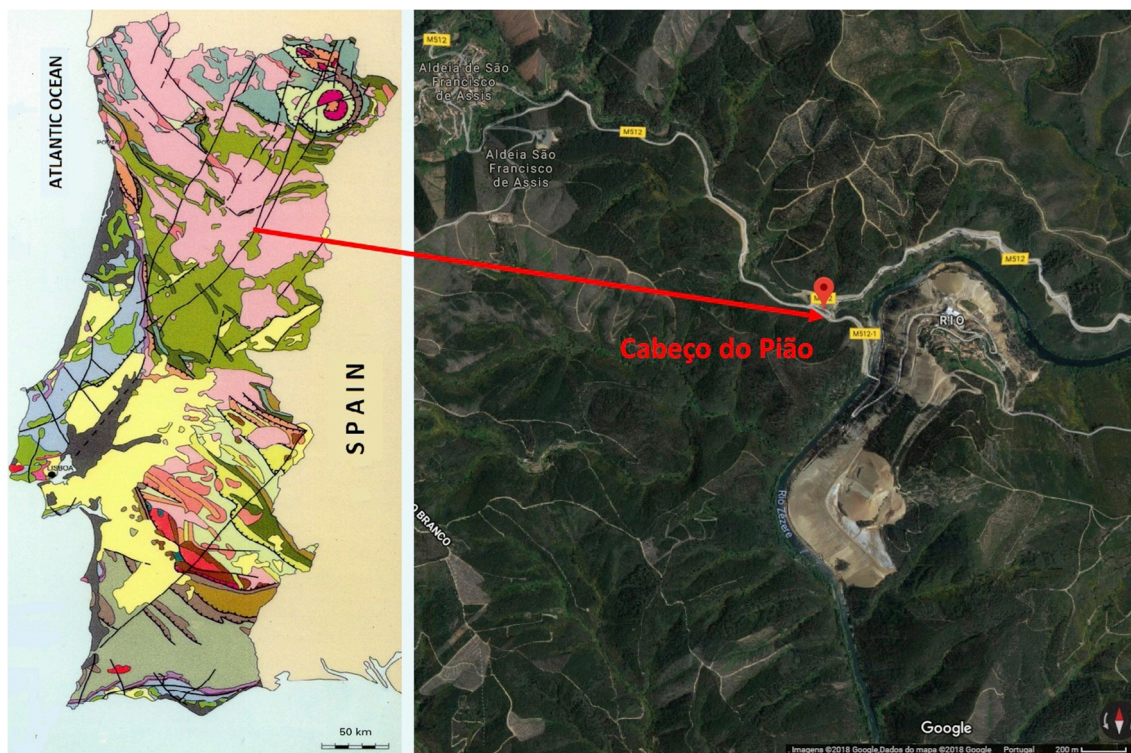


Fig. 1. a) Cabeço do Pião location in Portugal (IGM, 2010); b) View area (Google Earth, 2018).

Melo, & da Silva, 2013) which have primarily studied the geochemistry and mineralogy of these materials and the impacts in this area, however, none of these pieces of work ever considered tailing reprocessing as a permanent solution.

Reprocessing represents an option of recovering valuable metals present in the old dam. This work presents an approach regarding the elaboration of a model of optimization, to study the feasibility of this project. The research motivation is to seek a sustainable mining, with the generation of values to the society, the conservation and preservation of environmental compartments, as well as, sites remediation.

2. Case study

The area studies is Cabeço do Pião located in the Panasqueira Complex Mine area in Central Portugal (Fig. 1). The old dam was an open site for the deposit of waste rock and mining tailings. It was built on the riverbanks of the Zêzere and poses potential risks to the surrounding area and watercourses.

Over 70 years Cabeço do Pião received residues from the Panasqueira Mine, among them were coarse material and sludge. Mostly, the materials consist of schists and quartz, with a lower percentage of pyrite and arsenopyrite (Wheeler, 2016). The tailing dam shows a degraded landscape accelerated by the frequent adverse climatic conditions in this region. The predominantly fine grain size of these materials creates highly specific surfaces which are available for chemical reactions and AMD generation.

It is estimated that a total of more than 8 million tons of material was deposited in the tailing facilities of Panasqueira's mine, occupying an extensive area (Wheeler, 2016). These residues have high concentrations of metals, namely Cu, Zn, W and especially As.

3. Materials and methods

A field sample campaign was performed according to a regular grid of the topsoil of the Cabeço do Pião dam in an area of about 2.6 ha. In total, 66 samples were collected at two topographic levels: on the

surface (up to 50 cm depth) and at depth (approximately 2–2.5 m). GPS (Global Position System) was used to determine the coordinates of the samples and the georeferenced was done using the UTM (Universal Transverse Mercator) system.

3.1. Chemical analysis

Firstly, tailings samples were submitted to the preparation stage, in conformity with the requirements of the experiment bellow.

The material was analyzed using the Energy Dispersive X-ray Fluorescence (XRF) method to determine the metal contents using the X-MET8000 Oxford instrument. The mean results of the chemical analysis were within 95% confidence limits of the recommended values given for the certified materials. The Relative Standard Deviation was between 0% and 5%. Interesting elements were detected, such as As, W, Zn, Cu, and Fe which are shown in Table 1.

4. Preliminary model formulation

The definition of the reprocessing technologies, applicable to this material, is based on the physical, chemical and mineralogical characteristics that constitute a guide to distinguishing between primary and secondary minerals. As these materials resulted from the ore processing plant, mainly through the tungsten recovery process, where the addition of several reagents takes place, including sulfuric acid, lime, cresylic acid, pine oil and fuel oil (Wheeler, 2016), a predominance of secondary minerals is expected. These tailings are exposed to open air and experience the impacts of weather and this contributes to the transformation of the material characteristics.

Laboratory characterization plays an essential role in defining the

Table 1
Chemical analysis of tailings from Cabeço do Pião dam (ppm).

Mean	As	W	Zn	Cu	Fe
	143041	2496	99944	4738	238389

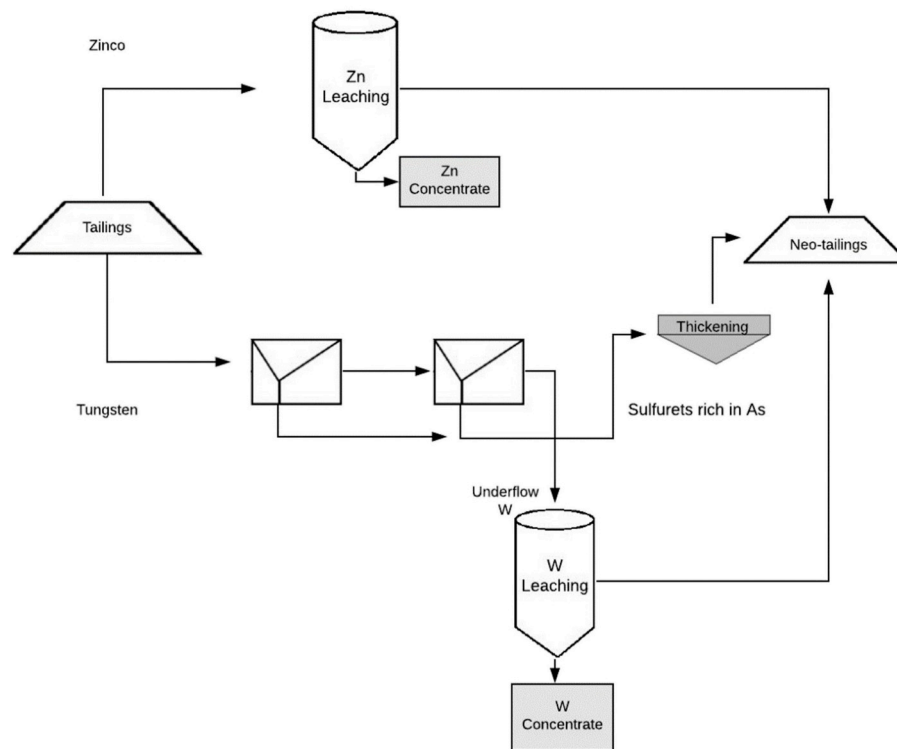


Fig. 2. Qualitative flowsheet of reprocessing tailings from Cabeço do Pião.

real situation of Cabeço do Pião. Considering the variable composition of the material, reprocessing them using physical and hydro-metallurgical techniques appears to be a promising alternative.

The reprocessing flowsheet proposed (Fig. 2) considers the properties of the materials in addition to the initial results from the laboratory tests and the geostatistical study performance based on chemical analysis.

In a conceptual project it is essential to know the initial restrictions in order to delineate its structure. This involves the following:

1. The definition of the exploitation methods and transport of the material from the original site to the reprocessing plant.
2. The spatial distribution of metal concentrations which is used to define two different zones: one rich in zinc and another rich in tungsten, affording two reprocessing circuits – the Zn circuit and the W circuit.
3. For the Zn recovery circuit, dynamic leaching was suggested (Matos, 2017).
4. For the W recovery circuit, a two-stage reverse-flotation process is recommended. In the first flotation stage the goal is to obtain on the underflow an ore pulp with the lowest content of As, which is directed to the second flotation bank cells. The overflow rich in arsenic will be sent for the thickening process to compound the neo-tailings dam.
5. In the second flotation cell, the underflow with rich tungsten content is discharged into the leaching stage. The overflow is a neo-tailing rich in sulfides.
6. In continuing the tungsten circuit, the pulp obtained in the flotation will be leached in a dynamic reactor to achieve a maximum metal grade.
7. The tailings from the flotation circuit will be thickened and will compound the neo-tailings dam.

The entire project design consists of various stages, which involve several decision variables subject to constraints, represented by multi-objective functions that should be optimized to agree with optimal

system performance. The sustainable and integrated project management consists in searching for an adequate solution close to the global optimum.

The reprocessing unit operation: leaching and flotation models are presented in an optimization low complexity level. Additionally, with the use of the experimental data, it was possible to develop and validate the kinetic models. The methodology to be used in the leaching and flotation process involved studying a mathematical model which describes the time performance of the process products, outlined in the diagram below (Fig. 3) (Vila, 1995):

5. Leaching tests and modeling

In this study, the experimental data was obtained through leaching tests, using samples from Cabeço do Pião, in work developed by (Matos, 2017). These were tests executed in a dynamic reactor whilst leaching in acid medium.

The tests were performed on samples composed of a blend of two original samples, which were selected due to them having the highest zinc content, i.e. A9_P and B10_P, with 22 900 ppm and 27 800 ppm, respectively. The chemical analysis of the sample blend, by XRF, is shown in Table 2 (Matos, 2017).

The leaching experiments were carried out on 0.1667 Kg of sample mass, in a reactor with a total volume of 0.5 L. The volume of the solution was 0.25 L and the solid concentration equalled 0.4% (Kg L^{-1}). The average agitation speed was 225 rpm, and the average temperature was 80 °C. Leaching solutions were prepared using reagent, sulfuric acid (H_2SO_4) and ferric sulfate ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$) with concentrations of 0.5 M (Matos, 2017).

