

ESTUDO DA HIDROMINERALURGIA DE UM CONCENTRADO DE SULFURETOS POLIMETÁLICOS DA SOMINCOR

Dissertação submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para
obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Minas e Geo-Ambiente

Rúben Daniel Oliveira Fernandes

Orientador

Professora Doutora Aurora Magalhães Futuro da Silva

Co-orientador:

Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza



Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do
Porto

Outubro 2021

AGRADECIMENTOS

Estas últimas palavras, contudo, as primeiras a serem lidas, são um culminar de 6 anos de muito trabalho, esforço e dedicação, onde cresci academicamente, profissionalmente e onde aprendi a pensar.

Considero que esta etapa da minha vida foi um sucesso conseguido, não só por mim, mas por todos os que me rodeiam, sendo a eles que deixo este agradecimento.

À minha família pelo estável suporte, à minha incrível mãe, ao meu pai, e em especial à Avó Maria, Avô Agostinho e Tia Sãozita, pela proximidade e apoio.

À minha mais que tudo, Beatriz, que de todos foi, não só quem mais me “aturou”, mas também quem melhor me compreendeu e me disse “vai correr tudo bem” nos momentos de maior stress.

Aos meus amigos “grupo de minas” e “grupo do secundário” que me ajudaram a abstrair da faculdade e do trabalho. À Célia, ao Carlos e à Joana pelo companheirismo no laboratório.

À FEUP pela escola de engenharia que é, e a todos os professores do departamento que ajudaram a cultivar o profissional que sou hoje, deixando-me orgulhoso em ser “mineiro”.

À SOMINCOR por me dar a oportunidade de me formar academicamente enquanto cresço como profissional. Aos amigos do trabalho por todo o apoio nesta fase.

Ao Professor Fiúza pelos sábios comentários e ensinamentos, e principalmente pela oportunidade de aprendizagem com aquele que muitos consideram como um génio.

Por fim, gostaria de deixar um MUITO OBRIGADO à Professora Aurora, pelo apoio, por tudo o que me ensinou nestes últimos anos e sobretudo por as sábias palavras dadas em Setembro de 2018, que não me deixaram tomar a imatura decisão de interromper o mestrado, e me motivaram para conseguir trabalhar e estudar nestes três longos anos.

RESUMO

A beneficiação de um minério tem como propósito principal a obtenção de um produto final que recupere uma elevada percentagem de substância útil, com um teor (na substância útil) substancialmente superior ao teor do produto inicial. Mas, com o passar do tempo, os jazigos minerais são cada vez mais pobres e a paragénesese cada vez mais complexa. Assim, o principal objetivo deste trabalho é estudar os parâmetros e condições que otimizam a lixiviação de um concentrado de sulfuretos complexos.

Para isso, definiu-se um fluxo de concentrado das lavarias de Cu e Zn da SOMINCOR. Estes dois fluxos foram posteriormente combinados de forma a criar um material que representasse um concentrado global de diversos metais. Os fluxos escolhidos foram as alimentações aos circuitos de moagem ultrafina (circuito IsaMill) de ambas as lavarias. Após uma caracterização física, química e mineralógica este concentrado foi lixiviado tendo por base a bibliografia mencionada no capítulo 2.4. Cada ensaio de lixiviação contemplou 3 etapas: lixiviação em meio sulfúrico com sulfato férrico (etapa 1), lixiviação em meio sulfúrico com sulfato férrico e nitrato de prata (etapa 2) e lixiviação em meio clorídrico (etapa 3). Sendo o objetivo uma lixiviação seletiva de Zn, na etapa 1, Cu na etapa 2, e Pb e Ag na etapa 3.

Após a variação de alguns parâmetros conclui-se que para o Zn uma lixiviação de 6 horas resultava numa recuperação parcial de 77,48 %, e uma recuperação global de 99 % de Zn. A variação da concentração de H_2SO_4 , não produziu efeitos na recuperação Zn, e as variações nos rendimentos de Zn quando há variação da concentração de Fe(III) não se podem associar à variação deste parâmetro.

Relativamente à otimização da lixiviação do Cu, pode-se concluir que uma lixiviação de 6 horas produzia um rendimento global em Cu máximo de 86 %. Já com a variação da temperatura, foi possível deduzir que uma temperatura de 80 °C possibilitava um rendimento global de 86 %. Por outro lado, a variação da agitação não gerou alteração significativa no rendimento de Cu, e a variação da concentração de iões Ag aumentou este significativamente para um rendimento global de 93,47 %.

Por último, os rendimentos de Pb foram sempre elevados e os de Ag baixos, tanto para a Ag proveniente do resíduo lixiviado, como para a Ag adicionada como catalisador.

ABSTRACT

The main purpose of an ore beneficiating is to obtain a final product that recovers a high percentage of a useful substance, with a content (in the useful substance) lower than the content of the initial product. However, over time, mineral deposits are increasingly poor and paragenesis increasingly complex. Thus, the main objective of this work is to study the parameters and conditions that optimize the leaching of a complex sulfide concentrate.

For this, a concentrated flow from SOMINCOR's Zn and Cu plants was defined. These two streams were later combined to create a flow that represents a bulk concentrate. The chosen flows were the feeds of the ultra-fine grinding circuits (IsaMill circuit) of both plants. After a physical, chemical, and mineralogical characterization this concentrate was leached based on the bibliography mentioned in chapter 2.4. Each leaching test included 3 steps: ferric sulphate leaching (step 1), catalyzed ferric sulphate leaching (step 2) and brine leaching (step 3). The objective being a selective leaching of Zn, in step 1, Cu in step 2, and Pb and Ag in step 3.

After varying some parameters, it can be concluded that for Zn a 6-hour leaching resulted in a partial recovery of 77.48 %, and an overall recovery of 99 % of Zn. The variation in H_2SO_4 concentration did not reproduce any effects on Zn recovery, and the variations in Zn recovery when the Fe(III) concentration varies cannot be associated with the variation of this parameter.

Regarding the optimization of Cu leaching, it can be concluded that a 6-hour leach produced an overall recovery in Cu of 86 %. With the variation in temperature, it was possible to deduce that a temperature of 80 °C allowed an overall recovery of 86 %. On the other hand, the agitation variation did not reduce the Cu recovery, and the variation in the Ag ions concentration increased the overall recovery to 93.47 %.

Ultimately, Pb recoveries were always high, and Ag recoveries were low both from the bulk concentrate and added catalyst.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação e Relevância	2
1.2 Caso de Estudo	3
1.2.1 Apresentação da empresa	3
1.2.2 Lavaria do Cobre	3
1.2.3 Lavaria do Zinco	7
1.3 Objetivos da tese.....	11
2 ESTADO DE ARTE	13
2.1 Princípios Gerais.....	14
2.1.1 Balanços de Massa	14
2.1.2 Leis de Fick	15
2.1.3 Cinética da dissolução.....	17
2.2 Lixiviação	19
2.2.1 Teoria da Lixiviação	19
2.2.2 Modelos de lixiviação	22
2.2.3 Influência dos parâmetros de lixiviação	26
2.2.4 Termodinâmica das reações	28
2.3 Lixiviação seletiva – Estado de arte	31
2.3.1 Cobre	31
2.3.2 Zinco	36
2.3.3 Chumbo	38
2.3.4 Prata.....	41
2.4 Artigo de base à dissertação.....	42
3 MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	45
3.1 Recolha da Amostra de concentrado	46
3.1.1 Recolha da amostra de concentrado da lavaria do Cu	46
3.1.2 Recolha da amostra de concentrado da lavaria do Zn	48
3.2 Preparação da Amostra de concentrado.....	48

3.3	Caracterização da Amostra de concentrado.....	50
3.3.1	Caracterização Física.....	50
3.3.2	Caracterização Química.....	51
3.3.3	Caracterização Mineralógica.....	52
3.4	Ensaio de Lixiviação.....	53
3.4.1	Ensaio de lixiviação em meio sulfúrico com sulfato de ferro (III)	58
3.4.2	Ensaio de Lixiviação em meio sulfúrico com sulfato de ferro (III) e nitrato de Ag	59
3.4.3	Ensaio de Lixiviação em meio clorídrico	59
3.5	Caracterização química dos licores	60
3.6	Materiais Necessários	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Caracterização Física	64
4.2	Caracterização Química	66
4.3	Caracterização Mineralógica	67
4.4	Ensaio de lixiviação em meio sulfúrico com sulfato de ferro (III)	71
4.4.1	Variação do tempo de lixiviação.....	71
4.4.2	Variação da concentração de H_2SO_4	73
4.4.3	Variação da concentração de $Fe(III)$	75
4.5	Ensaio de Lixiviação em meio sulfúrico com sulfato de ferro (III) e nitrato de Ag	77
4.5.1	Variação do tempo de lixiviação.....	77
4.5.2	Variação da temperatura.....	79
4.5.3	Variação da agitação.....	81
4.5.4	Variação da concentração de Ag.....	82
4.6	Ensaio de Lixiviação em meio clorídrico	84
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	87
5.1	Conclusões Finais	88
5.2	Trabalho Futuro.....	92
	REFERÊNCIAS	93
	ANEXOS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxo a atravessar um bloco de secção transversal retangular. Fonte (Paul et al., 2014).....	15
Figura 2.2 - Parâmetros de Noyes – Whitney e Nernst – Brunner para a taxa de dissolução. Fonte: (Fox, 2014).....	18
Figura 2.3 - Difusão através da camada limite de Nernst. Linha sólida representa a verdadeira concentração do soluto, enquanto que a linha a tracejado representa a concentração linear assumida Fonte: (Fiúza, 2011).....	19
Figura 2.4 - Diagrama Eh - pH para o sistema Cu - H ₂ O. Fonte: (Fiúza, 2011).....	31
Figura 3.1 – Local de recolha da amostra de concentrado na lavaria do Cu (alimentação ao IsaMill do circuito RC)	47
Figura 3.2 – Local de recolha da amostra de concentrado na lavaria do Zn (descarga das células do desbaste do circuito do RZ).....	48
Figura 3.3 – Filtros de vácuo (esquerda) e estufa (direita)	49
Figura 3.4 – Esquartejador Jones	49
Figura 3.5 – Equipamento Mastersizer 3000 da marca Malvern	50
Figura 3.6 – Espectrofotómetro Zeenit 700 p da Analytik Jena	52
Figura 3.7 - Diagrama Eh - pH para o sistema Cu-O-H, a 25°C e 1 bar de pressão (Brookins, 2012).	54
Figura 3.8 - Diagrama Eh - pH para o sistema Zn - O - H - S - C, a 25°C e 1 bar de pressão (Brookins, 2012).....	54
Figura 3.9 - Diagrama Eh - pH para o sistema Pb - S - C - O - H, a 25°C e 1 bar de pressão (Brookins, 2012).....	55
Figura 3.10 - Esquema do processo geral de lixiviação	56
Figura 3.11 – Equipamento para o ensaio de lixiviação	58
Figura 4.1 – Cumulante inferior da alimentação	65
Figura 4.2 – Distribuição de Cu por granulometria e por tipo de partículas de calcopirite	69
Figura 4.3 – Distribuição de Zn por granulometria e por tipo de partículas de esfalerite	70
Figura 4.4 – Fotomicrografias de cada uma das classes granulométricas.....	71

Figura 4.5 – Variação dos rendimentos globais com a variação do tempo de lixiviação da etapa 1.....	73
Figura 4.6 – Variação dos rendimentos globais com a variação da concentração de H_2SO_4 na etapa 1.....	75
Figura 4.7 – Variação dos rendimentos globais com a variação da concentração de Fe(III) na etapa 1.....	77
Figura 4.8 – Variação dos rendimentos globais com a variação do tempo de lixiviação da etapa 2.....	79
Figura 4.9 – Variação dos rendimentos globais com a variação da temperatura de lixiviação da etapa 2.....	80
Figura 4.10 – Variação dos rendimentos globais com a variação da temperatura de lixiviação da etapa 2.....	82
Figura 4.11 – Variação dos rendimentos globais com a variação da concentração dos íons Ag na solução lixiviante	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipo de cinética de cada etapa da dissolução em que os índices r e p significam reagente e produto, respetivamente, c^0 e c^s são as concentrações brutas na interface, respetivamente, β é a velocidade de agitação, n é um expoente e os restantes símbolos são constantes. Fonte: (Fiúza, 2011)	21
Tabela 3.1 - Concentrações dos padrões utilizados para a análise química no espectrofotómetro de absorção atómica	51
Tabela 3.2 - Parâmetros utilizados num ensaio padrão	56
Tabela 3.3 - Parâmetros variados em cada uma das etapas da lixiviação	57
Tabela 3.4 – Reagentes químicos utilizados e respetiva composição química, massa molar e concentração.....	61
Tabela 4.1 - Valores resultantes da análise granulométrica e respetiva média aritmética	64
Tabela 4.2 - Valores da malha do crivo que é atravessada por 100, 80, 50 e 25 % do material.....	65
Tabela 4.3 – Constituição química das amostras e respetiva média aritmética	67
Tabela 4.4 – Caracterização mineralógica da amostra de concentrado	68
Tabela 4.5 – Distribuição de calcopirite por partículas livres ou mistas e distribuição de Cu total.....	68
Tabela 4.6 – Distribuição de esfalerite por partículas livres ou mistas e distribuição de Zn total	70
Tabela 4.7 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 9, 10 e 11, referentes à variação do tempo de lixiviação da etapa 1	72
Tabela 4.8 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 5, 6 e 11, referentes à variação da concentração de H_2SO_4 na etapa 1	74
Tabela 4.9 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 7, 8 e 11, referentes à variação da concentração de $Fe(III) - Fe_2(SO_4)_3$ na etapa 1	76
Tabela 4.10 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 11, 14 e 15, referentes à variação do tempo de lixiviação da etapa 2	78
Tabela 4.11 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 2, 4 e 11, referentes à variação da temperatura de lixiviação da etapa 2	79

Tabela 4.12 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 1, 3 e 11, referentes à variação da temperatura de lixiviação da etapa 2	81
Tabela 4.13 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 11, 12 e 13, referentes à variação da concentração de íons Ag na etapa 2	83
Tabela 4.14 – Rendimento dos ensaios de lixiviação para os metais Pb e Ag.....	84

GLOSSÁRIO

Cu – COBRE

Zn – ZINCO

Pb – CHUMBO

Ag – PRATA

H₂SO₄ – ÁCIDO SULFÚRICO

Fe₂(SO₄)₃ – SULFATO DE FERRO (III)

AgNO₃ – SULFATO DE PRATA

SO₂ – DIÓXIDO DE ENXOFRE

mtpa – MILHÕES DE TONELADAS POR ANO

ppm – PARTE POR MILHÃO

RC – REJEITADOS DE COBRE

RZ – REJEITADOS DE ZINCO

MC – MINÉRIO DE COBRE

MH – MINÉRIO DE SULFURETOS MACIÇOS POLIMETÁLICOS

MZ – MINÉRIO DE ZINCO

D x L – DIÂMETRO X LARGURA

DPR – DESBASTE DO PRODUTO REMOÍDO

SIBX – ISOBUTIL XANTATO DE SÓDIO

MIBC – METIL ISOBUTIL CARBINOL

CuSO₄ – SULFATO DE COBRE

SPM – SHRINKING PARTICLE MODEL

SCM – SHRINKING CORE MODEL

EAA – ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Durante o processo de beneficição de um minério, o propósito principal do mineralurgista é a obtenção de um produto final que recupere uma elevada percentagem de substância útil, com um teor (na substância útil) substancialmente superior ao teor do produto inicial. Mas, com o passar do tempo, os jazigos minerais são cada vez mais pobres e a paragénesse cada vez mais complexa. Note-se a exploração de cobre (Cu), cujas operações enfrentam desafios crescentes de processamento, pois o minério de calcopirite, que compreende mais de 70 % das reservas globais de Cu, é cada vez de mais baixo teor e com elevadas concentrações contaminantes, como o arsénio e o mercúrio (Winarko et al., 2020) e (Khezri et al., 2020). Tradicionalmente os minérios Cu são tratados por flutuação cujo concentrado é posteriormente submetido a processos pirometalúrgicos, de onde é obtido o cobre metálico e as sua ligas. No entanto, existem muitos problemas ambientais associados a este tratamento, principalmente devido às emissões gasosas (Winarko et al., 2020).

Relativamente ao zinco (Zn) e chumbo (Pb), quase toda a produção primária destes metais no mundo é derivada do tratamento de um concentrado de sulfuretos, obtido por meio de flutuação diferencial, na qual a esfalerite é o mineral de zinco e a galena o principal mineral de chumbo. O processo de ustulação - lixiviação - eletrólise é atualmente responsável não só, por mais de 85 % da produção total de zinco, mas também é o principal método para obtenção de Pb (Lorenzo-Tallafigo et al., 2018) e (Nikkhou et al., 2020). A etapa de ustulação produz dióxido de enxofre e, como as políticas de descarga deste gás são cada vez mais rígidas, os processos hidrometalúrgicos que evitem a produção de SO₂, tornam-se mais atraentes (Santos et al., 2010).

É neste contexto que se insere o tema de trabalho, cujo principal objetivo é estudar os parâmetros e condições que otimizam a lixiviação de um concentrado de sulfuretos complexos.

1.2 CASO DE ESTUDO

1.2.1 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

A mina de Neves-Corvo localiza-se na parte ocidental da Faixa Piritosa Ibérica (IPB), que se estende pelo segmento ibérico da cintura varisca. Esta mina é gerida pela empresa SOMINCOR, sendo esta uma subsidiária do grupo canadiano Lundin Mining (SOMINCOR, 2019).

Os depósitos minerais de Neves-Corvo são classificados como sulfuretos maciços vulcano sedimentares, geralmente ocorrem como lenticulas de sulfuretos maciços polimetálicos (cobre, zinco, estanho, chumbo). Atualmente exploram-se cinco massas minerais, compreendendo Neves, Corvo, Graça, Zambujal e Lombador, estando atualmente em estudo as massas de Semblana e Monte Branco. Os principais meios de acesso à mina são por um poço e uma rampa a partir da superfície.

O processamento mineral em Neves-Corvo é dividido em duas lavarias. A lavaria de Cu com uma capacidade de aproximadamente 2,7 milhões de toneladas por ano (mtpa), e a lavaria de zinco, de capacidade 1,1 mtpa, estando em processo de expansão para 2,5 mtpa de capacidade. Na lavaria de zinco é ainda produzido um concentrado de chumbo. Os concentrados de cobre e zinco, provenientes destas unidades de processamento são transportados por via-férrea, para uma instalação portuária em Setúbal, de onde são enviados para diversos compradores. Já o concentrado de Pb é transportado por camião até ao porto de Sines.

Diariamente a operação rege-se pelos valores de segurança, respeito, integridade e excelência (Mining, 2021).

1.2.2 LAVARIA DO COBRE

A lavaria do Cu é composta pela linha 1, linha 2 e circuito RC (rejeitos de Cobre), totalizando uma capacidade de cerca de 2,7 mtpa de minério de Cobre (MC+MH), produzindo até 170.000 t de concentrado de Cobre, o que corresponde a 40.000 t de Cobre metal. O minério cuprífero que alimenta a lavaria do Cu é de um de dois tipos: minério fissural do tipo stockwork com sulfuretos e teor geralmente mais baixo em cobre, sendo, no entanto, mais limpo em elementos penalizantes (Zn, Sb, Hg e Pb); o minério MH é formado por sulfuretos maciços polimetálicos, normalmente com teor mais elevado em

cobre, mas também com maior presença de elementos penalizantes (Zn, Sb, Hg e Pb) (SOMINCOR, 2020).

O fluxograma da lavaria do Cu encontra-se no Anexo 1.

1.2.2.1 BRITAGEM E MOAGEM

O minério das pilhas é carregado por uma pá que alimenta os alimentadores da britagem e pré-crivagem. A pré-crivagem, instalada a montante da britagem, tem por função principal a remoção dos finos, aumentando assim a eficiência da britagem, sobretudo porque esta fração fina se apresenta frequentemente bastante húmida. O supracrivo da pré-crivagem é retomado pela pá carregadora e descarregado, sozinho ou em conjunto com minério da pilha, no alimentador da britagem. Este, alimenta o britador giratório secundário. A descarga deste britador alimenta, juntamente com a descarga dos dois britadores terciários, dois crivos. Os britadores terciários funcionam em circuito fechado com os crivos. O produto da britagem deve ter um calibre inferior a 19 mm e é encaminhado para o silo de minério. Este silo alimenta as 2 linhas de moagem da lavaria, embora se mantenha a possibilidade de desviar o material britado para fora do silo e produzir stock de material fino.

O circuito de moagem da Linha 1 inicia-se com um moinho de barras ($D \times L = 3,8 \times 5,5$ m) de 1.000 kW, em circuito aberto, seguindo o seu produto para os ciclones primários. O *underflow* vai alimentar um moinho de bolas primário que funciona em circuito fechado com uma bateria de ciclones primários e o *overflow* segue para os ciclones secundários que funcionam em circuito fechado com um moinho de bolas secundário.

O *underflow* dos ciclones secundários segue para o moinho de bolas secundário, enquanto o *overflow* vai alimentar um crivo rotativo que tem como função retirar a maioria do material indesejado que afeta o processo de flutuação.

O circuito de moagem da linha 2 é constituído por um moinho de barras ($D \times L = 3,0 \times 5,4$ m), de 630 kW, que funciona em circuito aberto. O produto deste estágio é hidrociclonado e funciona em circuito fechado com um moinho de bolas. O seu *overflow* é bombeado para a sump que alimenta os ciclones secundários da linha 1, e é aqui que se juntam as duas linhas de moagem. O *underflow* daqueles ciclones alimentam o moinho de bolas secundário e o *overflow* alimenta o circuito de flutuação.

O *overflow* dos ciclones secundários, com uma granulometria que varia entre $d_{80} = 55$ e $75 \mu\text{m}$, constitui o produto final da moagem e alimenta o desbaste do circuito de flutuação.

O moinho da remoagem ($D \times L = 4,1 \times 5,4$ m) de 1.600 kW opera em circuito fechado com ciclones. O *overflow* da remoagem, com $d_{80}=17-23 \mu\text{m}$, constitui o produto final da remoagem (SOMINCOR, 2020).

1.2.2.2 FLUTUAÇÃO

A flutuação inicia-se pelo desbaste, onde se pretende flutuar o máximo de cobre possível (cerca de 90 %) presente na polpa, utilizando um coletor seletivo de calcopirite – 527e. O concentrado do desbaste alimenta diretamente o moinho da remoagem, juntamente com o rejeito da 1ª relavagem. A remoagem tem como objetivo libertar o cobre que poderá ainda existir nas partículas mistas.

O produto da remoagem alimenta o DPR (desbaste do produto remoído). Também esta etapa é seguida de um acabamento, agora chamado de fino, devido à sua menor granulometria. O rejeitado do DPR juntamente com o rejeitado do desbaste constituem o rejeitado do circuito principal e a alimentação ao circuito RC. O concentrado do DPR alimenta o circuito das relavagens. O circuito das relavagens é constituído por três estágios, a funcionar em contracorrente, cujo rejeito é recirculado. O concentrado da 3ª relavagem constitui o concentrado final com teor em cobre de cerca 23,5 - 24,5 % (SOMINCOR, 2020).

1.2.2.3 CIRCUITO DE REJEITOS DO CU

O rejeitado do circuito principal alimenta o Circuito RC. Este circuito pode ser dividido em quatro secções:

- desbaste / relavagem RC;
- remoagem RC - moinho IsaMill M3000;
- circuito flutuação cobre RC;
- circuito flutuação zinco RC.

O desbaste / relavagem RC recebe o rejeitado do circuito principal. Os reagentes SIBX e/ou 527e são adicionados na primeira célula, para promover a flutuação. O rejeito deste estágio de flutuação constitui a fração grosseira do rejeito final. O flutuado deste estágio é dirigido, para a relavagem RC, onde é flutuado novamente, tendo como objetivo o enriquecimento em cobre e zinco. O rejeito da relavagem RC recircula para o desbaste RC,

enquanto o concentrado avança no circuito para o estágio de remoagem RC ou IsaMill. O objetivo desta remoagem é atingir uma granulometria com d80 de, aproximadamente, 12 µm. Para isso utiliza-se o equipamento IsaMill M3000. Este moinho é acionado por um motor de 1.500 kW, e a carga moente é constituída por bolas cerâmicas de 2 mm. O produto da remoagem RC é bombeado para o desbaste de cobre RC. Nestas bombas é adicionado bissulfito de sódio, promovendo a depressão da pirite e da esfalerite.

O concentrado do desbaste do cobre RC alimenta a relavagem do cobre RC. O rejeito da relavagem recircula novamente para o desbaste deste circuito. O rejeito do desbaste de cobre RC é dirigido para o circuito de flutuação do zinco RC. O concentrado da relavagem do cobre RC é bombeado para um espessador de lamelas, onde será espessado e separado do restante concentrado de cobre.

O circuito de flutuação do zinco RC é alimentado pelo rejeito do circuito de cobre RC. Este rejeito é bombeado para o condicionador do zinco RC. Neste condicionador é adicionada cal de modo a manter a polpa com pH entre 10,8 e 11,2. A polpa segue por transbordo para o condicionador de sulfato de cobre do zinco RC. Neste condicionador é adicionado o reagente CuSO_4 com o objetivo de ativar a esfalerite. A polpa é dirigida para o desbaste de zinco RC, onde é adicionado na primeira célula o reagente coletor SIBX. O concentrado deste estágio é bombeado para a 1ª relavagem do Zinco RC. Dependendo das quantidades de metal a chegarem a este circuito, o concentrado desta relavagem vai enriquecer ou não a 2ª relavagem do Zinco. O concentrado deste estágio constitui o concentrado final de Zinco, e é bombeado para o espessador do Zinco. O rejeito deste estágio recircula para a 1ª relavagem do Zinco RC (SOMINCOR, 2020).

1.2.2.4 ESPESSAMENTO E FILTRAÇÃO

O concentrado final de Cu do circuito principal é bombeado para um espessador, onde é realizado o espessamento da polpa até cerca de 70 % de sólidos em peso, passando de seguida ao tanque de alimentação à filtração. Desse tanque, a polpa é bombeada, segundo as necessidades, para um dos cinco filtros de pressão ficando com cerca de 9-10 % de humidade (SOMINCOR, 2020).

1.2.3 LAVARIA DO ZINCO

Na lavaria de Zn é executada a produção de concentrados de zinco e chumbo, a partir do tratamento de minérios complexos polimetálicos. Esta produção tem sido relativamente estável, situando-se entre 1,0 e 1,1 mtpa.

A lavaria do zinco é constituída por três circuitos de flutuação distintos: circuito Cu-Pb, circuito principal de zinco e circuito de rejeitos de zinco (RZ).

No circuito Cu-Pb pretende-se flutuar calcopirite e galena, com depressão de blenda e restantes minerais de ganga, como a pirite, de forma a ser possível produzir um concentrado de Cu-Pb vendável e reduzir a contaminação destes elementos no circuito de flutuação de zinco, que se segue a este primeiro circuito.

No circuito de zinco, a blenda é flutuada com depressão da pirite. Por fim, o rejeitado do circuito principal de zinco é reprocessado no circuito RZ de forma a recuperar parte do zinco que foi encaminhado para o rejeito do circuito principal de zinco (SOMINCOR, 2020).

O fluxograma da lavaria do Zn encontra-se no Anexo 2.

1.2.3.1 BRITAGEM E MOAGEM

Os minérios provenientes do fundo da Mina, britados para granulometrias <250 mm são depositados no parque de minérios. O minério MZ é classificado a 19 mm na Pré-Crivagem. O produto infracrivo é transferido por um tapete rolante diretamente para o tapete dos finos, que alimenta os silos. O produto supracrivo é depositado em pilha, e retomado, por pá carregadora, para a instalação de britagem do zinco. Na britagem o minério é fragmentado num britador de maxilas de 750 mm x 500 mm, com descarga de 50 mm de abertura. O produto da britagem primária com d100 = 50 mm é descarregado seguindo para britador secundário, britador giratório Standard modelo H400. O produto da britagem secundária com d100 = 20 mm é descarregado num crivo com 1,2 m x 2,4 m de deck simples com redes de malha de 22 mm. O supracrivo com d100 > 10 mm alimenta um terceiro estágio de britagem constituído por britador modelo H400, igual ao anterior, cuja descarga recircula para o crivo. O infracrivo com d100 < 19 mm, constitui, juntamente com o infracrivo da Pré-Crivagem, o produto final da Britagem e será transportado para um dos três silos existentes.

O circuito de moagem é constituído por três estágios: moinho de barras, moinho de bolas primário e moinho de bolas secundário (VertiMill).