For each test, 0.02 L of the representative leach-liquor sample was taken from the reactor, after 1, 2, 4 h and at the end of tests at the 6th hour. All the leach liquor samples were filtered. The solid residues were analyzed in the XRF, and the liquors were analyzed by a flame atomic absorption spectroscopy (Matos, 2017). As expected the mass of dissolved Zn in the solution increased over time, and at the 6th hour it had a metal content of 10 000 ppm. The leached chemical analysis, at the

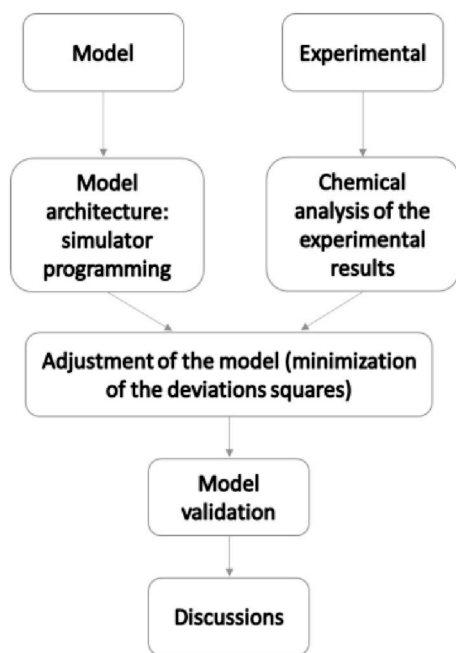


Fig. 3. Modeling methodology (Vila, 1995).

Table 2
The chemical analysis of the sample blend (ppm).

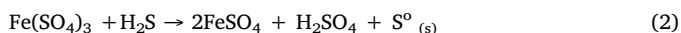
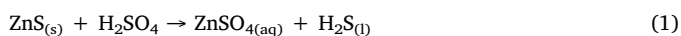
Sample (A9_P + B10_P)	As	Fe	Zn	Cu
	172 558	278 145	24 295	7602

Table 3
Leached chemical analysis (ppm) (Matos, 2017).

Leached sample	As	Fe	Zn	Cu
	8800	77 000	10 000	456

end of the test, is shown in Table 3.

The dissolution process of the ZnS could be controlled by two reactions (Eq. (1) and Eq. (2)) (Dutrizac & Macdonald, 1978):



During the oxidative leaching of ZnS, sulfur would be formed principally in sulfate, around 85%–95% of the sulfide is oxidized into elemental sulfur. However, during the initial step of dissolution, the quantity of S produced is deficient, therefore the diffusion resistance is small in dynamic leaching which is considered a first-order kinetic model (Dutrizac & Macdonald, 1978). During the second step, the ferric sulfate contributes to the chemical reaction of the S and leads to the subsequent increase of Zn dissolution. Additionally, this is a heterogeneous process in the reactor and the concentration variation of any species relative to residence time is usually empirical, based on experience and knowledge about the reaction (Fiúza, 2003). The Zn content in the solid residues was calculated following the kinetic empirical leaching model, Equation (3):

$$\left(\frac{dMZ}{dt}\right) = WZ_0 - WZ - KMZ \quad (3)$$

where W (kg s^{-1}) is the mass flow rate inside and outside of the reactor; Z (g kg^{-1}) is the zinc concentration in the solid residue; Z_0 (g kg^{-1}) is the feed concentration in the sample; M (kg) is the solid mass inside the

Table 4
Chemical analysis from flotation feed sample (ppm).

Flotation sample	As	W	Zn	Cu
	168300	3708	14335	6191

reactor, and K_L ($\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$) is the kinetic leaching reaction constant.

The resolution of Equation (3) by a linear differential equation of first order, that gives the estimate of the metal content in the solid residue, as explicit in Equation (4):

$$Z = (\tau Z_0 \exp((K_L - \tau)t) + K_L Z_0 \exp(-\tau t)) / (\exp(K_L t) (\tau + K_L)) \quad (4)$$

where τ (s^{-1}) is the time constant.

Thus it is possible to calculate the Zn dissolved mass in the liquor and also to determine the metal recovery.

The leaching kinetic constant K_L is then obtained through optimization by minimizing the squared deviations between the experimental and simulated values of the Zn content.

6. Flotation test and modeling

A substantial volume of the collected sample was reserved to be used in batch flotation tests. The chemical analysis of the feed to the flotation made by XRF is presented in Table 4 with the most critical heavy metals.

The flotation test was performed by a reverse process aiming to recover the maximum As in the froth as a gangue. The flotation circuit was composed of two stages: roughing and scavenging, under fixed batch conditions, with pH adjusted to 4. The sample mass was approximately 1 kg, with a solids content of 0.3% (kg L^{-1}) and a froth bed height of 0.06 m. In the roughing stage, the air pressure was 8 L min^{-1} , and the collector (MAXGOLD) dosage was 45 g t^{-1} . Finally, in the scavenging stage, the air pressure was 10 L min^{-1} , and the collector (MAXGOLD) dosage was 22.5 g t^{-1} .

The As removal from the pulp was a result of the selective transfer of sulfides from the pulp to the froth by a particle-bubble attachment (Mowla, Karimi, & Ostadnezhad, 2008). It is assumed that a mass disappearance in respect to the floatable particles in the pulp takes place. The rate of disappearance of particles mass ($-dW/dt$) should be proportional to the mass of those particles in the cell (W). The batch flotation model is often controlled as a first-order process, with the kinetic constant given by Equation (5) (Wills & Finch, 2016):

$$(-dW/dt) = K_f W \quad (5)$$

where K_f (s^{-1}) is the flotation kinetic constant; t (s) is the pulp residence time and W (Kg) particle mass in the cell. Even low flotability particles, such as tungsten, can collide and attach as a bubble and be dragged into the pulp. Thus, the initial mass of a mineral species (W_0) will be greater than the final mass of the particles in the batch.

The flotation kinetic constant will be optimized by minimizing the squared deviations between the experimental and the simulated model values of the metal mass present in the pulp. Moreover, the recovery of any mineral species in the froth is given by Equation (6) (Wills & Finch, 2016):

$$R = 1 - \exp(-K_f t) \quad (6)$$

7. Results and discussions

7.1. Leaching model

In the evaluation of the kinetics of leaching, the results obtained (experimental and model simulation) are given in Fig. 4, where the mass of zinc leached is plotted against time. Moreover, the Zn recovery from the rich liquor is plotted in Fig. 5.

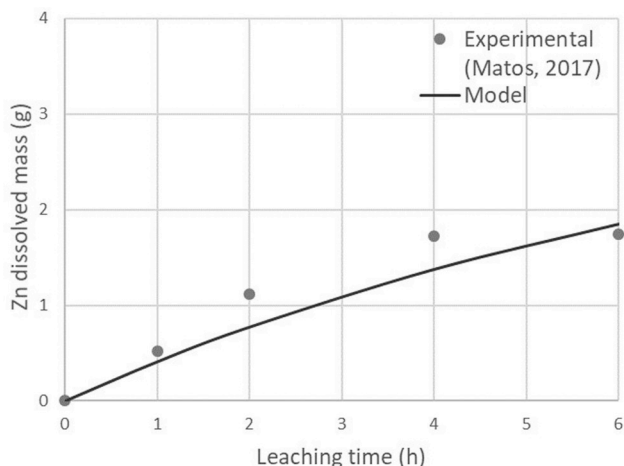


Fig. 4. Zn mass leached over time.

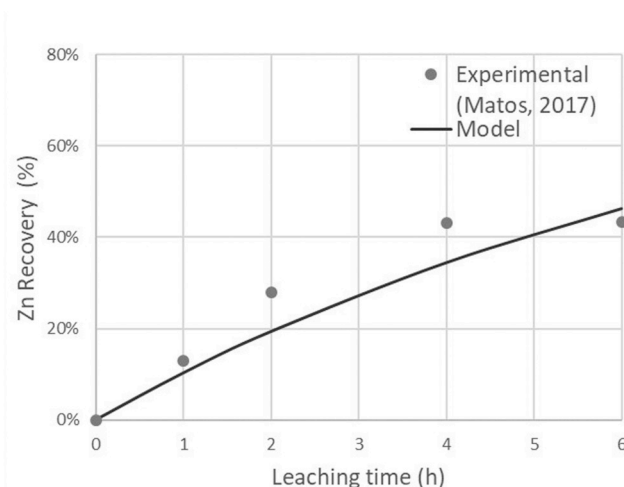


Fig. 5. Zn recovery over time.

The values found for zinc dissolved mass were very close to each other, with the average being 1.79 g in the liquor. The modeling results give $K_L = 0.091 \text{ g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, which permits model recovery of around 46%. However, the experimental recovery was 43.4% (Matos, 2017). The small difference between these values can be explained by experimental errors.

7.2. Flotation model

In this study the tungsten flotation performance for the lowest values of K_f was evaluated. To obtain recovery with the smallest possible tungsten mass within the froth. The results obtained (experimental tests and kinetic model) are represented in Fig. 6, (1-R) vs. flotation time (min).

The disappearance plot means that the tungsten mass that is carried to the froth decreases over time. The difference between the model and the experimental results is small; both had a recovery of around 70%. Besides, the modeling resulted in $K_f = 0.0327 \text{ min}^{-1}$, regarding to the small fraction of floated tungsten.

The mark “Pulp” refers to experimental results obtained at the end of the flotation stage. At that time, the tungsten grade in the pre-concentrate was around 5490 ppm based on the initial metal content (3708 ppm) and the recovery was 64.54%. According was outlined in the qualitative flowsheet reprocessing (Fig. 2), this pre-concentrate will be leached to recover tungsten in future work.

It is fundamental to recognize As recovery since its elimination

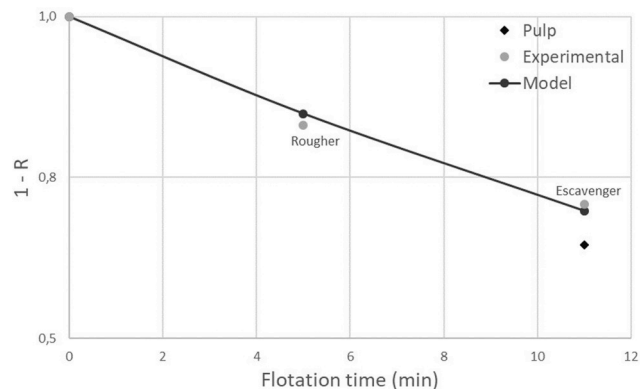


Fig. 6. Disappearance plot of tungsten in the pulp.

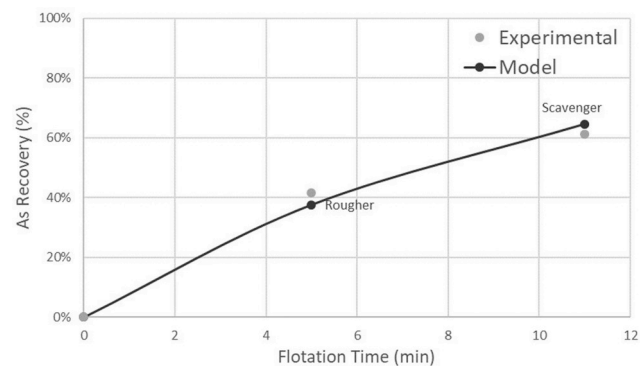


Fig. 7. As recovery over time.

guarantees the purity of the pre-concentrate. Although, this process will produce tailings with a higher As content, which should be appropriately stored by technologies that maintain the safety of the neo-tailings deposit. The As recovery is plotted in Fig. 7.