O material que sai dos silos vai alimentar o primeiro estágio do circuito de moagem, que se inicia por um moinho de barras que funciona em circuito aberto e onde é feita a 1ª adição de água ao circuito. O moinho de barras é acionado por um motor de 900 kW e tem dimensões $D \times L = 3,8 \times 5,4$ m. O produto do moinho de barras é classificado nos ciclones primários. O *overflow* avança para a bomba de descarga do VertiMill, enquanto o *underflow* recircula para o moinho de bolas primário.

A bomba de descarga do VertiMill alimenta, juntamente com o *overflow* dos ciclones primários, os ciclones secundários. O *underflow* recircula para o moinho de bolas secundário (VertiMill VTM-1250, 900 kW), enquanto o *overflow*, com uma granulometria estimada de $D_{80} \approx 65 \mu\text{m}$, constitui a alimentação ao circuito de flutuação, gravita para o tanque de compensação de alimentação ao circuito de flutuação do Cu-Pb (SOMINCOR, 2020).

1.2.3.2 FLUTUAÇÃO

A flutuação está dividida em três grandes circuitos, que funcionam sequencialmente:

- Circuito de Flutuação de Cobre-Chumbo (Cu-Pb)
- Circuito de Flutuação Principal do Zinco
- Circuito RZ (rejeitos de Zinco)

O circuito de flutuação cobre-chumbo é alimentado pelo produto do circuito de moagem. Assim, o *overflow* dos ciclones secundários, gravita para o tanque de compensação Cu-Pb, onde é adicionado o reagente 527e.

O primeiro banco de células do circuito de flutuação de Cu-Pb é o desbaste Cu-Pb. O rejeito deste circuito, depois de condicionado com sulfato de Cobre (CuSO_4), constitui a alimentação do circuito de flutuação principal do zinco.

O concentrado do desbaste Cu-Pb constitui a alimentação do circuito da remoagem Cu-Pb e é remoído num moinho de bolas ($D \times L = 3,0 \times 5,4$ m acionado por um motor de 600 kW) em circuito fechado com uma bateria de 9 ciclones. O *underflow* dos ciclones recircula para o moinho, enquanto o *overflow* segue, por gravidade, para um estágio de desbaste do produto remoído (DPR) de Cu-Pb. O rejeito destes bancos juntamente com o rejeito dos acabamentos da flutuação de Zn, constitui alimentação do circuito RZ.

O concentrado do DPR alimenta o circuito das relavagens. O circuito das relavagens é constituído por quatro estágios, a funcionar em contracorrente, cujo rejeito é recirculado. O concentrado da 3ª relavagem é bombeado para a 4ª relavagem Cu-Pb, enquanto o rejeito é enviado para um estágio de purga. A 4ª relavagem Cu-Pb é realizada numa coluna de flutuação. O concentrado constitui o concentrado final de chumbo, sendo bombeado para o espessador de chumbo, enquanto o rejeito recircula para a 3ª relavagem.

A purga, tem com objetivo enviar para o rejeitado final as partículas de mineral de chumbo não flutuáveis, e que se não forem retiradas acabarão por prejudicar a flutuação do zinco no circuito RZ.

O circuito de flutuação do zinco é alimentado pelo rejeito do desbaste do Cu-Pb, onde na descarga dessas células é adicionado a primeira dose de sulfato de cobre (ativador da blenda). Este é bombeado para o Tanque de Compensação do desbaste do Zn onde é adicionado SIBX e MIBC. O concentrado do desbaste, em conjunto com o concentrado do acabamento grosseiro, constitui a alimentação nova do circuito da remoagem Zn. Este circuito é constituído por um moinho VertiMill VTM-1250, acionado por motor de 932 kW, e duas baterias de 18 ciclones, funcionando em circuito fechado com o moinho. Os rejeitos do acabamento grosseiro e acabamento DPR Zn, formam o rejeito do circuito principal de flutuação do zinco, estes juntam-se ao rejeito DPR Cu-Pb formando a alimentação do circuito RZ.

O *underflow* dos ciclones recircula para o moinho, enquanto o *overflow* alimenta, por gravidade, o DPR Zn/acabamento DPR Zn. O concentrado do DPR Zn é bombeado para a 1ª relavagem Zn, enquanto o rejeito, segue para o acabamento DPR Zn. O concentrado do acabamento DPR Zn recircula para o circuito de remoagem Zn, enquanto o rejeito se junta ao rejeito do acabamento grosseiro.

O concentrado da 1ª relavagem é bombeado para a 2ª relavagem, enquanto o rejeito recircula para a remoagem Zn. O concentrado da 2ª relavagem é bombeado para a 3ª relavagem, enquanto o rejeito retorna, por gravidade, à 1ª relavagem. O concentrado da 3ª relavagem constitui o concentrado final de zinco, sendo bombeado para o espessador de zinco, enquanto o rejeito recircula para a 2ª relavagem (SOMINCOR, 2020).

1.2.3.3 CIRCUITO DE REJEITOS DO ZN

O circuito RZ é alimentado pelo rejeitado do banco de células do DPR do circuito de Pb-Cu e pelo rejeitado dos acabamentos grosseiro e fino de zinco. O estágio inicial de flutuação do circuito RZ corresponde ao desbaste RZ. Na bomba que alimenta este estágio é adicionado sulfato de cobre, enquanto à cabeça destas células se adiciona SIBX (coletor de sulfuretos). Novas adições deste reagente são efetuadas ao longo deste banco de células. O concentrado deste estágio, seguindo a mesma filosofia do circuito RC da lavaria do cobre, segue para um estágio de remoagem ultrafina. O rejeito, juntamente com o rejeito do DPR RZ (desbaste produto remoído) e o fluxo “purga”, formam o rejeito final da lavaria de zinco.

O produto do IsaMill, juntamente com o *overflow* dos ciclones IsaMill, alimentam o circuito fino de flutuação, que começa com o DPR RZ. O rejeito deste estágio retorna para a alimentação do circuito RZ, enquanto o concentrado avança para as relavagens, neste caso alimentará a 1ª relavagem RZ. O rejeito desta retorna ao DPR RZ, enquanto o concentrado avança para a 2ª relavagem RZ.

Os estágios de flutuação 2ª e 3ª relavagens RZ estão unidos em “escada”, de modo que o rejeito da 3ª relavagem alimente a 2ª relavagem por gravidade. O rejeito da 2ª relavagem retorna à 1ª relavagem RZ, enquanto o concentrado alimenta a 3ª relavagem. O concentrado deste último estágio corresponde ao produto final deste circuito, designado de concentrado de zinco RZ. Este fluxo é misturado com o concentrado de zinco produzido pelo circuito principal de flutuação de zinco (SOMINCOR, 2020).

1.2.3.4 ESPESSAMENTO E FILTRAÇÃO

Os dois concentrados produzidos na lavaria de zinco, concentrado de chumbo e concentrado de zinco, têm linhas de espessamento, filtração e carregamento independentes. O espessamento do concentrado de Pb é efetuado num espessador convencional de 12 m de diâmetro. O *underflow* é bombeado para um tanque, que, por sua vez, alimenta um filtro de prensa de 12 placas. O produto filtrado, com cerca de 10 % de humidade, é descarregado em contentores. Estes contentores são colocados em camiões e seguem para o porto de Sines por via terrestre.

O concentrado de Zinco é bombeado para um espessador convencional de 20 m de diâmetro. O espessado é enviado para um tanque de armazenamento da alimentação à filtração do Zinco. Desse tanque, o concentrado é levado para dois filtros de prensa, idênticos aos utilizados na filtração de Cobre. Destes filtros o concentrado é transportado por correias e depositado no respectivo parque de concentrado. Neste parque existe um sistema de carregamento automático para contentores, embora exista a necessidade de ser alimentado por pá carregadora (SOMINCOR, 2020).

1.3 OBJETIVOS DA TESE

A hidromineralurgia é capaz de tratar, com eficiência, concentrados polimetálicos, assim como concentrados pobres e com elevado teor de penalizantes, que de outra forma não poderiam ser processados em refinarias convencionais. Permitindo obter um produto metálico final, de elevado grau de pureza, diretamente comerciável e de elevado valor acrescentado.

Este conceito é baseado na integração inteligente e adequada de tecnologias hidrometalúrgicas inovadoras, incluindo lixiviação e purificação com o objetivo de produzir no local vários metais refinados, como Cu, Zn e Pb. As tecnologias hidrometalúrgicas integradas representam um grande avanço tecnológico para a indústria minerometalúrgica do século XXI com o objetivo de desenvolver um negócio mais robusto e sustentável para beneficiar eficientemente minérios complexos e polimetálicos.

A primeira fase do trabalho consistirá na caracterização do concentrado polimetálico a estudar, através da descrição mineralógica e análises granulométrica e química. Segue-se a fase lixiviação através da utilização de diferentes reagentes, onde serão aplicadas as condições experimentais determinadas em estudos anteriores. Finalmente, se o tempo disponível para a elaboração da dissertação o permitir, concluir acerca da rentabilidade do processo de lixiviação relativamente à recuperação dos metais de interesse. As fases seguintes do processo não são objeto deste estudo.

2 ESTADO DE ARTE

2.1 PRINCÍPIOS GERAIS

2.1.1 BALANÇOS DE MASSA

O princípio da conservação da massa afirma que a matéria não é criada nem destruída. Este princípio, como muitas leis da física, é empírico. Em todos os processos, é necessário obedecer à lei da conservação de massa (Haseli, 2019). Considerando o estado estacionário, podemos matematicamente, traduzir esta lei da seguinte forma:

$$\sum \text{entradas} = \sum \text{saídas} \quad 2.1$$

Se, por outro lado, estivermos perante um estado transiente, impõem-se que se tenha em conta a evolução da quantidade dos constituintes no interior do sistema (Fiúza, 2011).

Apesar da quantidade total de matéria num determinado processo ser fixa, esta pode-se transformar de uma forma para outra. Considere-se, por exemplo, o processo de lixiviação do Cu. Neste processo, o Cu está inicialmente na fase sólida, passando depois para a solução líquida. A conservação da massa requer que a massa de Cu no estado inicial seja igual à massa de Cu no estado final.

Em cada nó do circuito do processo serão válidas duas equações de balanço, o balanço de massa global e o balanço de espécie útil.

$$\sum Q_{ei} = \sum Q_{si} \quad (\text{balanço de massa global}) \quad 2.2$$

$$\sum Q_{ei} \cdot Z_{ei} = \sum Q_{si} \cdot Z_{si} \quad (\text{balanço da espécie útil}) \quad 2.3$$

Representando **Q** caudais, **Z** concentrações, o índice **e** entradas e o índice **s** saídas da espécie **i**. Por cada constituinte haverá mais uma equação, de onde o número de equações será igual ao número de constituintes mais um (Fiúza, 2011).

2.1.2 LEIS DE FICK

Define-se difusão como um processo de transporte de um soluto no seio de uma solução originado pela agitação térmica molecular. Conhecida a agitação molecular nos sólidos, líquidos e gases, facilmente se compreende que o fenómeno da difusão é extremamente rápido nos gases, mais lento nos líquidos e quase nulo nos sólidos à temperatura ambiente (Fiúza, 2011).

Adolf Fick foi o primeiro a propor a relação fenomenológica para a difusão. Este postulou que ao considerar o fluxo de partículas (átomos, moléculas, iões, etc.) num sistema unidimensional causado por um gradiente de concentração, o fluxo pode ser expresso como:

$$J = \frac{dm}{dtA} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad 2.4$$

onde J (mol/m².s) é o fluxo, dm (mol) é a alteração na quantidade de matéria num curto espaço de tempo dt (s), A (m²) é a área, D (m²/s) é o coeficiente de difusão, C (mol/m³) é a concentração das partículas e x (m) é o parâmetro posição. O sinal negativo deve-se ao facto de que a difusão ocorre na direcção oposta ao aumento do gradiente de concentração. É de realçar que a primeira lei de Fick pode ser aplicada directamente apenas em regime de estado estacionário, onde a composição não muda com o tempo.

A segunda lei de Fick é obtida tendo em consideração o princípio da conservação de massa.

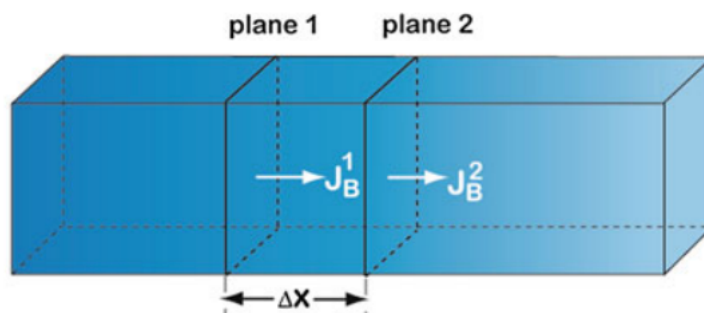


Figura 2.1 - Fluxo a atravessar um bloco de secção transversal retangular. Fonte (Paul et al., 2014)

Considere-se um bloco com área de secção transversal, se o fluxo que atravessa o plano x_1 é J_B^1 , então a quantidade total do composto B, que atravessa este plano num curto espaço

de tempo, δt , pode ser escrito como $J_B^1 \delta t$. Da mesma forma, a quantidade total de material que atravessa o plano x_2 pode ser escrita como $J_B^2 \delta t$. Se considerarmos $J_B^1 > J_B^2$, o aumento na concentração de B na pequena espessura de Δx pode ser escrito como:

$$\delta C_B = \frac{(J_B^1 - J_B^2) \delta t}{\Delta x} \quad 2.5$$

Além disso, uma vez que estamos a considerar apenas uma espessura Δx muito pequena, a variação de fluxo nesta região pode ser considerada linear de modo que,

$$\frac{\partial J_B}{\partial x} = \frac{J_B^2 - J_B^1}{\Delta x} = - \frac{J_B^2 - J_B^1}{\Delta x} \quad 2.6$$

Recorrendo à equação 2.5 e 2.6 considerando um tempo muito pequeno, podemos escrever,

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = - \frac{\partial J_B}{\partial x} \quad 2.7$$

Pela primeira lei de Fick (equação 2.4) e pela equação 2.7

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}) \quad 2.8$$

Para um coeficiente de difusão constante

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad 2.9$$

A equação acima é conhecida como a segunda lei de Fick (Paul et al., 2014).

2.1.3 CINÉTICA DA DISSOLUÇÃO

Solubilidade e dissolução

A solubilidade é a capacidade de um soluto para se dissolver num solvente puro, isto é, a quantidade máxima de soluto que um solvente pode dissolver em solução, para determinadas condições ambientais. A solubilidade é um processo termodinâmico, pois o sistema tenderá para o ponto de menor energia potencial (energia livre Gibbs) onde é mais estável. A dissolução, ao contrário da solubilidade, é um processo cinético, onde é possível atingir mais rapidamente, ou lentamente, o limite máximo de solubilidade. Compreende-se assim, que um soluto pode ter uma solubilidade baixa e uma alta taxa de dissolução.