The As modeling gives a recovery of around 64.54%, in comparison to experimental data which was 61.21%. It is noticeable that the model adjustment leads to higher metal recovery at the scavenging stage, although it is very close to the experimental data. Finally, the modeling results enable $K_f = 0.0942 \text{ min}^{-1}$, considering the total As floated.

8. Conclusions

This paper is a preliminary proposal for the optimization of multi-objective criteria to evaluate the feasibility of the tailing reprocessing from Cabeço do Pião dam.

The outcome achieved, with the first model formulation, confirm that it is necessary to evaluate all the prevailing parameters at each stage of the reprocessing to find the optimal kinetic constant.

The general problem formulation, considering a mathematical, technological and economic approach, requires that all reprocessing be optimized, this is one of the elaborate challenges faced by the proposed management tool. Additionally, any techniques could be discussed to follow the best solution to this project.

Ethical statement

Authors state that the research was conducted according to ethical standards.

Funding body

This work of the project REMiNE was funded with national public funds from FCT under the programme for International Cooperation

ERA-NET, supported by ERA-MIN (2011–2015), reference ERA-MIN/0007/2015, funded under the EU 7th Framework Programme FP7-NMP.

Conflict of interest

Authors state that there is not any conflict of interest.

Acknowledgments

The first author is grateful for the support from the National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq)/Brazil, (process nº 201144/2015-8).

References

- Ávila, P. F., da Silva, E. F., Salgueiro, A. R., & Farinha, J. A. (2008). Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the Panasqueira mine (Portugal): Implications for the surrounding environment. *Mine Water and the Environment*, 27(4), 210–224. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0046-4>.
- Candeias, C., da Silva, E. F., Ávila, P. F., Coelho, P., & Teixeira, J. P. (2014). Mining activities in Panasqueira area: Impact and threats in ecosystems and human health in rural communities. *Comunicacoes Geologicas*, 101(Especial II), 973–976. Retrieved 13 February 2018 from: <http://hdl.handle.net/10400.9/2700>.
- Candeias, C., Melo, R., Ávila, P. F., da Silva, E. F., Salgueiro, A. R., & Teixeira, J. P. (2013). Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S. Francisco de Assis - Panasqueira mine (Portugal). *Applied Geochemistry*, 44, 12–26. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.009>.
- Dubiński, J. (2013). Sustainable development of mining mineral resources. *Journal of Sustainable Mining*, 12(1), 1–6. <https://doi.org/10.7424/jsm130102>.
- Dutrizac, E., & Macdonald, C. (1978). The dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions. *Metallurgical Transactions B*, 9B(4), 543–551. <https://doi.org/10.1007/BF03257202>.
- EIT (2017). *European Institute of Innovation & Technology – Raw materials. ReMining and Process Residues*. Retrieved 25 February 2017 from: <https://eitrawmaterials.eu/events/remining-and-process-residues/>.
- EU (2017). *European Union. Critical Raw Materials List. Bruxelas*. Retrieved 9 January 2018 from: <http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/ALL/?uri=COM:2017:0490:FIN>.
- Fiúza, A. M. A. (2003). *Hidromineralurgia [Hydromineralurgia]. Textbook of the master's degree in Mining Engineering and geo-environment*. Porto: Faculty of Engineering of the University of Porto.
- Google Earth (2018). Cabeço do Pião. Retrieved 5 February 2018 from: <https://www.google.pt/maps/place/Cabeço+do+Pião/@40.1333325,-7.7254215,3555m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0xd3d340a784478d7:0x972e405814402e4a!8m2!3d40.1333333!4d-7.7166667>.
- IGM (2010). Instituto Geológico Mineiro [Geological and Mining Institute], Portugal. Retrieved 3 April 2018 from: https://bgnaescola.files.wordpress.com/2010/02/carta_geologica_portugal.pdf.
- Kagambega, N., Sawadogo, S., Bamba, O., Zombre, P., & Galvez, R. (2014). Acid mine drainage and heavy metals contamination of surface water and soil in southwest Burkina Faso – west Africa. *International Journal of Multidisciplinary Academic Research*, 2(3), 9–19.
- Lèbre, É., Corder, G. D., & Golev, A. (2017). Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource. *Minerals Engineering*, 107, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.12.004>.
- Liu, Y., & Huang, L. (2017). Magnetite recovery from copper tailings increases arsenic distribution in solution phase and uptake in native grass. *Journal of Environmental Management*, 186, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.025>.
- Matos, K. N. (2017). *Estudo da Lixiviação do Zinco como método de recuperação do material da barragem do Cabeço do Pião [Study of Zinc Leaching as a method of recovering material from the Cabeço do Pião dam]*. (Master's Thesis) Portugal: University of Porto, Faculty of Engineering. Retrieved 30 November 2017 from: <http://hdl.handle.net/10216/107415>.
- Mowla, D., Karimi, G., & Ostadnezhad, K. (2008). Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 419–423. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.08.023>.
- Salgueiro, A. R., Ávila, P. H., Melo, R., & da Silva, E. F. (2013). Temporal assessment of spatial distribution in soils in the vicinity of Panasqueira mining area (Portugal), 3810. Retrieved 13 March 2018 from: <http://hdl.handle.net/10400.9/2194>.
- Vila, M. C. (1995). *Lixiviação por percolação. Um modelo de parâmetros distribuídos [Leaching by percolation: A distributed parameter model]*. (Master's Thesis) Portugal: University of Porto, Faculty of Engineering. Retrieved 3 April 2018 from: <http://hdl.handle.net/10216/12095>.
- Wheeler, A. (2016). *Technical report on the mineral resources and reserves of the Panasqueira mine, Portugal*. Retrieved 9 October from: http://www.almonty.com/_resources/Panasqueira_43-101_Tech_Rep_Dec16_SEDAR.PDF.
- Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016). *Wills' mineral processing technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery* (8th ed.). Amsterdam: Elsevier <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097053-0.00018-2>.
- Yin, Z., Sun, W., Hu, Y., Zhang, C., Guan, Q., & Wu, K. (2018). Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1039–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.020>.

9.5 A SUSTAINABLE TAILINGS REPROCESSING PROJECT: A CASE OF STUDY IN PORTUGAL

A SUSTAINABLE TAILINGS REPROCESSING PROJECT: A CASE OF STUDY IN PORTUGAL

Janine Figueiredo^{1,2}

Maria Cristina Vila^{1,2}

António Fiúza^{1,2}

¹CERENA-Polo FEUP - Centre for Natural Resources and the Environment, **Portugal**
FEUP - Faculty of Engineering, University of Porto, **Portugal**

ABSTRACT

Tailings embankments are part of the legacy left by the intensive mining industry. These vast impoundment storages are associated with some adverse environmental and social impacts creating insecurity to the stakeholders. Mining tailings may also be a source of minerals with high grades. Reprocessing techniques may be used as an alternative solution to recover some metals and to rehabilitate these sites.

A sustainable reprocessing project commits to integrated management of threefold dimension objective: economic goals, environmental constraints, and social development. This work provides the metrics corresponding to the valuation of the reprocessing project feasibility of an old tailings dam located in Portugal, named Cabeço do Pião. Using a conceptual framework, the sustainability project was analyzed, and the fundamental elements (i.e., metal recovery, commodities prices, demographic indices, life cycle assessment) were allocated to achieve the threefold challenge. The definition of the used metrics, evidences significance in a decision-supported model for effective management of the project. The results of this study could contribute to ensuring the environmental security, promoting the welfare of the hosting communities and thus assisting the local economic development.

Keywords: Sustainable management; tailings reprocessing; mining project; decision-support models

INTRODUCTION

In historical times, mining of minerals had generated millions of tons of wastes rock and mining tailings, which were released into the environment through structures as dump, embankments, piles, dam, and other variations. These materials are an unwanted by-product of mining were suffered successive mineral processing operations, namely crushing, milling, screening, gravimetric separation and flotation [1]. Tailings are defined as the product of processing, metallurgical or hydrometallurgical stages to recovery minerals.

Mining tailings have particular characteristics which depends on the processing technology and original ore deposit. Alike the material has been submitted to the comminution process; the minerals remain in the tailings might be highly reactive in consequence of the fine size of the particles and metals content. These represents a favorable scenario for the generation of acid mine drainage (AMD), one of the many impacts on the surround mine area. In these terms, tailings dam represents a long-term engineering and environmental challenge [2].

A tailings dam project should be included in the mine feasibility study, also the monitoring plan of the structure, which is essential during all mine life cycle and post-mining. The structure control might be cover investigations on dam performance, the impoundment stability and environmental impacts [1].

The reprocessing of tailings has been an option used for remediation and rehabilitation of affected mine sites. Additionally, the economic interests in metals recovering are justified by its price increasing and risk of critical supply. The potential recovery of metals can be a benefit for land and local communities redevelopment.

The idea of sustainable development was discussed for the first time in 1972, at the United Nations Conference on the Human Environment in Stockholm. One of the principles defined in this meeting was “the non-renewable resources of the earth must be employed in such a way as to guard against the danger of their future exhaustion and to ensure that benefits from such employment are shared by all mankind” [3]. Through all these years, the debate and goals to achieve sustainable development in all spheres of society constitute a challenge to be engaged.

After the Stockholm declaration, at the **Rio92** some of the guidelines were established to governments, companies, nongovernmental organizations and all sectors of society cooperating with the environmental issues. The Chapter 20 of Agenda 21 focus on specific hazardous waste, established the commitment of effective control of the generation, storage, treatment, recycling and reuse, transport, recovery and disposal of hazardous waste. Moreover, its guarantee the prevention of hazardous waste generation and contaminated sites rehabilitation.

According to the principle mentioned above, the management of non-renewable raw materials aims an integration of threefold challenge: economic, environmental, and social to develop a sustainable remining activity.

This paper aims to provide metrics corresponding to the valuation of the tailings reprocessing feasibility, to ensure sustainable development of project implementation in an old tailings dam located in Portugal. Since there is a particular difficulty in quantifying specific parameters, some practical examples found in the literature are evaluated regarding the application to the case study.

CASE STUDY

The reprocessing of tailings from Cabeço do Pião is inserted in ERA-MIN European project, which involves researchers from Portugal, Sweden an Romania, seeking to for solutions to this type of dam. Taking into account several criteria (economic, environmental, and social). The Portugal mine site (Cabeço do Pião) is an old tailings dam from the original processing plant of the Panasqueira Mine Complex, located in

Castelo Branco district. It has been representing a liability for the environment, population, and government. After its closure, the dam responsibility was transferred from the mine company to local government.

The project's initiative toward reprocessing the material deposited in the dam, instructed by the high grades of tungsten and zinc. The current interest on these metals permits treating the tailings as a secondary ore, instead of waste.

In these terms, the design of the reprocessing of Cabeço do Pião's tailings is a real sustainable challenge that comprises technical, economic, environmental and social goals. As stated by [4] to accomplish a sustainable mining, the technical activities should ensure economic capital gain through the metals sale; in behalf of the environmental, the guarantee of the protection of watercourses, soils, and natural resources; finally, in realizing the social exigency, the project needs meaning care for the employee growth, a safe-workplace, and community development.

In the following sections, it presents the development of the structure of specific analysis for this case study. The main concepts related to the management of sustainable reprocessing were evaluated according to specific metrics, to support a robust decision making.

THE THREEFOLD CHALLENGE OF REPROCESSING

The concept of sustainable management of a mining operation is very well explained in [5], where could be advice for a sustainable remine management. This project deals with strategy, responsible exploitation of the tailings and feasibility decisions, and control operational efficiency, improved risk management (before, during and after), and the trust of the host community.

Sustainability frameworks could represent an integration between design, operation and mine closure of a mineral resource exploitation [5]. A conceptual framework to analyze specifically sustainability in a remining project has never been done or not found in the bibliography. Nevertheless, we have studied some examples of frameworks used in the management of the mining industry and waste, such as in [4], [5], [6], [7] and [8], for example in Figure 1, where a general framework applied in the mining industry is shown.



Figure 1. A conceptual framework for a sustainable mining project [8].

Considering all frameworks available in the literature, the *Global Reporting Initiative (GRI) - Mining and Metals Sector Supplement* [9] and the *Environmental Management System (EMS)* [5] were used in elaboration of the structure proposed in Figure 2 and scope sustainability indicators.

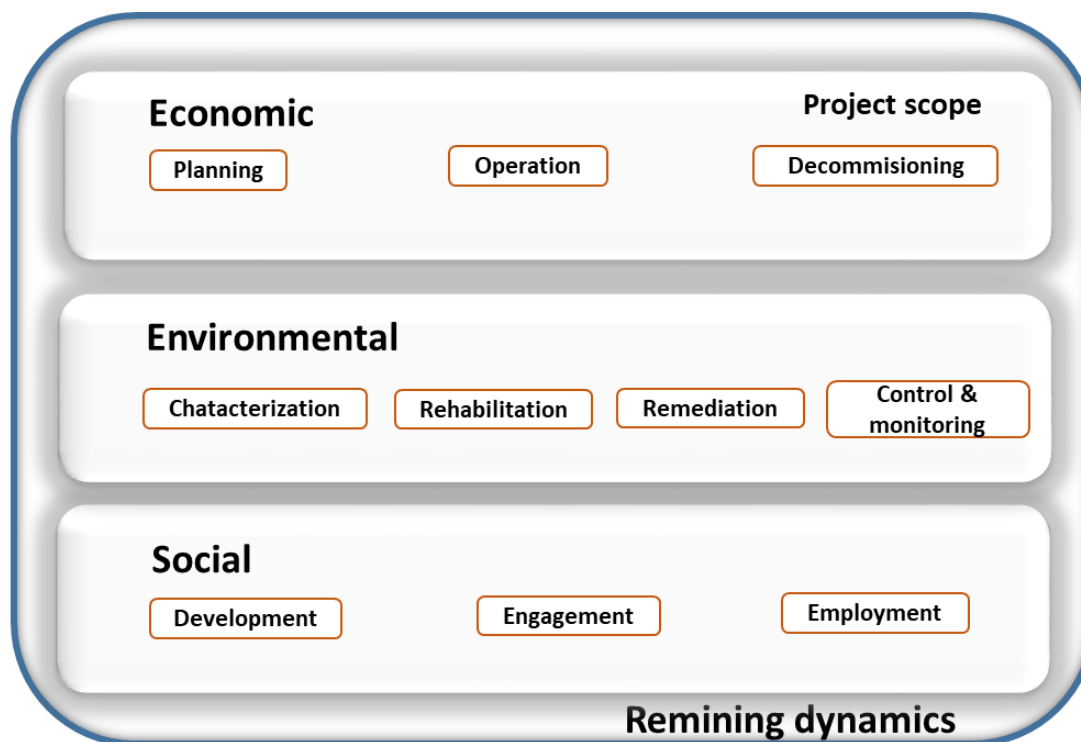


Figure 2. A conceptual framework of a sustainable remining project.

The triple bottom line proposed in this paper is an alternative to the general framework and adapted to the remining case. Its includes the stages of each component: economic, environmental and social, described below.

Economic Indicators

The economic evaluation of the remining project is a critical phase that precedes the implementation of the production cycle.

The **Planning** stage involves initially the evaluation of mineral resources (geostatistical study and hydrometallurgical tests), the definition of innovative technologies for the tailings reprocessing and an economic feasibility study. Considering an acceptable risk margin [10], the economic plan should take account the lifetime of remine and the total material volume that are both finite. It is also known that the capital payback from the metal sale must supply the invested capital, plus a remuneration appropriate to the business risks. However, in this case study, the environmental gain also could support the investment capital, due to the site rehabilitation be the responsibility of the municipality of Fundão.

From a broader perspective, the remaining **Operation** stage commits to lower cost instead of the traditional mining stages (exploitation, mine development, crush, mill, screen, gravimetric separation, flotation) had already done. In other words, remaining mineral is economically more attractive than mining original exploitation. In this work, the operation activities consisted in tailings exploitation, transport and reprocessing.

The **Decommissioning** after tailings reprocessing will have an old-dam area to rehabilitate and neo-tailings to dispose, these also impose costs.

In a mid-term, the economic dimension will determine if the costs (operation, and decommissioning) will be paid, hence the feasibility of project implementation. On Table 1 is shown the main indicators to evaluate economic the remaining activity.

Table 1. Criteria for assessing the sustainability economic of Cabeço do Pião Project.

Key indicators	Considerations
1. Net Sales Revenue	Included: number of employees, costs of each stage, tons of metal produced, total invested capital
2. Estimation of GDP contribution in Portugal	-----
3. Monetary flow	Included: total taxes paid, subsidies received from the municipality and donation to host community
4. Metal Recovery	Considered: operational efficiency, metals grades and prices, productivity, product quality and final consumers

Environmental Indicators

In the case of the environmental sustainability dimension, the indicators are more difficult to assess, as a result of the environmental liability on the local site. Cabeço do Pião dam is an open-air pile deposit, more than 90 years located near Zêrere River. The total amount of material deposited is around 731 034m³, which constituted a height of approximately 90 m. Over these years, the material content and the structure of the dam have been representing potential risks.

Various facts may encourage the reprocessing related to reducing the environmental impacts. Initially, a **Characterization** including a particle size distribution, chemical analysis and prediction of acid generation, should be considered to the old-tailings and neo-tailings. The knowledge of materials handled is extremely important in environmental management to elaborate the **Rehabilitation** and **Remediation** plan.

Cabeço do Pião dam has been occupying a large area and affecting the environmental compartments equilibrium. The rehabilitation plan covers the recovery of the landscape, decontamination of water sources and soils, and so forth. In consequence of neo-tailings production, the water, energy and other materials discharge require a remediation plan.

The material properties knowledge, as mentioned before is important on the evaluation of **Control and Monitoring** in the neo-tailings disposal. The local facilities to new-dam

provides a guarantee of mitigation of the environmental and social impacts, addressed to the main and ultimate objective of re-mining tailings from Cabeço do Pião.

Table 2 shows the main environmental indicators to evaluate considering the re-mining activity.

Table 2. Criteria for assessing the sustainability environmental of Cabeço do Pião Project.

Key indicators	Considerations
1. Materials consumption	Included: water, energy, diesel oil, solvents
2. Discharge to river	Included: water discharge from the plant, tailings dam, and treated water
3. Emissions to air	Included: mineral particles, and greenhouse gases
4. Hazardous waste	Included: a total of tailings, oils, solvents, and other chemical
5. Total materials re-used, reprocessed and disposed	Considered: the metal concentrate, waste, water and the disposal of neo-tailings
6. Local site	Mapping the affected ecosystems and previously liabilities, the total amount of land disturbed, and to rehabilitate
7. Neo-Tailings	Quantify, qualify, reduce the neo-tailings, and risk assessment of the new deposit

Social Indicators

The social or human evaluation might be a challenge to re-mining planning, thoroughly the historical relationship between the local community with the Panasqueira Mine company perceived permanence of a degraded landscape. On the social **Development** of a mine sector is embodied the social license, this comprises an agreement between local communities and companies to achieve some benefits in the reprocessing of tailings. Which means, in this case, an improvement of the life quality of residents, the potable watercourses, and decontaminated soils.

On the **Engagement** stage of social management, the re-mining of a material considered could cause insecurity over the residents. The social responsibility conducts to guarantee that the project has no risks to the environment and communities.

It is also important to say that the relationship of the social development and engagement to the re-mining have a short lifetime. The social planning has to pay attention to the economic dependence of activities developed from the project.

Related to the **Employment** phase, the re-mining project should ensure jobs creation and a safety and health workplace to employees. The workers must be aware of a process monitoring and control culture to maintain the workplace quality and the operation efficiency.

The social management of mining activity is a critical long-term condition to make feasible the reprocessing project. Including the management of impacts during the business lifetime. Table 3 shows the social indicators appropriated to evaluate the re-mining case.

Table 3. Criteria for assessing the sustainability social of Cabeço do Pião Project.

Key indicators	Considerations
1. Employment	Total of employees, benefits, training, policy, and information
2. Workplace	The practice of managing health and safety
3. Human rights	Policies, practices and work insurance
3. Community	Total population affected, policies to manage impacts (before, during, after), acceptance of the new landscape
4. Community development	Economic and social development, minimize the dependence on the industry
5. Closure plan	Included: social, environmental, economic aspects.

CONCLUSIONS

The sustainable development of remining tailings is a challenge and involves criteria to be examined on an initial of the feasibility study. The fundamental purpose of this paper has been to identify indicators (economic, social and environmental) to construct a conceptual framework with the objective of maximizing the metal recovery, minimizing the waste hazardous, and develop the local communities. The proposed initially framework is coherent in the project assessment and ensures its sustainability of the entire life including the mine closure.

The tailings reprocessing idea needs to be widespread beyond rich countries since some undeveloped countries have mining potential and have not sustainable traditional mining. However, it is clear that even for more advanced countries, the project involves a series of multidisciplinary activities to be carried out in the remining stages.

Must be taken into consideration that the successful implementation of the tool is uncertainty because of the changing of metal commodities. In the meantime, the project aims to recovery tungsten from tailings; this metal is one at the critical raw materials listed [11] even increase the metal price, then the decision makers could evaluate the project positively.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is a research for the project REMinE that was funded with national public funds from Fundação para a Ciência e a Tecnologia FCT (Portugal) under the programme for International Cooperation ERA-NET, supported by ERA-MIN (2011-2015), funded under the EU 7th Framework Programme FP7-NMP having also for partners the Technical University of Luleå (Sweden) and the National Institute for Metals and Radioactive Resources (INCDMRR), Romania.

The first author is grateful for the financial support from National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq)/Brazil (process nº 201144 / 2015-8).