A tendência para um soluto se dissolver numa solução depende fundamentalmente das interações intermoleculares que resultam em forças de coesão e adesão entre moléculas similares e não similares. A extensão em que as forças coesivas e adesivas prevalecem está correlacionada com a capacidade que um solvente tem para um soluto. Muitas vezes, essa capacidade também depende de condições específicas de temperatura e pressão atmosférica (Fox, 2014).

Mecanismo de dissolução

A dissolução de um sólido é um processo constituído por duas etapas:

- (A) Etapa na qual as moléculas no estado sólido se tornam solvatadas;
- (B) transporte destas moléculas dissolvidas para a solução;

Existem pelo menos três cenários para controlar o processo de dissolução:

1. A etapa (A) é muito mais rápida do que a etapa (B). Neste caso, a solubilidade de equilíbrio é rapidamente estabelecida na superfície e o transporte torna-se a etapa determinante;
2. A etapa (A) é muito mais lenta do que a etapa (B). Neste caso, a concentração perto da superfície é menor do que a sua solubilidade e a solvatação é a etapa limitante;

3. As etapas (A) e (B) são comparáveis não sendo nenhuma delas a etapa determinante;

Dissolução controlada por transporte: O primeiro modelo de dissolução controlado por transporte foi desenvolvido por Noyes e Whitney (1897), que propuseram que a taxa de dissolução é diretamente proporcional à diferença entre a solubilidade e a concentração em massa (Qiu, 2015):

$$\frac{dm}{dt} = k(C_s - C_b) \quad 2.10$$

onde, dm/dt é a taxa de dissolução do soluto (kg/s), m o material dissolvido (kg), t o tempo (s), k a constante da taxa de dissolução, C_s a solubilidade (mol/L) e C_b a concentração na solução no tempo t (mol/L) (Fox, 2014).

Nernst e Brunner melhoraram esta teoria ao apresentar o conceito de uma camada de difusão estática através da qual o soluto se difunde da superfície sólida para a solução, formando um perfil linear de difusão. Assim, a constante de taxa de dissolução será representada por:

$$k = A \frac{D}{d} \quad 2.11$$

sendo, A a área de superfície de uma partícula (m^2), D o coeficiente de difusão (m/s), d a espessura da camada de difusão (m).

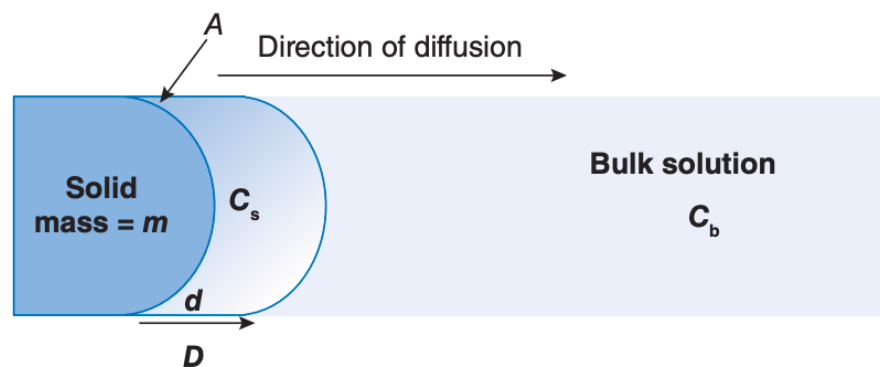


Figura 2.2 - Parâmetros de Noyes – Whitney e Nernst – Brunner para a taxa de dissolução. Fonte: (Fox, 2014)

Brunner (1904) demonstrou ainda que a constante k era proporcional à velocidade de agitação, sendo que a camada limite, atualmente conhecida como camada limite de Nernst, diminui com o aumento da agitação (Fox, 2014).

A Figura 2.3 representa a difusão de um soluto numa solução através da camada limite de Nernst. A linha sólida representa a verdadeira concentração do soluto, enquanto a linha a tracejado representa a concentração linear assumida (Fiúza, 2011).

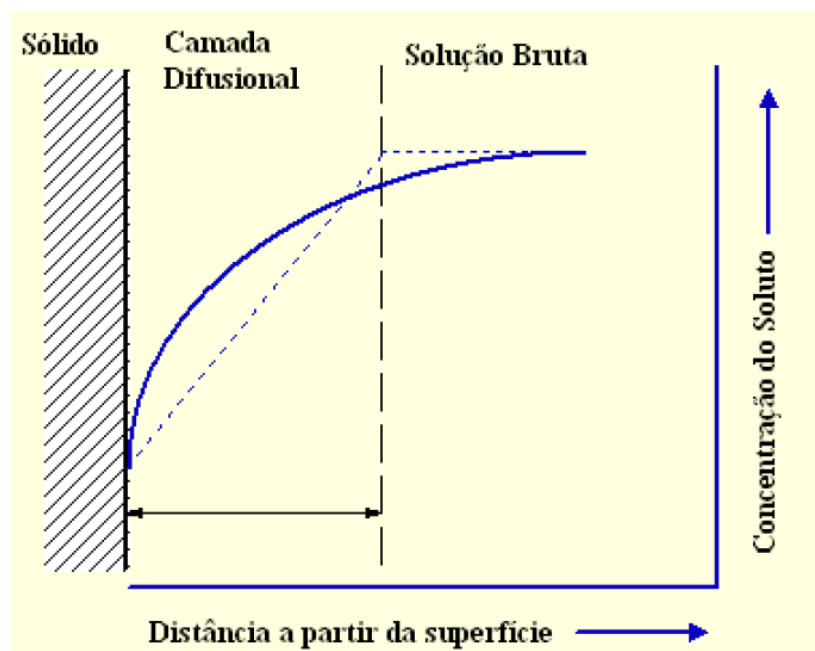


Figura 2.3 - Difusão através da camada limite de Nernst. Linha sólida representa a verdadeira concentração do soluto, enquanto que a linha a tracejado representa a concentração linear assumida

Fonte: (Fiúza, 2011)

2.2 LIXIVIAÇÃO

A lixiviação de metais é definida como a transferência de um metal de uma fase sólida para a fase líquida (Rodriguez-Freire et al., 2020). Esta dissolução quer-se tanto quanto possível seletiva quer seja para a produção de uma solução concentrada de um material sólido valioso, quer para libertar um sólido insolúvel, de um material pelo qual é contaminado (Fiúza, 2011).

2.2.1 TEORIA DA LIXIVIAÇÃO

A dissolução de um sólido num líquido compreende as seguintes etapas:

1. Transporte do(s) reagente(s) à superfície sólido-líquido pela difusão das suas moléculas através da camada limite de Nernst;
2. Adsorção dos reagentes pelo sólido;
3. Reação química à superfície;
4. Dessorção dos produtos da reação da superfície do sólido;
5. Transporte dos produtos solúveis para o exterior da superfície do sólido por difusão através da camada limite.

A velocidade da reação de dissolução pode ser comandada pelo processo de transporte que conduz os reagentes à superfície do sólido, ou pela reação química que tem lugar à superfície. Assim, se a reação química à superfície for muito rápida, a dissolução será controlada pelo transporte, sendo a cinética determinada pela difusão onde a agitação enérgica terá um efeito marcado sobre a velocidade de dissolução, assim como a concentração dos reagentes envolvidos. Se for a reação química à superfície que controla a dissolução, a cinética é determinada pela reação onde a temperatura se torna um fator determinante, assim como a pressão nos casos em que a temperatura deva ser relativamente elevada (Fiúza, 2011).

Considere-se uma reação heterogénea de dissolução de uma placa de sólido com área A imersa num reagente líquido de concentração c e, sendo a espessura da camada limite δ e a concentração na interface c_i . Posto isto, a dissolução pode ser controlada por diferentes etapas:

- Controlo difusional: quando a velocidade da reação química à superfície é superior à velocidade de difusão dos reagentes ($c_i=0$), a velocidade da reação expressa-se por,

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c - c_i) = k_1 A c \quad 2.12$$

- Controlo químico: quando a velocidade da reação química à superfície controla a dissolução, a velocidade da reação expressa-se por,

$$\frac{dc}{dt} = k_2 A c_i^n \quad 2.13$$

sendo n a ordem da reação.

- Controlo intermédio: ambas as velocidades são da mesma ordem de grandeza, formando-se um gradiente de concentração ao longo da camada limite de Nernst ($c_i \neq 0$)

$$\frac{dc}{dt} = k_1 A (c - c_i) = k_2 A c_i^n \quad 2.14$$

Se a reação for de primeira ordem ($n=1$), deduz-se que:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} A c = k A c \quad 2.15$$

Quando $k_1 \ll k_2$, a reação é controlada por difusão, então $k = k_1$, por outro lado, se $k_2 \ll k_1$, a reação é controlada quimicamente, sendo $k = k_2$ (Vila, 1995).

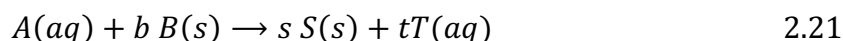
Estabelecendo uma correspondência entre as etapas de dissolução e o tipo de cinética associado vem que:

Tabela 2.1 - Tipo de cinética de cada etapa da dissolução em que os índices r e p significam reagente e produto, respetivamente, c^0 e c^s são as concentrações brutas na interface, respetivamente, β é a velocidade de agitação, n é um expoente e os restantes símbolos são constantes. Fonte: (Fiúza, 2011)

Etapa	Cinética
1. Difusão dos reagentes através da camada limite	$v = k_1 \cdot D_r (c_r^0 - c_r^s) \beta^n$ 2.16
2. Adsorção dos reagentes pelo sólido	$v = k_2 \cdot c_r^0$ 2.17
3. Reação química na superfície	$v = k (c_r^s)^n$ 2.18
4. Dessorção dos produtos da reação	$v = k''$ 2.19
5. Difusão dos produtos para o exterior	$v = k \cdot D_p (c_p^s - c_p^0) \beta^n$ 2.20

2.2.2 MODELOS DE LIXIVIAÇÃO

De forma a compreender os dois principais modelos para a cinética heterogénea da lixiviação, considere-se a seguinte situação genérica, onde um sólido B reage com um reagente aquoso A, produzindo um produto sólido S e um ião dissolvido T.



Consideram-se essencialmente dois modelos básicos para descrever a forma como os sistemas particulados irão reagir:

- Shrinking Particle Model (SPM), ou Modelo da Partícula Encolhedora;
- Shrinking Core Model (SCM), ou Modelo de Núcleo Encolhedor.

Shrinking Particle Model (SPM)

O SPM considera que a reação provoca a dissolução com consequente redução do calibre dos grãos e formação dos produtos de reação no estado líquido. Admite-se que a resistência é devida à difusão através da camada limite, sendo os produtos rapidamente conduzidos para o seio da solução bruta através de agitação (Fiúza, 2011).

Assim está-se perante uma cinética de controlo difusional que é descrita pela seguinte expressão:

$$r = R - \frac{kbC_A^0}{\rho}t \quad 2.22$$

sendo R o raio inicial da partícula, r o raio da partícula num instante t, b o coeficiente estequiométrico do reagente B (sólido), k o coeficiente de transferência de massa, c_A^0 a concentração do lixivante A e ρ a densidade da partícula.

Em ordem a t tem-se que:

$$t = \frac{\rho}{kbC_A^0}(R - r) \quad 2.23$$

De onde se deduz que o tempo necessário para que ocorra a dissolução completa da fase sólida ($r=0$), t_{com} é dado por:

$$t_{com} = \frac{\rho R}{kbC_A^0} \quad 2.24$$

Tendo em conta que o rendimento da lixiviação é $\eta = 1 - \frac{r^3}{R^3}$, tem-se que:

$$1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}} = \frac{kbC_A^0}{R\rho} t \quad 2.25$$

Shrinking Core Model (SCM)

O SCM considera que a reação do grão se dá com a formação de um núcleo central, de raio consecutivamente menor, à medida que este vai reagindo. Desta reação resulta uma camada constituída por um produto de reação ou por um composto inerte. Durante este processo admite-se que a forma e tamanho da partícula se mantêm (Fiúza, 2011).

O passo limitador desta cinética de reação dependerá da natureza da camada exterior formada, mais concretamente da porosidade desta. Assim, se a camada for porosa não haverá resistência à difusão dos reagentes, caso contrário estes terão que se difundir através da camada até atingirem a superfície da partícula.

Quando a difusão do reagente através da camada limite é o passo limitador, a concentração do reagente é uniforme na camada e praticamente nula na interface camada limite/seio da solução e a cinética do reagente B (sólido) descreve-se por:

$$r^3 = R^3 - \frac{3kbR^2C_A^0}{\rho} t \quad 2.26$$

Sendo a mesma simbologia que a utilizada na expressão análoga para o modelo da partícula encolhedora.

A mesma expressão em ordem ao tempo expressa-se por:

$$t = \frac{\rho}{3kbR^2C_A^0}(R^3 - r^3) \quad 2.27$$

De onde se deduz que o tempo necessário para que ocorra a dissolução completa da fase sólida ($r=0$), t_{com} é dado por:

$$t_{com} = \frac{\rho R}{3kbC_A^0} \quad 2.28$$

Tendo em conta que $\eta = 1 - \frac{r^3}{R^3}$, tem-se que:

$$t = \frac{\rho R}{3kbC_A^0} \cdot \eta \quad 2.29$$

De onde se deduz que (Fiúza, 2011):

$$\eta = \frac{t}{t_{com}} \quad 2.30$$

Difusão através da camada de produtos

Quando ocorre a difusão através da camada de produtos a concentração do reagente A é uniforme desde o seio da solução até à superfície da camada de produtos de reação e tende para zero junto à superfície do núcleo. A expressão que descreve este fenómeno é a seguinte:

$$\frac{R^2}{6} - \frac{r^2}{2} + \frac{r^3}{3R} = \frac{D_e C_a b}{\rho} t \quad 2.31$$

sendo D_e a difusividade efetiva, C_a a concentração do reagente A no seio da solução e a restante simbologia igual à das expressões anteriores.

A mesma expressão em ordem ao tempo expressa-se por:

$$t = \frac{\rho}{D_e C_a b} \left(\frac{R^2}{6} - \frac{r^2}{2} + \frac{r^3}{3R} \right) = \frac{\rho \cdot R^2}{6 D_e C_a b} \left(1 - 3 \left(\frac{r}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right) \quad 2.32$$

De onde se deduz que o tempo necessário para que ocorra a dissolução completa da fase sólida ($r=0$), t_{com} é dado por:

$$t_{com} = \frac{\rho R^2}{6 D_e C_a b} \quad 2.33$$

Tendo em conta que $\eta = 1 - \frac{r^3}{R^3}$, tem-se que (Fiúza, 2011):

$$\frac{t}{t_{com}} = \frac{6 D_e C_a b}{\rho R^2} t = 1 - 3(1 - \eta)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \eta) \quad 2.34$$

Cinética quimicamente controlada

Para cinéticas quimicamente controladas a concentração do reagente A é constante ao longo da camada limite até à superfície da partícula. No estado estacionário, a cinética é de 1ª ordem e irreversível, expressando-se por:

$$r = R - \frac{kbC_A}{\rho} t \quad 2.35$$

Sendo k uma constante de cinética e a restante simbologia homóloga às expressões anteriores.

O tempo necessário para que ocorra a dissolução completa da fase sólida ($r=0$), t_{com} é dado por:

$$t_{com} = \frac{\rho R}{C_A b k} \quad 2.36$$

Em termos de rendimento tem-se que (Fiúza, 2011):

$$1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}} = \frac{t}{t_{com}} = \frac{k b C_A}{\rho R} t \quad 2.37$$

2.2.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO

Efeito da agitação

O aumento da agitação pode reduzir a espessura da camada de difusão, tendo o seguinte efeito nos dois mecanismos de lixiviação:

- A lixiviação quimicamente controlada não é afetada, ou é afetada de forma limitada, pois a reação química é muito mais lenta do que a difusão através da camada de difusão.
- Na lixiviação controlada por difusão, a taxa de lixiviação aumenta com o aumento da agitação à medida que a camada de difusão diminui (Sandström, 2006). Nesta situação, verifica-se que a velocidade de dissolução é proporcional à potência n da velocidade de agitação (rpm), sendo $n \leq 1$. O valor de n pode ser obtido por regressão linear entre o logaritmo da velocidade de dissolução e o logaritmo da velocidade de agitação. No entanto, a dissolução não aumenta indefinidamente com a agitação porque, a partir de certo ponto, há a interferência de outros fatores, nomeadamente a formação de bolsas de ar (Fiúza, 2011).

Efeito da temperatura

A temperatura é um fator de grande importância para a cinética de lixiviação, e em geral uma temperatura mais elevada produz uma cinética de lixiviação mais rápida:

- Para a lixiviação quimicamente controlada, a taxa de crescimento aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 2.38$$

sendo k a velocidade específica, E_a a energia de ativação, A o fator de frequência, T a temperatura absoluta e R a constante dos gases perfeitos.

- Para lixiviação controlada por difusão, a constante de difusão aumenta linearmente com o aumento da temperatura de acordo com a equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{2\pi r \mu} \quad 2.39$$

sendo R a constante dos gases perfeitos, N o número de Avogadro, r o raio das partículas que se difundem, μ a viscosidade dinâmica e o quociente R/N representa a constante de BOLTZMANN (Sandström, 2006).

Assim, a energia de ativação dos processos controlados por difusão varia entre 1 e 3 kcal/mol, enquanto, para um processo quimicamente controlado é normalmente superior a 10 kcal/mol. Os processos intermédios têm energia de ativação entre 5 e 8 kcal/mol (Fiúza, 2011).

Efeito da concentração dos reagentes

De uma forma geral, a taxa de lixiviação aumenta com o aumento da concentração do reagente, mas apenas até um determinado nível máximo. O mecanismo de lixiviação pode ser alterado como resultado de alterações na concentração do reagente, por exemplo, deixar de ser controlado quimicamente para passar a ser controlado por difusão quando a concentração do reagente é aumentada (Sandström, 2006).

Assim, para baixas concentrações do reagente, as reações têm uma baixa energia de ativação, enquanto para concentrações elevadas a energia de ativação é elevada. Por outro lado, para baixas concentrações do reagente a sua difusão é lenta controlando todo o processo (Fiúza, 2011).

Efeito do calibre

A cinética de dissolução será afetada de maneiras diferentes pelo calibre das partículas caso seja uma lixiviação quimicamente controlada ou controlada por difusão. Geralmente, calibres menores produzem cinéticas de lixiviação mais rápidas.

- Para lixiviação quimicamente controlada, a dependência é proporcional a $\frac{1}{R}$
- Para lixiviação controlada por difusão, a dependência é proporcional a $\frac{1}{R^2}$

Estas dependências são demonstradas nas equações 2.36 e 2.33, respetivamente.

2.2.4 TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES

Os diagramas de Eh-pH, ou diagramas de Pourbaix, são construídos sob a suposição de que o sistema está em equilíbrio com água ou melhor, com os três componentes essenciais da água, H (+1), O (-2) e e (-1). Os diagramas são divididos em áreas, cada uma das quais representa uma espécie predominante localmente. O Eh representa o potencial de oxidação-redução com base no potencial padrão do hidrogénio, enquanto o pH representa a atividade do ião hidrogénio. O diagrama Eh-pH pode descrever não só os efeitos de variação de potencial e de pH, mas também de complexos, temperatura e pressão. Por convenção, os diagramas de Eh – pH contemplam sempre a área de estabilidade termodinâmica da água, definida por duas linhas diagonais tracejadas (Huang, 2016).

Na construção de diagramas Eh – pH é necessário compreender que para todas as reações de oxidação – redução pode-se escrever a semi-reação:

$$\text{Estado reduzido} = \text{Estado oxidado} + ne \quad 2.40$$

Onde n representa o número eletrões envolvidos na semi-reação.

O correspondente potencial de oxidação-redução pode ser escrito por,

$$Eh = Eh^0 + \frac{RT}{(n \times F)} \times \ln \left(\frac{[\text{estado oxidado}]}{[\text{estado reduzido}]} \right) \quad 2.41$$

Sendo Eh^0 o potencial redox padrão, R é a constante dos gases, T a temperatura em Kelvin e F a constante de Faraday.

Para a semi-reação:



Pode-se escrever, a 25°C, que:

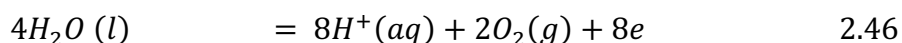
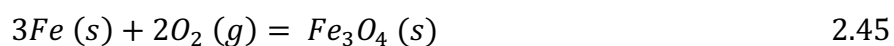
$$Eh = Eh^0 + \frac{0,0592}{n} \times \log \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \quad 2.43$$

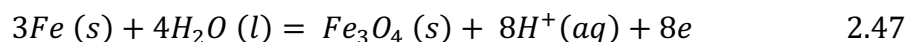
e,

$$Eh^0 = \frac{\Delta Gr}{(n \times F)} \quad 2.44$$

Sendo ΔGr a variação da energia livre da reação.

As equações 2.43 e 2.44 são a base para o cálculo dos diagramas. Segue-se, a título exemplificativo, a obtenção da reta que representa a reação de oxidação do ferro a magnetite.





A energia livre da reação é calculada por:

$$\begin{aligned} \Delta G_{Fe_3O_4}^\circ + 8\Delta G_{H^+}^\circ - 3\Delta G_{Fe}^\circ - 4\Delta G_{H_2O}^\circ &= \Delta Gr \\ -242,4 + (8 \times 0) - (3 \times 0) - (4 \times -56,69) &= -15,6 \text{ kcal} \end{aligned} \quad 2.48$$

Da relação,

$$\begin{aligned} Eh^0 &= \frac{\Delta Gr}{(n \times F)} \\ Eh^0 &= \frac{-15,6}{8 \times 23,06} = -0,084 \text{ V} \end{aligned} \quad 2.49$$

A reação representada em 2.47 pode ser expressa pela equação de Eh,

$$Eh = -0,084 + \frac{0,0592}{8} \times \log \left(\frac{[Fe_3O_4][H^+]^8}{[Fe]^3[H_2O]^4} \right) \quad 2.50$$

Uma vez que as atividades do Fe_3O_4 , Fe e H_2O são iguais à unidade resulta,

$$Eh = -0,084 + \frac{0,0592}{8} \times \log([H^+]^8) \quad 2.51$$

Sendo $pH = -\log [H^+]$,

$$Eh = -0,084 - 0,059pH \quad 2.52$$

Da equação anterior pode deduzir-se que, num digrama Eh-pH, a reação de oxidação do ferro a magnetite é representada por uma linha reta de declive igual a -0,059 e uma ordenada na origem igual ao potencial de oxidação padrão (Garrels & Christ, 1965).

Assim, uma das abordagens para construir um diagrama Eh-pH é calcular as equações de equilíbrio entre pares de espécies e construir o diagrama traçando as linhas de equilíbrio

resultantes. Os diagramas de Eh-pH são utilizados em diversas áreas desde a metalogênese, estudo da corrosão e passivação de metais, tratamento de águas e adsorção, e também no processamento mineral (Huang, 2016).

Considere-se o seguinte diagrama de Pourbaix para o sistema Cu – H₂O:

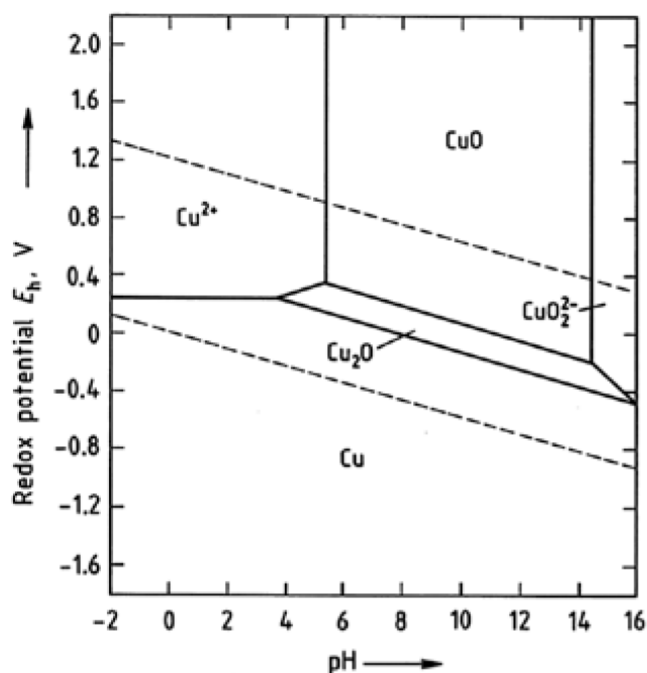


Figura 2.4 - Diagrama Eh - pH para o sistema Cu - H₂O. Fonte: (Fiúza, 2011)

As linhas a tracejado representam os limites de estabilidade da água, ou seja, abaixo do limite inferior o potencial de oxidação redução é tão reduzido que a água se decompõe libertando hidrogénio, acima do limite superior o ambiente é tão oxidante que ela se instabiliza libertando oxigénio. Analisando a Figura 2.4 pode concluir-se que o óxido cúprico pode ser solúvel num ácido forte, ou numa base forte. Relativamente às condições redox, este óxido é solubilizado apenas em condições oxidantes (Fiúza, 2011).

2.3 LIXIVIAÇÃO SELETIVA – ESTADO DE ARTE

2.3.1 COBRE

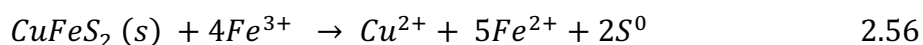
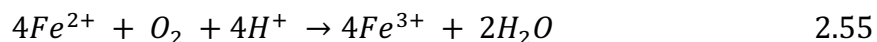
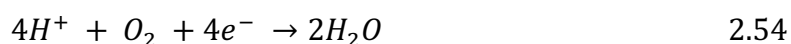
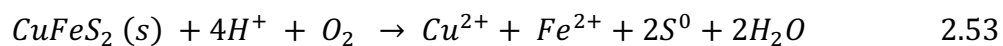
O elemento cobre (Cu) data a sua descoberta na pré-história, pertence ao grupo 11 e ao período 4 da tabela periódica, apresenta uma densidade de 8,96 (g/cm³), tem uma massa atómica relativa 63,546 e ocorre comumente nos estados de oxidação +2 e +1.

Historicamente, o cobre foi o primeiro metal a ser trabalhado. Foi a descoberta de que este poderia ser endurecido com um pouco de estanho para formar a liga de bronze que deu o nome à Idade do Bronze. Tradicionalmente, é um dos metais usados para fazer moedas. O cobre metálico ocorre naturalmente, mas a sua maior fonte são os minerais, como calcopirite e bornite, ambos sulfuretos de Cu. O cobre é obtido a partir desses minérios por fusão, lixiviação e eletrólise. Os principais países produtores de cobre são Chile, Peru e China. Grande parte do Cu é utilizado na produção de cabos elétricos e equipamentos elétricos, como motores. Isto deve-se ao facto de possuir condutibilidades térmicas e elétricas elevadas. Este metal é também utilizado na construção (por exemplo, telhados e canalização) e maquinaria industrial (Chemistry, 2021).

De entre os vários estudos relativos à lixiviação de Cu, destacam-se os seguintes:

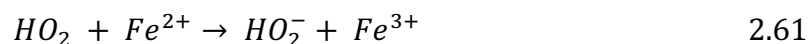
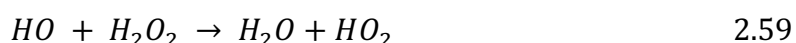
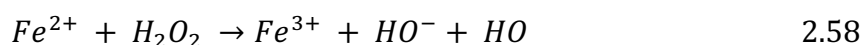
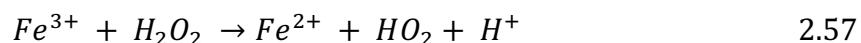
- a) An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl (Zhong & Li, 2019)*

A extração de cobre da calcopirite (CuFeS_2) é normalmente desacelerada pelas camadas de passivação formadas na superfície da CuFeS_2 . Este estudo investigou a lixiviação ácida de CuFeS_2 na presença de NaCl e os resultados mostraram que o NaCl desempenhou um papel significativamente positivo, como catalisador, na extração de Cu numa solução saturada em ar, representando uma alternativa mais económica industrialmente. Menores granulometrias do minério de CuFeS_2 resultaram numa recuperação de Cu mais alta, e o pH = 1,0 foi o ótimo, comparativamente com valores de 0,5 e 1,5. Além disso, o incremento da concentração de NaCl aumentou significativamente a taxa de extração e recuperação de Cu. A extração de Cu foi ainda incrementada com o aumento da temperatura, atingindo 100 % de recuperação de Cu aos 75 °C, NaCl 0,1 M, durante 144 h. A lixiviação da CuFeS_2 pode ser separada em duas etapas. Numa primeira fase, de acordo com reação (2.53) terá lugar a oxidação da CuFeS_2 e a redução de O_2 (2.54). Com o progresso da lixiviação, as concentrações de Cu e Fe solúveis aumentam devido à sua extração e libertação para a solução. Entretanto, o Fe^{2+} formado pela oxidação (equação 2.53) será oxidado pelo O_2 (2.55) para gerar Fe^{3+} , que por sua vez, poderá prosseguir a oxidação da CuFeS_2 (2.56) (Zhong & Li, 2019).