REFERENCES

- [1] Lottermoser B., Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts, Springer Berlin Heidelberg New York (2th ed.), 2007.
- [2] Falagán C., Grail B.M., Johnson D.B., New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings, Minerals Engineering, vol. 106, pp 71-78, 2017.
- [3] United Nations, The Stockholm Declaration, 1972, <http://www.worldservice.org/stockholm.html>, accessed 05 May 2018.
- [4] Dubiński J., Sustainable Development of Mining Mineral Resources, Journal of Sustainable Mining, vol. 12/issue 1, pp 1-6, 2013.
- [5] McLellan B.C., Corder G.D., Giurco D., Green S., Incorporating sustainable development in the design of mineral processing operations – Review and analysis of current approaches, Journal of Cleaner Production, vol. 17, pp 1414-1425, 2009.
- [6] Botin J.A., Sustainable Management of Mining Operations, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), 2009.
- [7] Lèbre E., Corder G.D., Golev A., Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource, Minerals Engineering, vol. 107, pp 39-42, 2017.
- [8] Pimentel B.S., Gonzalez E.S., Barbosa G.N.O, Decision-support models for sustainable mining networks: fundamentals and challenges, Journal of Cleaner Production, vol. 112, pp 2148-2157, 2016.
- [9] GRI Mining and Metals Sector Supplement, vol. 1, Netherlands, 2005.
- [10] Ferreira G.E., Andrade J.G., Elaboração e Avaliação Econômica de Projetos de Mineração, in Tratamento de Minérios (5th ed.), chap 20, pp 899-931, Brazil, 2010.
- [11] Europe Commission, Critical Raw Materials List, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=COM:2017:0490:FIN>, Belgium, accessed 09 January 2018.

9.6 DESIGN OPTIMIZATION OF A TAILINGS REPROCESSING: TUNGSTEN AND ZINC RECOVERY

DESIGN OPTIMIZATION OF A TAILINGS REPROCESSING: TUNGSTEN AND ZINC RECOVERY

Janine Figueiredo^{1,2}

Maria Cristina Vila^{1,2}

Diogo Martins²

Aurora Futuro^{1,2}

António Fiúza^{1,2}

¹CERENA-Polo FEUP - Centre for Natural Resources and the Environment, **Portugal**

²FEUP - Faculty of Engineering, University of Porto, **Portugal**

ABSTRACT

The reprocessing of tailings is gaining importance both for economic and environmental reasons. In the case of abandoned mining waste disposals, the reprocessing of tailings constitutes an option that can be considered to fit the paradigms of the actual mineral industry challenges: circular economy and sustainability. The present study focuses on the tailings of an old embankment (Cabeço do Pião) of the tungsten Panasqueira mine, in central Portugal. Although Panasqueira mine is still in operation today, it had its production peak during the period of World War II, when tungsten was in great demand. This fact contributed to the disposal of residues with high levels of tungsten for today standards, but also of base metals such as copper and zinc; rare metals, that at the time had no economic value, are also occurring. A project for reprocessing the tailings poses several different objectives and criteria that general are conflicting. This work aims to develop an integrated decision tool to assess and manage the technological, economic, environmental and social criteria that drive the design of Cabeço do Pião tailings reprocessing. Stochastic optimization methods, namely genetic algorithms are used as they allow simultaneous parametric and structural multi-objective optimization. The technical aspect of tailings reprocessing will be covered by multi-objective parametric optimization (W and Zn grades and recoveries) based on mathematical models and processing laboratory results for flotation and leaching. Then, economic, environmental and social constraints will be added to the different technical configurations included in the multi-objective (net smelter return or net operating profit) structural optimization process.

Keywords: multi-objective optimization; genetic algorithms, tailings reprocessing; tungsten and zinc

INTRODUCTION

Optimization problems with objectives multiples often represent real scenarios that associate more than one objective function to be achieved. Which are conflicting with the independent settlement of each other. The general solving is to find a mathematical model that expresses the various criteria in only one objective. The construction of the optimal, or efficient, solution relates the search for a set of decision variables that satisfy the

objective functions. However, an efficient solution should not overlap with any other, simplicity is the well-known Pareto criterion, explained above.

Multicriteria analysis has been using as a method that assists decision-makers in the assessing performance of solutions against the quantitative and qualitative objective. In this context, a realistic problem is a design of mineral processing circuits, which the multi-criteria optimization problem is solved through two components: parametric optimization and structural optimization.

The structural optimization consists of setting all structure of the equipment configuration that optimizes a given objective function, and that expresses one or more technical-economic criteria. On the other hand, the parametric optimization is expressed by determining a set of values of the design variables, corresponding to design parameters and regulation of the overall project [1].

A multi-objective optimization problem can be solved by the decision maker's utility function U . Then, the problem formulation should follow a protocol [2]:

$$\begin{aligned} & \max \{U(c_1, c_2, \dots, c_k)\} & (1) \\ & \text{subject to } f_i(\mathbf{x}) = c_i \quad 1 \leq i \leq k \\ & \mathbf{x} \in S \end{aligned}$$

where S is the feasible region of design variables space, and the z_i the design criteria (or objective). However, the complexity is that unknown of the decision maker's utility function, U , alternatively is used only implicit information among the objectives $\max \{f_i(\mathbf{x}) = c_i\}$. The two classic methods of optimization often used are the **weighted sum** and **goal setting**, in this work the first one method will be adopted.

In the weighted sum approach, the U is represented as a positively weighted convex combination of the design criteria, as presented in [2], $U = \sum_i a_i c_i$, where a_i is the relative weight (between 0 and 1) of the design criterion z_i .

In the Pareto optimal boundary, a point $\mathbf{x}^* \in S$ if and only if there is no $\mathbf{x} \in S$ such that $z_i(\mathbf{x}) \geq c_i(\mathbf{x}^*)$ for all $i: i = 1, 2, \dots, k$, with at least one strict inequality [2].

PROBLEM IDENTIFICATION

Over the last few decades, many technologies for the recovery metal from mining tailings have been developed; these include, but are not limited to, the following representative hydrometallurgical technologies: leaching, bioleaching, flotation. Dynamic leaching in reactors is a simple and effective method for the extraction of Zn and W through its selectivity between solid-liquid interface. Froth flotation is most classical processing method to extract metals from the ore of fine particle size.

The performance of these operations makes impacts on the overall reprocessing plant. The knowledge of the chemistry and physics of leaching and flotation can contribute to improving the operating facilities of a reprocessing project. The modeling and simulation of any processing operations is a fundamental piece of the development of the multi-objective model [3].

In the case of a dynamic leaching stage, the modeling should focus on the study of the kinetics of reactions applied to a model reactor, moreover the experimental leach results. The determination and fit of the control parameters is essential to achieve the efficiency of the hydrometallurgical plant and so long the objective functions.

Dynamic leaching in a reactor is a heterogeneous process in which the concentration variation of any species relative over the residence time could be determined empirically. The construction of a model, based on the experiences, taking account the metal content in the solid residues, might be calculated although the kinetic empirical leaching model, in Equation 2:

$$Z = (\tau * Z_0 * \exp((k_L - \tau) * t) + k_L * Z_0 * \exp(-\tau * t)) / (\exp(k_L * t) * (\tau + k_L)) \quad (2)$$

where Z (g kg^{-1}) is the metal concentration in the solid residue; Z_0 (g kg^{-1}) is the metal concentration in the feed sample; k_L ($\text{g kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is the kinetic leaching reaction constant, and τ (s^{-1}) is the time constant. Thus it is possible to calculate the metal dissolved mass into the liquor, also to determine the metal recovery. The leaching kinetic constant k_L is then obtained through optimization by minimizing the squared deviations between the experimental and simulated values of the metal content.

In a leaching process, two conflicting design criteria have been used to assess the process performance: the recovery of metal extracted and the efficiency of the metal recovered. These design criteria are functions of some design variables: the mean residence time, the total solids content, the reactor capacity, the agitation speed, the operation temperature, pH [4]. The mass recovery of any species is given by Equation 3:

$$R_j = \frac{\text{Mass of the } j\text{specie in the liquor}}{\text{Mass of the } j\text{specie in the feed}} \quad (3)$$

with $j = 1, 2, \dots, n_{\text{species}}$.

Considering the flotation operations, the kinetic models that consider the first order, the reaction between bubbles and particles have received the most attention. These models can be readily adopted into the industrial scale and simulating the control parameters.

Assuming of the mass flow rate of a species in the batch flotation is proportional to the disappearance rate of the species mass ($W_0 > W$) [5].

$$W = W_0 \exp(-k_f * t) \quad (4)$$

where W (Kg) is the species mass in the batch, W_0 (Kg) initial mass of a species, k_f (s^{-1}) is the flotation kinetic constant and t (s) is the pulp residence time. Thus it is possible to calculate the metal recovery over the froth. The flotation kinetic constant, k_f , is also possible then obtain through optimization by minimizing the squared deviations between the experimental and simulated values of the metal content.

In a reverse flotation process, the settling of the design criteria has been considered two objective functions: the recovery of any species in the froth and the separation efficiency. This complex concentration stage involves some design variables; some author sare in disagreement about which variables should be put in control. Will's [5] allows to the

particles concentration and air bubbles, frequency of collisions, efficiency of the fixation of particles after the collision and stability of fixation; others consider the air flow, size of mineral particles and air bubbles, density and pulp level, reagent type and concentration and flotation batch design [6].

The separation efficiency function represents the selectivity of specie through be floated, and defined by the difference of the cumulative recoveries between the species in the system [7]. The mass recovery of any species on the froth is given by Equation 5:

$$R = R_{\infty} - R_{\infty} \exp(-k_f * t) \quad (5)$$

where R_{∞} is the recovery achieved by an infinite time

In the formulation of the reprocessing project, engineers have a mission to achieve a greater metal recovery in behave of the economic requirements. As well, the metal extraction efficiency (SE_j) obtained is crucial in reaching a quality product. These two objective functions are an antagonist, and therefore, one cannot be maximized without no detriment of another. Following the multiobjective optimization protocol discussed above and knowing R_j and SE_j this problem might be solved doing:

$$\begin{aligned} U_i(t) &= \alpha_i R_j(t) + (1 - \alpha_i) SE_j(t) \\ &\max \{U_j(R_j, SE_j)\} \\ &\text{with } \sum_j^k \alpha_j = 1 \end{aligned} \quad (6)$$

Different weights will be assigned to the R_j and SE_j objectives, to ensure different scenarios for the decision-makers'.

CASE STUDY

The extensive exploitation and consumption of mineral commodities over the decades has resulted in the risk of scarcity. The search for sustainable mining is inserted in a sequence of new economic, environmental and commercial policies to use minerals resources and limit the generation of mine wastes. The development of innovative technologies enables the reuse of mineral and energy resources represents the current achievement of a circular economy to keep raw materials as long as possible in the market. Given the continuing strategic importance of these materials in the manufacturing industry, some provisions have been adopted by European Union to ensure the safety, sustainability and affordable supply of critical raw minerals, such as tungsten.

The reprocessing of mining tailings is an option to consider to recovery some metals in the scope of a circular economy. The design of tailings reprocessing can be specified as a multicriteria optimization problem. This problem involves simultaneous minimization (or maximization) of a set of objectives satisfying a set of constraints. The model formulation is based, first, on a set of criteria outlined by the design of the reprocessing plant.

Since the end of XIX century, Portugal has been occupying an important position in the ranking of tungsten production. A historical abandoned mine site is the Cabeço do Pião dam, located in Castelo Branco district. The embankment is composed of tailings from the tungsten processing plant ("Rio"), of the Panasqueira Mine Complex. The mining

tailings present in their composition different minerals, neoformations, valuable metals and heavy metals. The large volume of the pile and the apparent risks of geotechnical and geochemical unstabilities represent some of the problems that have been impacted the life of the local population and the environment.

The reprocessing of these tailings will involve the recovery of zinc and tungsten, through hydrometallurgical methods previously executed in the laboratory scale. For zinc recovery, the dynamic leaching is proposed; and for tungsten, two processes are proposed: first the reverse flotation to eliminate arsenic and then a reactor leaching to extract the valuable metal.

METHODOLOGY

In a mineral processing system, the metal recovery is never a one-component extraction operation. The tailings from Cabeço do Pião has a composition mainly in sulfides, such as pyrite (FeS_2), arsenopyrite (FeAsS), chalcopyrite (CuFeS_2), wolframite ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) and cassiterite (SnO_2) [8]. Besides this composition, the interest is based partly on the desire to separate metal from a gangue, in this case, tungsten and zinc.

The experimental leaching was performed in an acid medium (H_2SO_4 and $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$) with concentrations 0.5 M, with a sample mass of 0.1667 Kg. The reactor used had an average agitation speed of around 225 rpm, and mean temperature was 80°C . The total solution volume was 0.25 L and the solid concentration 0.4% (Kg L^{-1}) [9].

Under these conditions, the zinc recovery in the liquor was 66.28%, after 7 hours of extraction. The total gangue remains in solids was 0.063 Kg, making up 62.19% for the associated gangue minerals recovery. Using the mass dissolved values over the leaching time, the utility function U can be estimated. Which is according the maximize of metal recovery (R_j) and the separation efficiency (SE_j). These two objective functions were weighted by the power coefficient, α , and $1-\alpha$, respectively, with $0 \leq \alpha \leq 1$.

The behavior of the utility function over the leaching time is represented in Figure 1, as the α appropriate values. The dependence on time is strongly influenced by the weight values given for each objective function, except on the first leach hour.

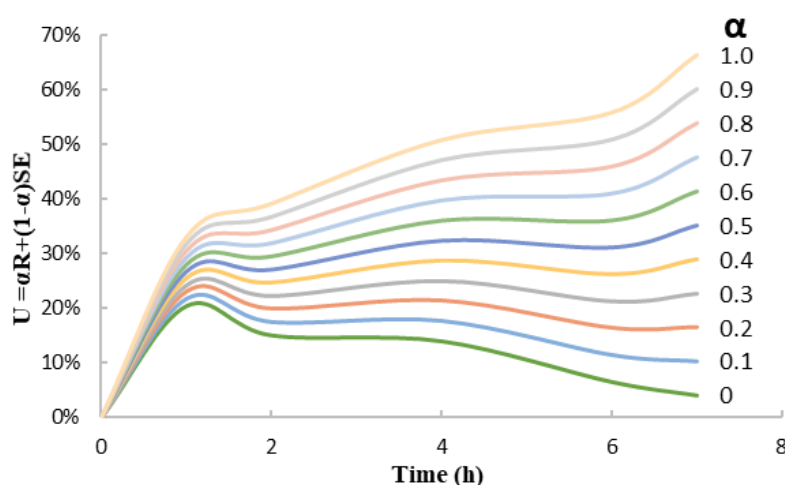


Figure 1. The behavior of the global objective function, dependent on zinc recovery (R) and separation efficiency (SE).

The difference achieved between the global function curves is to be expected since the two objective functions have a different performance [4]. However, for a value of $\alpha = 0.2$, U is independent of this factor (after a 6th hour). Finally, for $\alpha = 0.1$ and 0, there is an decrease of U , then is a unfeasible zinc recovery (R).

In the same way, Figure 2 shows a curve with the maximum values of the global function for different factors weight. The conflicting objectives R and SE suggest the difficult set the favorable values of zinc recovery without low-efficiency separation.

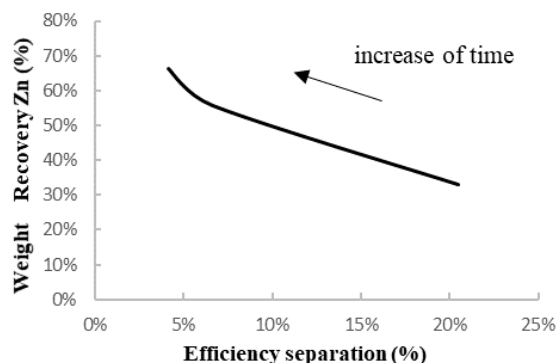


Figure 2. Maximum values of the overall objective function.

To the experimental flotation the conditions applied to two reverse flotation stage: roughing and scavenging, was a pH adjusted to 4, after the added 45 g t^{-1} and 22.5 g t^{-1} of the collector in each stage. The total sample had a solids content in 0.3% and a froth bed height of 0.06 m. In the first stage of the process, the air pressure was 8 L min^{-1} , and in the second stage, the air pressure was 10 L min^{-1} .

Under these conditions, the arsenic recovery in the froth was 61.21%, during 11 minutes of flotation. The total gangue remain in the pulp (considering the non-floated residues) make 32% of separation efficiency between the arsenic and the tungsten recoveries. Using the mass floated values over the flotation time, the utility function, the maximum recovery, and maximum separation efficiency also is founded, by the same weight coefficients.

The behavior of the global objective function over the flotation time is represented in Figure 3; in this case, the weight values have less influence in U over the time.

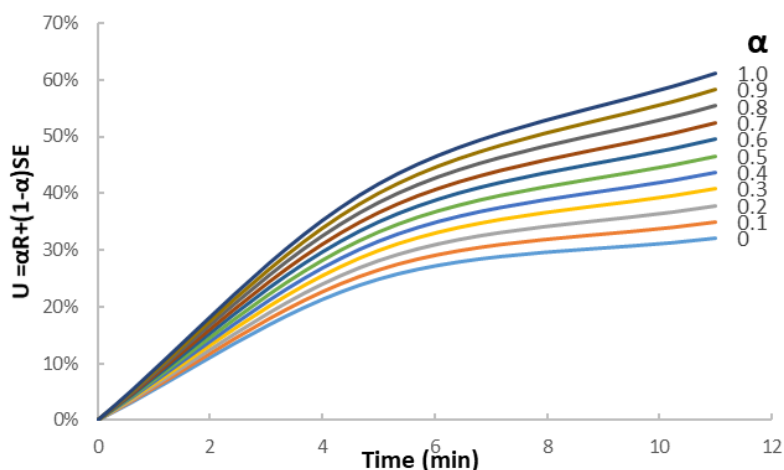


Figure 3. The behavior of the global objective function, dependent on arsenic recovery (R) and separation efficiency (SE).

The global function curves, shown in Figure 3, reveal a proportional performance of α values into the U function, after the 4 minutes of flotation. Which match with favorable arsenic recovery (R) for all defined weights. In Figure 4, it is noticed that opposition to the arsenic recovery and efficiency recovery. In this case, a linear combination of the two objective function confirms that the arsenic mass floated increased over time. And, allows for a less difference between the arsenic and the tungsten recoveries.

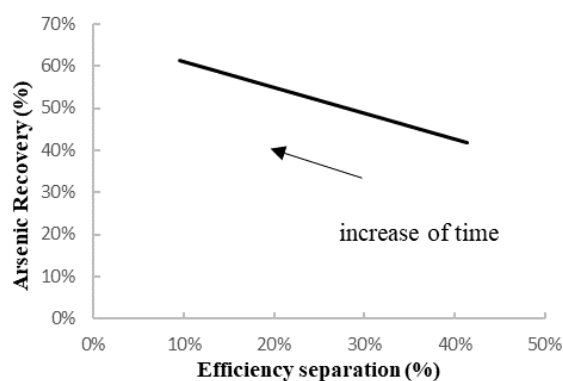


Figure 4. Maximum values of the overall objective function.

CONCLUSIONS

The objective of this work was to develop a multiobjective optimization that integrated the reprocessing of the tailings from Cabeço do Pião. To reach this proposal, the objective functions, metal recovery and efficiency separation, were chosen to satisfy some technical and economic constraints of a project like this one.

The recovery of zinc and arsenic, achieved in experimental scale were optimized into a global utility function. The most succeeded metal recovery and separation efficiency were qualitatively shown these two functions are in conflicting for both processes, as is to be expected the difficult to obtain a metal recovery maximized and a gangue recovery minimized.

In addition, an advantage of a multiobjective optimization is to allow translating the parametric optimization into the industrial scale process. In contrast, with the predict of the metal production from the tailings reprocessing, also, involve the chemical control of the sulfides and the neo-tailings stability as a part of concerns about raised capital costs.

It is clear that integrated and multidisciplinary approaches can contribute to the feasibility study of tailings reprocessing. It is a useful contribution to the decision-making process of the stakeholders engaged in assessing and controlling the risks of these dams or in choosing a more environmentally safe alternative.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is a research for the project REMinE that was funded with public national funds from Fundação para a Ciência e a Tecnologia FCT (Portugal) under the programme for International Cooperation ERA-NET, supported by ERA-MIN (2011-2015), funded under the EU 7th Framework Programme FP7-NMP having also for partners the Technical University of Luleå (Sweden) and the National Institute for Metals and Radioactive Resources (INCDMRR), Romania.

The first author is grateful for the financial support from National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq)/Brazil (process n° 201144 / 2015-8).

REFERENCES

- [1] Durão F.O., Modelagem e Simulação de Sistemas Mineralúrgicos, Ph.D. Thesis. Instituto Superior Técnico, Portugal, 1988.
- [2] Esteur R.E., Multiple Criteria Optimization: Theory, Computation, and Application, Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics-Applied, USA, 1985.
- [3] Crundwell F.K., Du Preez N., Lloyd J.M., Dynamics of particle-size distributions in continuous leaching reactors and autoclaves, *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp 44-50, 2013.
- [4] Pinto, G.A., Durão, F.O., Fiúza A.M.A., Guimarães M.M.B.L., Madureira C.M.N., Design optimisation study of solvent extraction: Chemical reaction, mass transfer and mixer-settler hydrodynamics, *Hydrometallurgy*, vol.72/issue 1-2, pp 131-147, 2004.
- [5] Wills B.J.F., Wills' Mineral Processing Technology. Elsevier (8th ed.), United Kingdom, 2016.
- [6] Hernáinz F., and Calero M., Froth flotation: kinetic models based on chemical analogy, *Chemical Engineering and Processing*, vol. 40/issue3, pp 269-275, 2001.
- [7] Vieceli N., Durão F.O., Guimarães C., Nogueira C.A., Pereira M.F.C., Margarido F., Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 3/issue7, pp 731-742, 2015.
- [8] Figueiredo J., Vila M.C., Fiúza A., Tailings: re-processing or safe storage? A proposal of optimization by multi-objective criteria, *Proceedings of 15th International Conference on Environmental Science and Technology*, Greece, 2017.
- [9] Matos K.N., Estudo da Lixiviação do Zinco como Método de Recuperação do material da Barragem de Cabeço do Pião, Master dissertation, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2017.