*b) Atmospheric leaching of chalcopirite in the presence of some polar organic reagents:
A comparative study and optimization (Ghomi et al., 2019)*

Neste texto, uma solução de ácido sulfúrico contendo peróxido de hidrogénio (H_2O_2) como oxidante, foi utilizada para a lixiviação da calcopirite à pressão ambiente e temperaturas até 65 °C. A lixiviação à pressão atmosférica da calcopirite com recurso ao ácido sulfúrico requer fortes condições de oxidação. O peróxido de hidrogénio além de ser um oxidante forte não contamina a solução pois os produtos da sua reação são apenas água. Recentes investigações mostraram que a presença de alguns solventes orgânicos polares no licor de lixiviação aumenta a eficiência da lixiviação do cobre, provavelmente devido à estabilização do peróxido de hidrogénio, evitando a sua decomposição. A decomposição férrica catalisada do H_2O_2 pode ser expressa por:



Os reagentes orgânicos comportam-se como armadilhas ao radical HO retardando assim a decomposição. Os radicais HO podem oxidar os compostos orgânicos de acordo com a reação 2.62:



Compararam-se cinco reagentes orgânicos polares: acetona, etanol, etilenoglicol, isopropanol e metanol, exatamente nas mesmas condições que o ensaio sem reagente

polar orgânico. Verificou-se que o isopropanol é significativamente mais eficaz do que outros e que o etanol foi considerado o mais fraco. A eficiência de lixiviação aumentou surpreendentemente de menos de 50 % para mais de 80 % pela adição de 1 mol/L de isopropanol na solução de lixiviação. A condição otimizada para lixiviação foi encontrada com: 1,5 mol/L H_2SO_4 , 2 mol/L H_2O_2 , 2 mol/L de isopropanol e temperatura de 65 °C , tendo sido o rendimento de cobre dissolvido de 85 %, após 120 min (Ghomi et al., 2019).

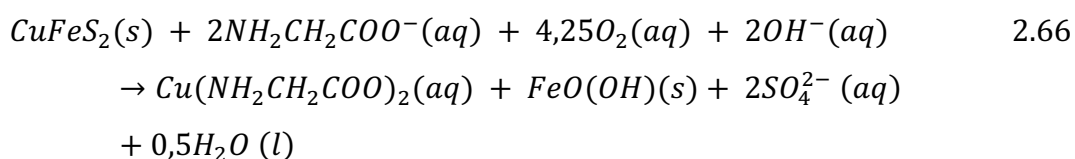
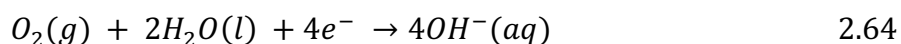
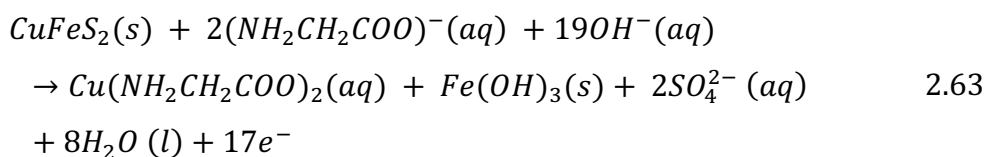
c) Enhancing chalcopyrite leaching by tetrachloroethylene-assisted removal of sulphur passivation and the mechanism of jarosite formation (Kartal et al., 2020)

A formação de camadas de passivação como enxofre elementar e jarosite ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$) são típicas da lixiviação da calcopirite. As condições de lixiviação da CuFeS_2 estudadas foram: uma solução de ácido sulfúrico à temperatura de 75 °C e potencial redox de 750 mV (em relação ao elétron padrão de hidrogênio). Os autores concluíram que após adicionar 20 %, em volume, de tetracloretileno (TCE) na solução de lixiviação, o enxofre elementar foi dissolvido e a superfície de passivação foi removida logo no estágio inicial de lixiviação, a uma taxa de aproximadamente 600 % em comparação com a lixiviação sem TCE. O TCE caracteriza-se por ser um reagente com baixa toxicidade e pela capacidade de dissolver o enxofre. Em estágios posteriores da lixiviação, as concentrações crescentes de Fe^{3+} , da dissolução da calcopirite, e K^+ (catião potássio), possivelmente da dissolução de pequenas quantidades de minerais de ganga, resultou na precipitação de uma camada de jarosite. Esta camada por si só não representa uma camada de passivação, devido à alta porosidade, contudo o enxofre elementar preenche os poros, por isso a camada fica quase impermeável resultando em passivação após 80 % do cobre ter sido lixiviado. Apesar do TCE ser eficaz, é necessário manter as concentrações de Fe^{3+} e K^+ em níveis baixos (Kartal et al., 2020).

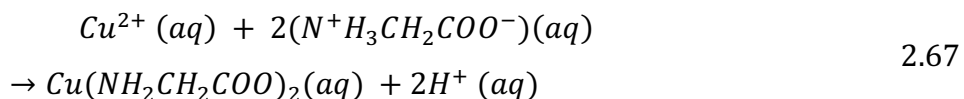
d) Glycine leaching of Sarcheshmeh chalcopyrite concentrate at high pulp densities in a stirred tank reactor (Khezri et al., 2020)

O aminoácido glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) caracteriza-se por ser não tóxico, não volátil e não inflamável resultando num reagente seguro e ambientalmente benigno. Assim, neste trabalho é estudada a lixiviação de um concentrado de calcopirite da Mina de Cobre

Sarcheshmeh (Kerman, Irão) num meio de glicina. A dissolução da calcopirite na glicina ocorre de acordo com as seguintes reações:



O mecanismo de complexação de Cu na solução de glicina pode ser descrito por:



O efeito de alguns parâmetros críticos da lixiviação, incluindo a concentração de glicina (0,4–2 M), temperatura (30–90 °C), agitação (250–750 rpm), pH (9–12), fluxo de oxigénio (0,5–2 L/min) e densidade da polpa (1–20 %) foram testados. Os resultados mostram que um aumento na temperatura de 30 para 60 °C aumentou a extração de cobre. Mas em condições de temperatura >60 °C há diminuição, resultado da conversão da glicina a glicinato e diminuição da solubilidade do oxigénio. Além disso, tempos de lixiviação prolongados em níveis de pH mais elevados (10,5 e 12) levaram a uma diminuição na extração de cobre, principalmente devido à precipitação química de sulfureto de cobre e cristalização de glicinato de cobre. Ao aumentar a densidade da polpa de 1 para 20 %, a extração de cobre diminuiu significativamente principalmente como consequência da precipitação parcial do cobre dissolvido. Assim, devido à alta taxa inicial de lixiviação e à precipitação de fases contendo cobre, para polpas com altas densidades, os processos de lixiviação com glicina são recomendados para o tratamento de concentrados de calcopirite de baixo teor, minérios ou rejeitos (Khezri et al., 2020).

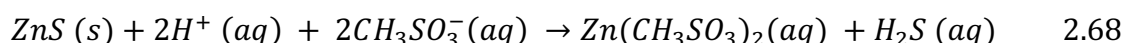
2.3.2 ZINCO

O zinco (Zn) foi identificado como elemento em 1746, contudo era já conhecido dos Gregos e dos Romanos desde 20 anos A.C. Pertence ao grupo 12 e ao período 4 da tabela periódica, apresenta uma densidade de 7,134 (g/cm³) e geralmente é encontrado no estado de oxidação Zn²⁺. O zinco é encontrado em diversos minérios, sendo os principais a blenda ou esfalerite (ZnS), a smithsonite (ZnCO₃), a hemimorfite (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O) e a hidrozincolite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆). As principais áreas de mineração localizam-se na China, Austrália e Peru. A produção mundial é de mais de 11 milhões de toneladas por ano. Este metal é muito utilizado para galvanizar outros metais, como o ferro, prevenindo assim a oxidação deste. Grandes quantidades de zinco são ainda usadas para produzir fundidos sob pressão, que são importantes na indústria automóvel, elétrica e de ferragens. O óxido de zinco é amplamente utilizado na fabricação de muitos produtos, como tintas, borracha, cosméticos, produtos farmacêuticos, plásticos, sabões, baterias, têxteis e equipamentos elétricos. O sulfureto de zinco é utilizado na fabricação de tintas luminosas, lâmpadas fluorescentes e telas de raio-x (Chemistry, 2021).

São inúmeros os estudos da lixiviação do Zn, destacando-se os seguintes:

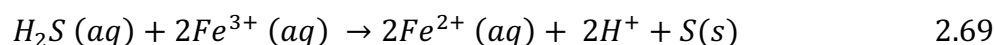
- a) *Ferric methanesulfonate as an effective and environmentally sustainable lixiviant for Zn extraction from sphalerite (ZnS) (Nikkhou et al., 2021)*

Este artigo surge com o objetivo encontrar uma alternativa aos processos de sinterização – fundição e ustulação - lixiviação, que envolvem elevadas temperaturas e produzem dióxido de enxofre, prejudicial ao meio ambiente. O ácido metanosulfónico (CH₃SO₃H) é um ácido forte, baixa corrosividade, alta estabilidade contra hidrólise, pressão de vapor muito baixa e, portanto, não liberta substâncias voláteis perigosas sob condições operacionais. A dissolução da esfalerite ocorre segundo a reação:

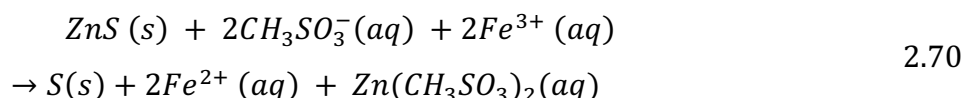


Os autores mostraram que: 99,3 % de Zn foi extraído de partículas de esfalerite, de calibre 106 - 150 μm, após lixiviação a 70 °C durante 96 h num sistema de metanossulfonato

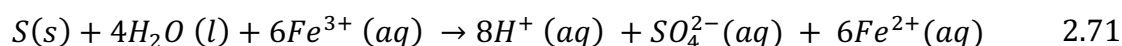
férrico a 0,8 M. O processo de lixiviação tem como subproduto o enxofre elementar, em vez do dióxido de enxofre, segundo a reação:



Assim, a reação global (2.70) de substituição da esfalerite por enxofre é:



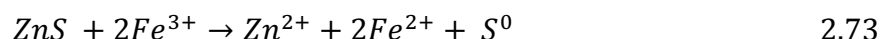
O enxofre elementar pode ser oxidado a sulfato (SO_4^{2-}),



A precipitação de anglesite ($PbSO_4$), equação 2.72, que em alguns casos ocorreu, criando uma superfície de passivação, sugere que a concentração de Pb^{2+} deve ser controlada ao aplicar metanossulfonato férrico para a extração de Zn (Nikkhou et al., 2021).

b) Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate (Santos et al., 2010)

Neste texto é referida a lixiviação atmosférica de um concentrado de esfalerite num meio de sulfato e cloreto férrico. A dissolução da esfalerite, neste meio, dá-se segundo a seguinte reação:



concluindo que com uma relação sólido/líquido de 5 % (p/v) foi possível lixiviar 95 % de zinco após 2 h, com uma solução de 0,5 M de H_2SO_4 e 0,5 M $Fe_2(SO_4)_3$ a 80 °C. Os elementos menores Cu, As, Sb e Bi também foram completamente lixiviados, enquanto a lixiviação

de cobre foi favorecida pelo uso de meio cloretado. Analisando os resíduos da lixiviação, observou-se que estes não apresentaram alteração na composição da esfalerite, indicando que a lixiviação da esfalerite envolve a quebra da sua estrutura e libertação de todos os seus constituintes (Santos et al., 2010).

c) Variable surface passivation during direct leaching of sphalerite by ferric sulfate, ferric chloride, and ferric nitrate in a citrate medium (Nikkhou et al., 2019)

Neste trabalho foram estudados o mecanismo e a cinética de lixiviação da esfalerite na gama de temperatura de 35 – 130 °C usando três oxidantes, sulfato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto de ferro (FeCl_3) e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), e observada passivação da superfície e o rendimento. O processo de lixiviação mais lento foi com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, devido à formação de camadas superficiais de passivação formadas por enxofre no estágio inicial e por sulfatos hidratados de Fe e Zn, em fases posteriores. A formação de sulfatos reduziu a extração de Zn resultando na sua lixiviação incompleta. Usando FeCl_3 , a lixiviação foi mais rápida, contudo a formação de enxofre superficial também causou passivação. A lixiviação em $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi a mais rápida de todas, visto que o enxofre inicialmente formado foi rapidamente oxidado a ácido sulfúrico e, portanto, a passivação foi desprezível. Esta elevada eficiência, quando o nitrato de ferro está presente, deve-se ao facto de tanto o Fe^{3+} como NO_3^- , resultantes da dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, atuarem como agentes oxidantes (Nikkhou et al., 2019).

2.3.3 CHUMBO

O elemento Chumbo (Pb) é extraído há mais 6000 anos, pertence ao grupo 14 e ao período 6 da tabela periódica, apresenta uma densidade de 11,3 (g/cm^3), tem uma massa atómica relativa 207,2 e ocorre comumente nos estados de oxidação +4 e +2. O chumbo é amplamente utilizado nas baterias de automóveis, pigmentos, munições, revestimento de cabos, pesos, cintos de peso para mergulho, vidro de cristal de chumbo, proteção contra radiação e em algumas soldas. O chumbo é obtido principalmente a partir do mineral galena por processos de flutuação e ustulação (Chemistry, 2021).