9.7 TAILINGS: RE-PROCESSING OR SAFE STORAGE? A PROPOSAL OF OPTIMIZATION BY MULTI-OBJECTIVE CRITERIA

Tailings: re-processing or safe storage? A proposal of optimization by multi-objective criteria

Figueiredo J.^{1*}, Vila M.C.¹ And Fiúza A.¹

¹ CERENA, Department of Mining Engineering, University of Porto, Porto, Portugal

*corresponding author:

e-mail: janinefigueiredo_minas@yahoo.com.br

Abstract - The disposal of mining waste and tailings is a controversial and frequent object of discussion that becomes especially radical when an accident occurs. Most of the ancient disposals have high contents in sulfides and heavy metals and the storage was designed without taking into consideration the dynamic changes in the chemical composition, as well as the alteration of the structural equilibrium due to the progressive erosion. This is the case of the Cabeço do Pião pile, constituted by tailings from a former processing plant that belonged to the Panasqueira Mine Complex in Central Portugal. Tungsten has been exploited in the area since the end of the XIX century but this tailing and waste rock deposit begun to store materials since 1927 until 1995. The structure has an height around 90 meters. As a component of the European project ERA-MIN "REMinE: Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint" it is intended to compare solutions of re-processing the tailings, with competitive grades in W, Cu and Zn, with other storage destinies. The analysis will take into account an integrated approach considering simultaneously economic, social and environmental features. The overall characterization will be submitted to a multi-objective criteria optimization.

Keywords: Mine waste, tailings, optimization algorithms, re-processing, and tungsten.

1. Introduction

In many abandoned mining sites in Europe and worldwide, the disposal of rock wastes and tailings have high environmental impacts that imply several potential risks. Especially tailings originated by metallic mining can be harmful to the environment as they contain high concentrations in sulfides, such as pyrite (FeS_2), arsenopyrite (FeAsS), chalcopyrite (CuFeS_2), besides other minerals such as wolframite ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$) and cassiterite (SnO_2). Sulfides when exposed to oxygen and water may be oxidized with a subsequent formation of low pH effluents, known as Acid Mine Drainage (AMD), that may contain in solution several toxic metals originated by leaching of the residual minerals (Kagambega *et al.*, 2014). AMD may also be generated in underground works, although the impact is generally lower than at the surface. (Johnson, 2005). In this last case, a long term impact will be generated contributing to a systematic cumulative contamination of the surrounding soil and groundwater by

allowing releases of As and other heavy metals when it exists sulfide-bearing minerals (Lim *et al*, 2009).

Mitigating the environmental impacts generated by mining waste on soil and water quality requires an understanding of the mineralogy of the orebody and its global chemical composition, including trace elements.

The chemical composition of the drainage can vary considerably from site to site, as well in time for the same site. This environmental damage is frequently associated with geotechnical instabilities that can generate a rupture followed by failure of the embankment, thus producing an accident of great proportions, as the last one occurred in Brazil in 2015, in Mariana (Minas Gerais).

Many of the technologies for reducing AMD have been based in covering the tailings with several layers of impervious materials (such as clays and HDPE), thus avoiding the infiltration of rainfall and simultaneously reducing the diffusion of oxygen.

Many of these ancient tailings disposals may contain metals with substantial economic value in the modern mineral market. Sometimes the grades are exploitable by actual standards or the tailings may contain metals that were not of economic interest at the time when the mining operation occurred and are in demand nowadays. As a consequence, in certain cases, the re-mining of those tailings may be considered (Eit, 2017).

The European project ERA-MIN "REMinE: Improve Resource Efficiency and Minimize Environmental Footprint", involves institutions from three countries: Portugal, Romania and Sweden that have a long history of mining activity in the last century. One of its main objectives is to evaluate the re-processing of mining wastes in chosen tailings disposals, in each one of these countries. Comparing it with other solutions using several criteria (economic, environmental, and social). The mines sites that will be studied in the project are Cabeço do Pião in Portugal (W, Sn Cu), Sasca in Romania (Cu, Ag Au) and Yxsjöberg in Sweden (W, Cu and fluorite).

The re-processing of tailings is a high complex problem, involving many different variables expressed in different metrics. The development of a tool that evaluates several possible solutions, and different criteria, manipulating

variables expressed in different scales is a challenging uncommon and complex problem.

Besides, it involves research in alternative ore processing as well as in the implementation of new optimization processes. The feasibility assessment should be envisaged as a multi-objective optimization problem. The typical optimization solutions for this problem may present some difficulties when compared to a singular objective problem. Therefore, the search for alternative approaches can be efficient in solving this type of problems. Models of Artificial Intelligence based on Genetic Algorithms (GA) have been used as a great choice in several complex engineering problems (Leite *et al*, 2006).

The objective of this paper is to present an overview about a conceptual model that is in development as a component of the REMinE project. The model consists in a multi-objective criteria optimization using genetic algorithms to decide or to reject the re-processing of tailings considering integrated economic, social and environmental assessments.

2. Materials and Methods

The local of study of this paper is the Cabeço do Pião Tailings Disposal located in the Panasqueira Complex Mine area in Central Portugal. The initial mining activity begun by the end of 19th century and covered an area of more than 2,000 ha. The Panasqueira deposit is a Sn–W hydrothermal mineralization associated with the Hercynian plutonism, had been exploited mainly wolframite, cassiterite and chalcopyrite (W, Sn Cu), the latter two as by-products with minor content (Ávila *et al*, 2008).

The tailings from one of the Tungsten processing plant (The “Rio” plant) have been disposed since 1927 for 90 years ahead in the open-air pile deposit located near to Zêrere River reaching an height of approximately 90 m with estimated volume for the tailings of 731 034 m³ (Figure 1).

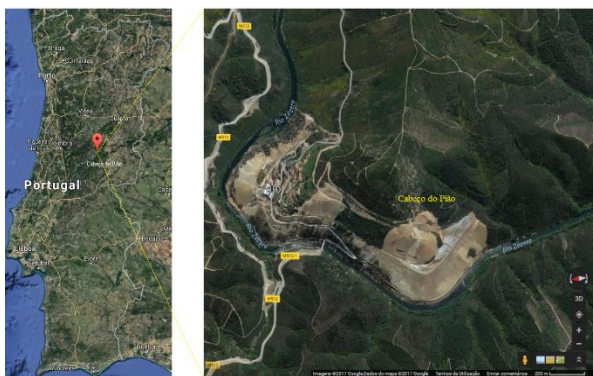


Figure 1. Cabeço do Pião Pile (Google Earth, 2017).

The material deposited has high concentrations in some heavy metals, namely in Cu (0,25%), Zn (0,68%), W (0,41%) and specially in As (7,4%) (Ávila *et al*, 2008). These authors and Candeias *et al*. (2013, 2014), Silva *et al*. (2013) and Gonçalves, A. (2014) have thoroughly studied the geochemistry and the mineralogy of the tailings as well

as the acid mine drainage impact in this area and downstream of Zêrere River.

This waste deposit has a potential risk of collapse, with many visible instability zones that may degenerate because of the frequent adverse climate conditions in the Panasqueira region. The grain size of the materials disposed in the Cabeço do Pião Pile is variable however most of them are very fine grained allowing for high specific surfaces available for chemical reactions.

Tailings samples were collected according to a regular grid on top soil of the Cabeço do Pião Pile in two sampling campaigns. They included 33 top soil samples for the characterization of the superficial contamination resulting from reactions interference of the original tailings with the tailings effluents that will be compared with elder measurements at the same location. All coordinates samples were determined by GPS (Global Position System) and georeferenced with UTM (Universal Transverse Mercator) system.

a. Chemical Analysis

Tailings samples collected in the campaigns went through a simple preparation stage before they were analysed in conformity to the instrument requirements.

The heavy metals were analyzed by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (XRF) method using an X-MET8000 instrument (Oxford Instrument). The equipment was used in Mining Mode that allows fast and accurate analysis with low limits of detection in order to determinate impurities and penalty elements.

The mean results of the chemical analysis were within the 95% confidence limits of the recommended values given for the certified materials. The Relative Standard Deviation (RSD) was between 0% and 5%. The elements As, Cd, W, Zn, Cu and Fe were assessed and showed in Table 1.

Table 1. Chemical Analysis of tailings from Cabeço do Pião Pile.

Mean (ppm)	As	Cd	W	Zn	Cu	Fe
$n=33^{(1)}$	128166	109	1333	5709	3606	198196
$n=17^{(2)}$	73649	1227	4068	6843	2494	125000

Notes: (1) REMinE team, 2017; (2) Ávila *et al*, 2008.

3. Problem Formulation

An alternative solution to these tailings, with various composition is to reprocess them by physical and hydrometallurgical techniques, because this material was previously floated and then its particle size distribution is fine and extensive. Before starting the tailings re-processing is important to know how the material will be exploited from the original site and be transported to a potential re-processing plant. One possibility is to consider an initial stage where the material would be submitted to reverse flotation to depress the minerals and float the arsenic, creating a new type of tailings – the neo-tailings. As next, the depressed material may be processed in a

leaching stage and the produced solution be treated to recover some of the metals with considerable economic value. Figure 2 shows a flowsheet with the proposed re-processing plant.

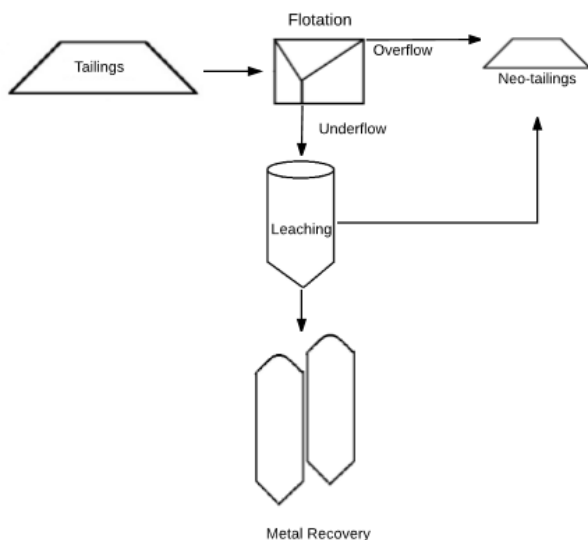


Figure 2. Simplified flowsheet proposed to the tailings re-processing.

The total design process involves numerous variables and objectives, which must be evaluated. The relative importance of each recoverable metal will depend on the quotation in the market (Huband *et al.*, 2006). Therefore, the general formulation of tailings re-processing problem using a technologic and economic approach requires the global optimization of the unit operations involved in the processing flowsheet.

The re-processing plant also produce low environmental impacts being the most important the potential environmental impacts of the neo-tailings. The search for a sustainable and integrated management implies the reduction of the volume and the increase in the stability of the neo-tailings storage, thus minimizing the risks. Last one, it is assumed that the evaluation of the social factors are as important as the other aspects. The impacted population should be minimized, as well as the impacts generated.