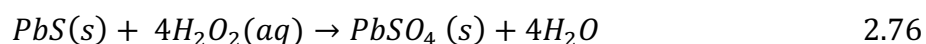
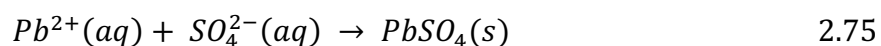
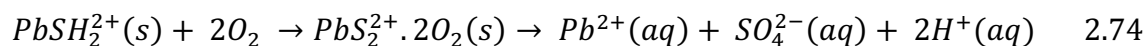
De entre os vários estudos relativos à lixiviação de Pb, destacam-se os seguintes:

a) *Diagnostic leaching of galena and its oxidation products with EDTA (Greet & Smart, 2002)*

Este artigo estuda o uso de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) para extrair produtos da oxidação de chumbo da galena (PbS). Primeiro demonstraram que todos os produtos de oxidação de galena contendo oxigénio (isto é, sulfatos, hidróxidos, óxidos e carbonatos) são rapidamente solubilizados em EDTA. Em segundo lugar, concluíram que o EDTA não extrai o chumbo diretamente das partículas de galena não reagidas. Este estudo desenvolveu uma técnica de extração com EDTA melhorada, posteriormente comparada com outras técnicas utilizadas na indústria de mineração (Greet & Smart, 2002).

b) *Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide (Aydoğan et al., 2007)*

Neste trabalho é investigada a cinética da lixiviação do chumbo, proveniente da galena, em soluções de ácido acético com peróxido de hidrogénio, em relação à velocidade de agitação, temperatura, concentração do ácido e concentração de H_2O_2 . A oxidação da galena começa com a adsorção de H^+ na superfície do enxofre presente nesta. Em contacto com o ar e água, formam-se hidróxidos na superfície desta, geralmente com défice de iões Pb^{2+} sob os hidróxidos. A dissolução é bastante mais rápida em condições ácidas comparativamente às condições alcalinas, iniciando-se a dissolução, na presença de oxigénio, com a protonação na superfície da galena, $PbSH_2^{2+}$ (2.74). Posteriormente, há a formação de sulfato de chumbo tanto pela reação com O_2 , como com o H_2O_2 (2.75 e 2.76).

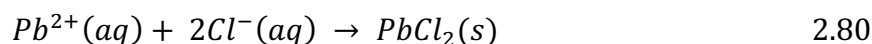
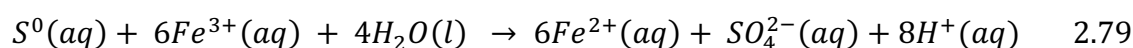
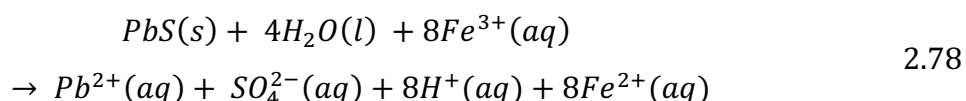
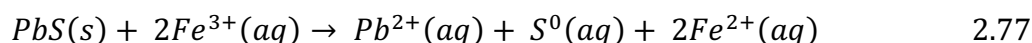


Os resultados indicam que a dissolução da galena é controlada por uma reação química à superfície com uma energia de ativação aparente de 65,6 kJ mol⁻¹ na faixa de temperatura 30 – 70 °C (Aydoğan et al., 2007).

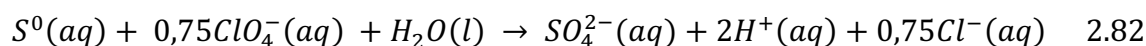
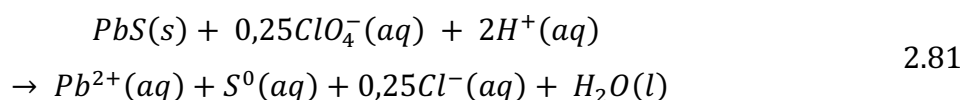
c) Formation mechanisms of surface passivating phases and their impact on the kinetics of galena leaching in ferric chloride, ferric perchlorate, and ferric nitrate solutions (Nikkhou et al., 2020)

Os processos hidrometalúrgicos de extração de Pb a partir da galena são ambientalmente aceitáveis quando comparados com os processos pirometalúrgicos. Durante a lixiviação deste mineral há a formação fases sólidas secundárias, que tornam a superfície do grão passiva, resultando num impacto negativo no processo e extração de Pb. Neste trabalho foi estudada a lixiviação da galena em soluções de FeCl₃, Fe(ClO₄)₃ e Fe(NO₃)₃. As reações químicas que traduzem a lixiviação da galena na presença destes três sais são as seguintes:

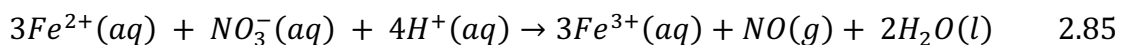
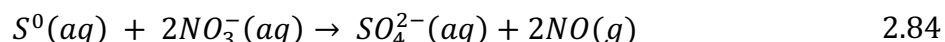
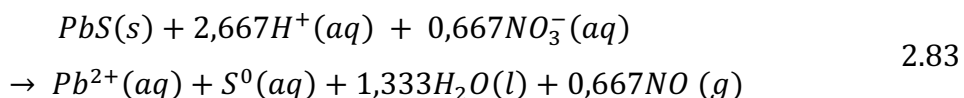
Lixiviação na presença do FeCl₃:



Lixiviação na presença do Fe(ClO₄)₃:



Lixiviação na presença do Fe(NO₃)₃:



Foram investigados os efeitos da concentração do sal (0,42 e 0,84 M), temperatura (35 – 90 °C), tempo (até 1440 h), razão sólido líquido (0,5 - 50 g/ L) e granulometria (até 355 µm) nos mecanismos e cinética de lixiviação da galena. Os resultados mostram que a lixiviação com FeCl₃ foi menos eficaz devido à precipitação de cotunnite (PbCl₂) formando uma camada na superfície da galena, e uma camada de enxofre elementar na cotunnite, diminuindo a extração de Pb para valores inferiores a 9 %. A lixiviação em soluções de Fe(ClO₄)₃ e Fe(NO₃)₃ foi mais eficaz, comparativamente com FeCl₃, atingindo 100 % de extração de Pb. A lixiviação com Fe(NO₃)₃ foi a mais rápida dos três sais de ferro (Nikkhou et al., 2020).

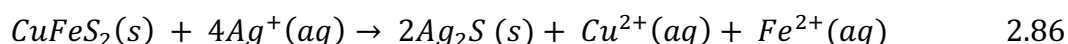
2.3.4 PRATA

O elemento Prata (Ag) é conhecido desde aproximadamente 3000 A.C., pertence ao grupo 11 e ao período 5 da tabela periódica, apresenta uma densidade de 10,5 (g/cm³), tem uma massa atômica relativa 107,868 e ocorre comumente nos estados de oxidação 2 e 1. É usada em joalheria, ligas dentárias, ligas de solda e brasagem, contatos elétricos e baterias. Mesmo com o aparecimento da fotografia digital, os sais de prata ainda são importantes na produção de imagens de alta qualidade e na proteção contra cópias ilegais. A prata está associada a minérios como argentite (Ag₂S) e clorargirite (AgCl). No entanto, é extraída principalmente de minérios de chumbo-zinco, cobre, ouro e cobre-níquel como subproduto (Chemistry, 2021).

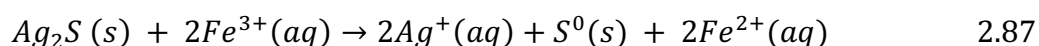
Para além do interesse económico inerente à concentração da Ag, esta tem também um importante e já conhecido papel como catalisador das reações de dissolução de minérios de Cu, como a calcopirite. O estudo que se segue revela isso mesmo:

a) The interaction of Ag⁺ with synthetic chalcopyrite in the presence of Fe³⁺ and Cu²⁺ in sulfuric acid solutions (Li et al., 2020)

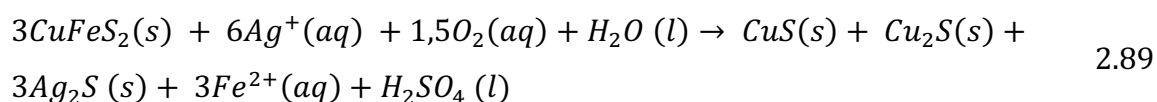
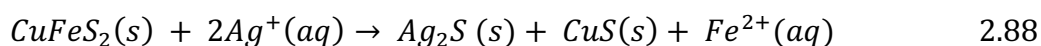
Este trabalho investiga a interação entre Ag^+ e Cu^{2+} com a calcopirite sintética sob condições oxidantes em soluções ácidas de sulfato férrico (50 mM Fe^{3+}). É sugerido que a presença de iões Ag^+ contribui para a catalisação da reação de lixiviação. Um primeiro mecanismo sugere que inicialmente os iões Ag^+ substituem os átomos de cobre e ferro da calcopirite segundo a reação:



Posteriormente, o Ag_2S é oxidado pelos iões Fe^{3+} resultando numa camada porosa de enxofre



Um segundo mecanismo indica que o Ag^+ promove a conversão da calcopirite em covelite (CuS) ou calcocite (Cu_2S),



Consequentemente a CuS e Cu_2S reagem com o Fe^{3+} para formar enxofre na superfície do mineral.

Após a adição de Ag^+ (por exemplo, concentração de 20 mg/L) em soluções contendo Cu^{2+} , a taxa de oxidação da calcopirite aumentou de $1,08 \times 10^{-6}$ para $12,65 \times 10^{-6}$ A/cm². Em contraste, a adição de 5 e 50 mM Cu^{2+} às soluções contendo Ag^+ diminuiu a taxa de oxidação da calcopirite de $20,79 \times 10^{-6}$ para $12,6 \times 10^{-6}$ e $19,50 \times 10^{-6}$ A/cm², respetivamente. Os ensaios de lixiviação confirmaram assim um efeito positivo do ião Ag^+ na dissolução da calcopirite (Li et al., 2020).

2.4 ARTIGO DE BASE À DISSERTAÇÃO

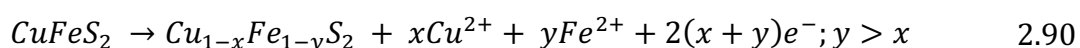
Um dos objetivos da elaboração desta dissertação, tal como referido no capítulo 1.1, é o teste da aplicabilidade de um processo de lixiviação ao minério de Cu e ao minério de Zn

e Pb da SOMINCOR, tendo em vista uma recuperação de Cu, Zn, Pb e Ag na forma metálica. Para a implementação desta nova abordagem, teve-se como base o trabalho: “*A novel hydrometallurgical treatment for the recovery of copper, zinc, lead and silver from bulk concentrates*”.

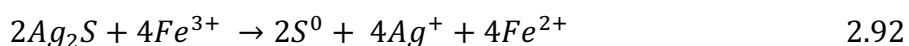
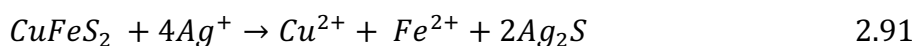
A novel hydrometallurgical treatment for the recovery of copper, zinc, lead and silver from bulk concentrates (Lorenzo-Tallafigo et al., 2021)

Neste trabalho, onde foi utilizado o minério de sulfuretos complexos primário da faixa piritosa ibérica (zona profunda de Las Cruces), após uma flutuação global, é testada a lixiviação de um concentrado com 2,9 % Cu, 7,4 % Zn, 2,5 % de Pb e 67 ppm de Ag. O processo consiste em duas etapas de lixiviação férrica, sendo uma catalisada com prata, seguidas por uma lixiviação em meio cloretado.

Na primeira etapa de lixiviação férrica, o objetivo é a dissolução da esfalerite, e sulfuretos de cobre secundários. Os sulfuretos primários, como a calcopirite caracterizam-se por ter um comportamento refratário, fruto da formação de uma camada de passivação que dificulta a difusão do ião férrico. A passivação resulta da formação de uma camada de sulfureto não estequiométrico como consequência do ferro ser mais reativo que o cobre, que permanece na superfície da calcopirite sem reagir. Esta formação dá-se segundo a seguinte reação:



Na segunda etapa de lixiviação, é adicionado um sal de prata para catalisar a oxidação da calcopirite. A atividade catalítica pode ser explicada pela formação de Ag_2S na superfície da calcopirite, o que evita a refratariedade. O sulfureto de prata é dissolvido pelos iões férricos reiniciando o ciclo.

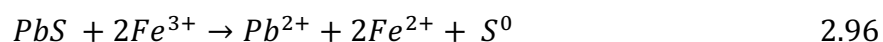
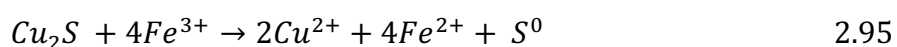
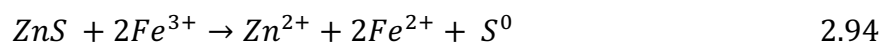
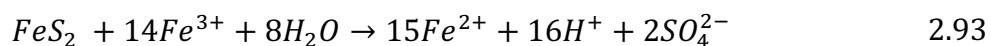


Como o ião Ag^+ é adsorvido na superfície de calcopirite formando sulfureto de prata, resulta numa redução da produção de enxofre na superfície do mineral que, por sua vez, aumentam a cinética de dissolução da calcopirite.

Caso o sal de prata fosse adicionado no início do processo, ocorreria a passivação da esfalerite, não se recuperando Zn.

O resíduo das etapas de lixiviação anteriores (0,3 % Cu, 0,8 % Zn, 3,3 % Pb, 1438 ppm Ag, 38,0 % Fe e 6,6 % S_0), é tratado por uma lixiviação em meio cloretado, com o objetivo de recuperar Pb e Ag. Este tipo de processo é caracterizado por recorrer aos seguintes reagentes: NaCl, $MgCl_2$ ou $CaCl_2$, que são usados como fonte de cloreto, $FeCl_3$, H_2O_2 , NaClO ou $Ca(ClO)_2$, como agentes oxidantes, e HCl ou H_2SO_4 para acidificar as soluções de lixiviação.

As reações que se seguem caracterizam o processo completo, sendo as reações 2.91 a 2.97 correspondentes às lixiviações férricas, e a 2.98 e 2.99 à lixiviação em meio cloretado.



Neste trabalho, foram alcançadas recuperações superiores a 95 % de Zn, Cu e Pb, bem como a recuperação total do catalisador (Lorenzo-Tallafigo et al., 2021).

3 MATERIAIS E METODOLOGIAS

No capítulo 1 foram apresentados os objetivos que nos propusemos desenvolver ao longo deste trabalho. Para isso, definiu-se um fluxo de concentrado das lavarias de Cu e Zn da SOMINCOR. Estes dois fluxos foram posteriormente combinados de forma a criar um material que representasse um concentrado global de diversos metais. Por motivos estratégicos para a empresa, os fluxos escolhidos foram as alimentações aos circuitos de moagem ultrafina (circuito IsaMill) de ambas as lavarias. Posteriormente, foram executados ensaios de lixiviação com este concentrado e analisados os seus resultados. Neste capítulo serão descritas as metodologias e os materiais necessários para o desenvolvimento de todo o trabalho de investigação.