It is impossible to satisfy all these objective functions without no detriment of any solution. Optimization problems with multi-objectives functions are solved by following a good solution, but not a single exact solution. This means, that the objectives generally are conflicting which prevents to find only one optimal solution. In general, if it is intended to optimize criteria simultaneously, the optimal solutions will be a volume of an equivalent solutions in an n-dimensional topological space. The meta-heuristic mathematical area that has been efficient in solving problems like this (Konak *et al.*, 2006). The mathematical process of stochastic optimization consists in random searches of feasible solutions to hard problems or unknown solutions. In this case, Genetic Algorithm (GA) is the most useful method (Jones *et al.*, 2001).

4. Genetic Algorithms

John H. Holland developed the basic Genetic Algorithms (GA) theory, in 1970, as a professor at the University of Michigan, in USA. He investigated mathematical analyses of adaptation and postulated the theory of evolutionary algorithms by a recombination of groups in a population by means of mating and mutation such as in biology (Holland, 1992).

Inspired by the Natural Selection, the algorithm must evolve a population composed of possible solutions to all problems involved, which are distributed randomly in a search space. Through a combined selection mechanism and the crossover and mutation operators the individuals are selected in this initial population and evolve at each offspring until an optimal solution is found according to decision-maker preferences (Costa & Simões, 2008).

The multi-objective solution to optimization problems by GA is generally done by matching each individual problem into a scalar fitness function. In this case, each single objective is evaluated and so it is attributed a weight according to its quality (Konak, *et al.*, 2006). The expected solution will be around in the high-performance the multi-objective functions.

5. Proposed Genetic Algorithm

The first component to be defined is the solution representation because of the GA performance depends on a correct problem codification. The traditional language is a binary representation, particularly binary strings to represent an individual. In each individual or chromosome, a gene is a bit. The seeking for the best solution is looking at strings that have 1's or 0's (Holland, 1992).

To propose the GA design some questions must be discussed (Huband *et al.*, 2006):

- What are the relevant parameters and variables for the re-processing plant?
- How evaluate each objective, how quantify these objectives or create a ranking of solutions?
- How could transform a function into chromosome able to breed and to mutate?

The understandability of the program logics and the ability to define the GA operators will be improved throughout iterations.

Figure 3 represents an overview from a proposal genetic algorithm by multi-objective criteria. Each operator and procedure are described below in conformity with the tailings re-processing plant.

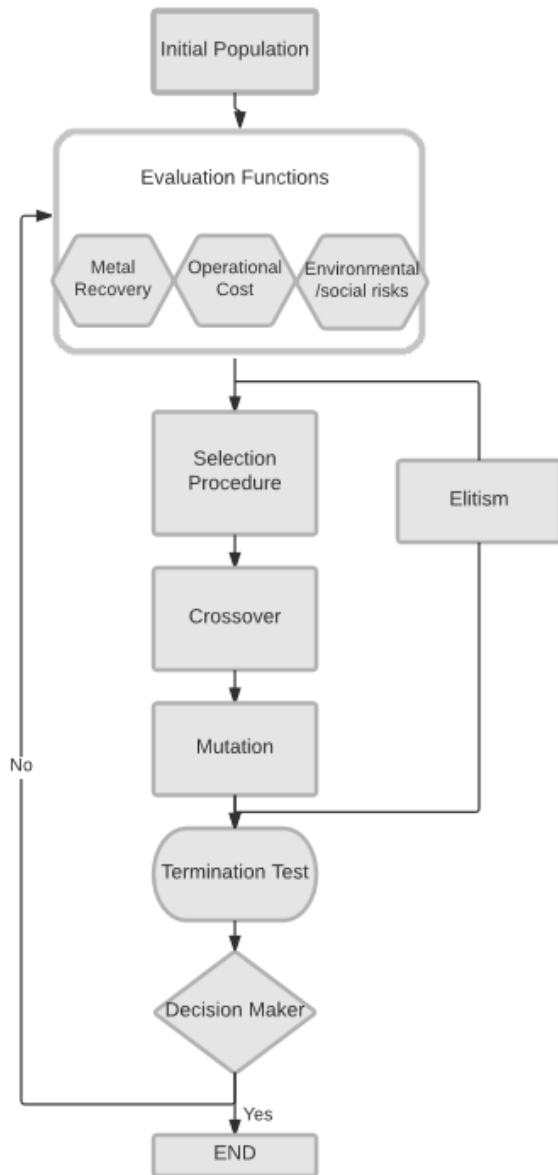


Figure 3. Outline of the multi-objective genetic algorithm proposal.

a. Design of initial population

To generate the initial population the size and the method of choice are relevant (Reeves, 2003). In this genetic algorithm, the initial population is compound by the circuit configurations, and will be characterized by scores such as the metal recovery, the new tailings quality and the social and economic features. Unfortunately, the population size will be framed by lower and upper limits that must guarantee that the optimal solution is included and the efficiency of algorithm is guaranteed.

b. Evaluation function

The evaluation function should provide a measurement of the quality of the solutions encoded by GA. In that case the evaluation functions are the objectives functions:

- Maximization of the metal recovery;
- Minimization of the operational cost;
- Minimization of the environmental and social risks.

c. Selection procedure

The selection procedure consists in a method that combines the crossover and mutation operators to selecting the survivals for the new generation. One frequent method is to evaluate the solutions by a weighted criterion. In this case, the selection procedure will transform multi-objective functions into a scalar fitness solution by a sum approach in which each function will be weighted (Murata *et al*, 1996).

d. Elitism

Some genetic algorithm elect an elitism function as a condition to select the best value. And this is regarded throughout the generations and will preserve an elite individuals in this multi-objective genetic algorithm (Costa & Simões, 2008). The bad individuals will be replaced, in that case may be the worse metal recovery expected, for example.

e. Crossover

During the mating process the crossover operator is used to recombination the genes of two individuals, with a predefined probability. To each crossover process a new single offspring is generated with the best parent's genes.

f. Mutation

The offspring generated from the mating process is subject to mutation phenomenon, as in natural selection. By a lower probability, the mutation operator is used to modify one or more genes in the offspring (Leite *et al*, 2006). This process will guarantee the GA is continuously diversified.

g. Termination Test

A stopping test should be previously determined to limit the programming time. For this GA, the terminator point is the number of individuals (feasible circuit configuration) in the initial population.

h. Decision maker

This multi-objective genetic algorithm at the end of the simulation will be in the vicinity of the high solution with all involved features respected.

6. Conclusions

This paper is an initial proposal of optimization by multi-objective criteria, to evaluate if the tailings re-processing is a feasible alternative. The methodology has potentiality to be further used as an innovative toll to evaluate other old tailings. Although the genetic algorithm routine is difficult to implement, this technique is used to solve major engineering problems.

The compiling of our genetic algorithm is in development, and the operations conditions will be inserted after all the characterization is done, interacting as feedback to the experimental planning. But, if the re-processing plant

reveal unfeasible by technical restrictions, other solutions will be proposed for the tailings from Cabeço do Pião Pile.

7. Acknowledgments

This work of the project Remine was funded with public national funds from FCT under the programme for International Cooperation ERA-NET, supported by ERA-MIN (2011-2015) funded under the EU 7th Framework Programme FP7-NMP having also for partners the Technical University of Luleå (Sweden) and the National Institute for Metals and Radioactive Resources (INCDMRR), Romania.

The first author is grateful for the financial support from National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq)/Brazil (process n° 201144 / 2015-8).

References

- Axtell N.R., Sternberg S.P.K. and Claussen K. (2003), Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*, *Bioresource Technology*, **89**, 41-48.
- Ávila P.F., Silva E.F., Salgueiro A.R. and Farinha J.A. (2008), Geochemistry and Mineralogy of Mill Tailings Impoundments from the Panasqueira Mine (Portugal): Implications for the Surrounding Environment, *Mine water Environment*, **27**, 210-224.
- Ávila P.F., Ferreira A., Salgueiro A.R., Candeias C., Melo R. and Silva E.F. (2011), Assessment of acid mine drainage impact on hydrogeochemistry of Zêrere River: The case study of Panasqueira Mine, Portugal, *VII Iberian Congress of Geochemistry and XVII Geochemistry Week*, Portugal.
- Candeias C., Ávila P.F., Ferreira da Silva E., Ferreira A., Salgueiro A.R. and Teixeira J.P. (2013), Acid mine drainage from the Panasqueira mine and its influence on Zêrere river (Central Portugal), *Journal of African Earth Sciences*, **99**, 705-714.
- Candeias C., Ferreira da Silva E., Ávila P.F. and Teixeira J.P. (2014), Identifying sources and assessing potential risk of exposure to heavy metals and hazardous materials in mining areas: The case study of Panasqueira Mine (Central Portugal) as an example. *Geosciences*, **4**, 240-268.
- Costa E. and Simões A. (2008). Artificial intelligence. Fundamentals and applications. FCA Lda, Portugal.
- Eit (European Institute of Innovation & Technology) - Raw Materials (2017). ReMining and Process Residues. Accessed on February 25, 2017. <https://eitrawmaterials.eu/events/remining-and-process-residues/>.
- Google Earth (2017). Cabeço do Pião. Accessed on March 29, 2017. <https://www.google.pt/maps/place/Cabeco+do+Piao/@39.967139,-8.4130577,107593m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0xd3d340a784478d7:0x972e405814402e4a!8m2!3d40.1333333!4d-7.7166667>
- Holland J.H. (1992), Genetic Algorithms. Computer programs that “evolve” in ways that resemble natural selection can solve complex problems even their creators do not fully understand. *Scientific American*, 66-72.
- Huband S., Tuppuraine D., While L., Barone L., Hingston P. and Bearman, R. (2006), Maximising overall value in plant design. *Minerals Engineering*, **19**, 1470-1478.
- Jones D.F., Mirrazavi S.K. and Tamiz M. (2001), Multi-objective meta –heuristic: An overview of the current state-of-the-art. *European Journal of Operational Research*, **137**, 1-9.
- Johnson D.B. and Hallberg, K.B. (2005), Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, **338**, 3-14.
- Kagambega N., Sawadogo S., Bamba O., Zombre P. and Galvez R. (2014), Acid mine drainage and heavy Metals contamination of water and soil in southwest Burkina Faso-West Africa. *International Journal of Multidisciplinary Academic Research*, **3**, 9 -19.
- Konak A., Coit D.W. and Smith A.E. (2006), Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial. *Reliability Engineering & System Safety*, **91**, 992-1007.
- Leite P.T., Carneiro A.F.M. and Carvalho A.C.P.L.F. (2006), Application of genetic algorithms in the determination of great operation of hydrothermal power systems. *Control and Automation Magazine*, **17**, 81-88.
- Lim M., Han G.H., Ahn J.W, You K.S. and Kim H.S. (2009), Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **6**, 2865-2879.
- Murata T., Ishibuchi H. and Tanaka H. (1996), Multi-objective genetic algorithm and its applications to flowshop scheduling. *Computers ind. Engng*, **30**, 957-968.
- Reeves C. (2003), Handbook of Metaheuristics, Kluwer Academic Publishers, New York. 55-82.