3.1 RECOLHA DA AMOSTRA DE CONCENTRADO

O processo de recolha de amostra compreendeu alguns princípios base como a estabilidade de ambos os circuitos de processamento mineral, um volume de amostra que garantisse a representatividade do material, e a execução do processo de amostragem efetuando o corte dos fluxos exatamente ao mesmo tempo na lavaria do Cu e na lavaria do Zn.

3.1.1 RECOLHA DA AMOSTRA DE CONCENTRADO DA LAVARIA DO CU

Partindo do pressuposto que todos os intervenientes no processo de amostragem possuem os equipamentos de proteção individual, para o processo de amostragem do caudal de alimentação ao Isamill do circuito RC da lavaria do Cu (Figura 3.1) foram necessários baldes e um cortador.



Figura 3.1 – Local de recolha da amostra de concentrado na lavaria do Cu (alimentação ao IsaMill do circuito RC)

Durante o processo de amostragem dos fluxos, com o objetivo de tornar a amostra o mais representativa possível, foram consideradas as seguintes regras/princípios:

- Toda a extensão do fluxo foi amostrada;
- Toda a extensão do fluxo foi amostrada durante o mesmo período de tempo;
- O cortador intersectou o fluxo segundo um plano normal à trajetória deste;
- A abertura do cortador é suficientemente larga, para garantir que não há perdas de partículas de calibres superiores;
- O cortador tinha capacidade suficiente para executar um corte completo sem transbordar;
- As perdas de material foram evitadas ao máximo.

Foram recolhidos cerca de 10 litros de amostra, durante aproximadamente 20 minutos de amostragem.

3.1.2 RECOLHA DA AMOSTRA DE CONCENTRADO DA LAVARIA DO ZN

Os pressupostos e o material necessário para a amostragem do fluxo na lavaria do Zn foram os considerados na amostragem na lavaria do Cu. O local de amostragem foi a descarga das células do desbaste do circuito do RZ (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Local de recolha da amostra de concentrado na lavaria do Zn (descarga das células do desbaste do circuito do RZ)

Foram recolhidos cerca de 7 litros de amostra, durante aproximadamente 20 minutos de amostragem.

3.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE CONCENTRADO

Uma vez recolhidas as amostras de concentrados da lavaria do Cu e da lavaria do Zn procedeu-se à filtração das mesmas, em filtros de vácuo, e à secagem em estufa durante 8 h a 60 °C (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Filtros de vácuo (esquerda) e estufa (direita)

Posteriormente, realizou-se a desintegração do material seco e a sua pesagem. Cada um dos concentrados secos foi dividido recorrendo ao esartejador Jones (Figura 3.4) até se obter 5 kg de cada um dos materiais. Foram combinados e misturados de forma intensiva.



Figura 3.4 – Esartejador Jones

O resultado foi um total de 10 kg de amostra cuja origem é 50 % da alimentação ao circuito de moagem ultrafina da lavaria do Cu e 50 % da alimentação ao circuito de moagem ultrafina da lavaria do Zn.

Toda a amostra foi novamente esquetejada e dividida em amostras de aproximadamente 250 gramas. Estas foram de seguida congeladas de forma a prevenir a alteração/oxidação do minério.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE CONCENTRADO

3.3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A análise granulométrica da amostra foi realizada com recurso ao equipamento Mastersizer 3000 da marca Malvern, existente no Laboratório Metalúrgico da lavaria do Zn da mina de Neves-Corvo. Este equipamento faz a medição da difração de um feixe de luz laser. Para isso, um feixe de luz laser passa através da amostra, previamente dispersa em água, e é medida a variação angular na intensidade do espalhamento da luz. Partículas grandes possuem ângulos pequenos em relação ao feixe de luz, e partículas pequenas espalham a luz em ângulos maiores. Assim, este processo implica que, sequencialmente, se realize um ciclo de lavagem, leitura do background, e a introdução de uma pequena quantidade de amostra até que seja atingido o intervalo de obscuração predefinido pelo software. A análise granulométrica foi feita em triplicado, sendo que os valores utilizados resultaram da média aritmética das três medições realizadas.



Figura 3.5 – Equipamento Mastersizer 3000 da marca Malvern

3.3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química da amostra de concentrado compreendeu a solubilização da amostra seguida da respetiva análise no espectrofotómetro de absorção atómica (EAA). A solubilização da amostra compreendeu as seguintes etapas:

1. Pesagem, para um reator de *teflon* de 50 mL, de 0,2000 g de amostra. A amostra tinha uma granulometria com um F80 inferior a 74 μm .
2. Digestão ácida com 2 mL de ácido fluorídrico (HF) concentrado e 6 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, levando à secura em banho de areia.
3. Repetição do passo anterior mais duas vezes.
4. Adição ao resíduo 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e secura em banho de areia.
5. Retoma do resíduo das amostras com 4 mL de HNO_3 concentrado e transferência para um balão volumétrico de 50 mL de capacidade. Ajustar o volume com água bidestilada e agitar bem.

A análise química no espectrofotómetro de absorção atómica implica a utilização de soluções padrão dos diferentes metais. A Tabela 3.1 resume as concentrações dos padrões utilizados:

Tabela 3.1 - Concentrações dos padrões utilizados para a análise química no espectrofotómetro de absorção atómica

Padrão	Cu mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L	Ag mg/L
S1	0	0	0	0
S2	0,4	0,1	5	0,2
S3	1	0,2	10	0,4
S4	2	0,4	20	0,8
S5	4	1	40	2

O equipamento utilizado para a análise foi o espectrofotómetro Zeenit 700 p da Analytik Jena presente no laboratório da FEUP (Figura 3.6).



Figura 3.6 – Espectrofotômetro Zeenit 700 p da Analytik Jena

Foram caracterizadas quimicamente três amostras de concentrado, tendo sido, para efeitos de cálculo, utilizada a média aritmética dos resultados obtidos nas três análises.

3.3.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A análise mineralógica foi realizada pelo geólogo – mineralogista Dr. Álvaro Manuel Madureira Pinto. Para esta análise a amostra de concentrado foi dividida, por hidrociclonagem, em várias frações granulométricas, tendo resultado num total de seis classes granulométricas. As primeiras cinco frações granulométricas correspondem às recolhidas em cada um dos ciclones do hidrociclosizer: Ciclone 1 (50 μm), Ciclone 2 (39 μm), Ciclone 3 (28 μm), Ciclone 4 (19 μm) e Ciclone 5 (9 μm). A sexta fração granulométrica corresponde ao material ultrafino do *overflow* do ciclone 5 do hidrociclosizer.

O objetivo do presente estudo consiste na caracterização mineralógica das diferentes classes granulométricas do produto selecionado, procurando reunir o seguinte conjunto de informação, para cada uma das frações constituintes da amostra:

1. Identificação das fases minerais constituintes;
2. Determinação do estado de libertação das fases principais;

3. Tipo de partículas mistas (associações minerais existentes em mistos);
4. Análise modal;
5. Obtenção de fotomicrografias de cada um dos produtos estudados.

A caracterização mineralógica foi realizada em microscópio ótico de luz refletida linearmente polarizada.

A análise modal foi efetuada pelo método de contador de pontos, com contagens de 1000 pontos para cada uma das análises modais efetuadas. Como é sabido, para que uma contagem de pontos tenha correspondência a uma percentagem em volume, têm de ser assumidos dois pressupostos:

1. Todas as partículas são esferas perfeitas;
2. Todas as esferas têm a mesma dimensão.

Só desta forma é que um ponto pode ser considerado informação suficiente para representar uma área, e por sua vez, essa área representar um volume, permitindo extrapolar que um ponto representa um volume. Se as superfícies polidas estudadas contiverem partículas com uma grande variedade de dimensões granulométricas, essa contagem não tem a robustez suficiente para que os dados recolhidos possam ser assumidos como verdadeiros. A forma de minimizar o erro e poder validar os dados, obtidos por esta via, consiste em subdividir uma amostra num número suficientemente alargado de tranches granulométricas, com intervalos suficientemente apertados, para que se possa “grosseiramente” satisfazer as duas condições atrás mencionadas.

3.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

A dissolução dos minerais acontece quando no interior do reator são criadas condições químicas, p.ex determinadas condições de pH, e oxidação – redução, que caem fora do campo de estabilidade de cada mineral. As Figuras 3.7, 3.8 e 3.9, representam os diagramas Eh – pH das espécies minerais que pretendíamos lixiviar, com exceção da calcopirite que não aparece no diagrama referido. A região sombreada a vermelho nas figuras indica as condições que se devem atingir, durante a lixiviação, por forma a que a dissolução ocorra. De uma forma geral, para as espécies minerais em questão, condições ácidas e oxidantes possibilitam a sua dissolução.

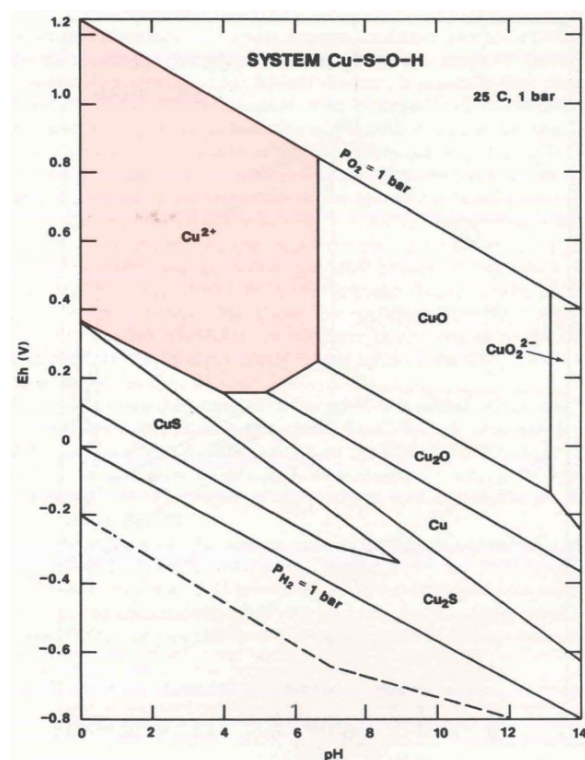


Figura 3.7 - Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-S-O-H, a 25°C e 1 bar (Brookins, 2012).

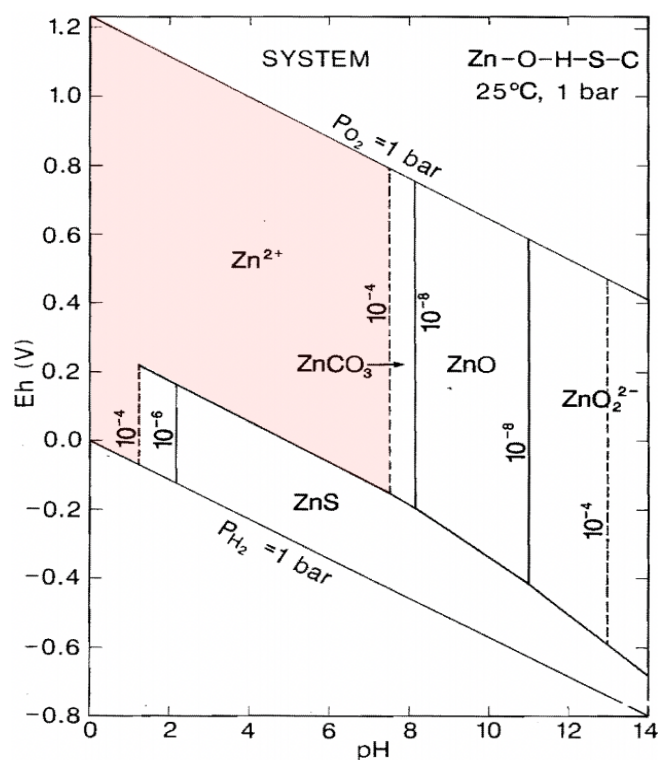


Figura 3.8 - Diagrama Eh - pH para o sistema Zn-O-H-S-C, a 25°C e 1 bar de pressão (Brookins, 2012).

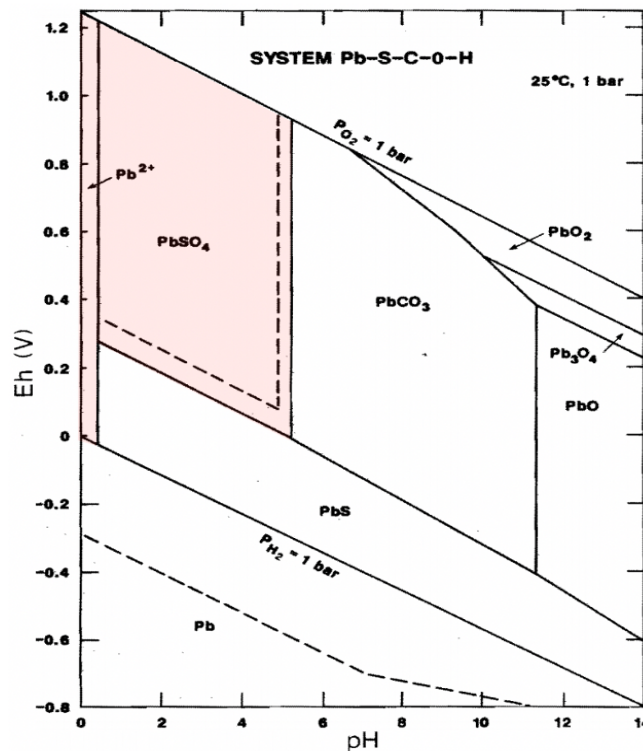


Figura 3.9 - Diagrama Eh - pH para o sistema Pb-S-C-O-H, a 25°C e 1 bar de pressão (Brookins, 2012).

Tendo por base a bibliografia mencionada no capítulo 2.4, cada ensaio de lixiviação contemplou 3 etapas:

- lixiviação em meio sulfúrico com sulfato férrico;
- lixiviação em meio sulfúrico com sulfato férrico e nitrato de prata;
- lixiviação em meio clorídrico.

Sendo o nosso objetivo uma lixiviação seletiva de Cu, Zn, Pb e Ag, pretendia-se, na primeira etapa de lixiviação (em meio sulfúrico com sulfato férrico) recuperar o máximo de Zn, na segunda fase (lixiviação férrica catalisada com nitrato de prata) obter o máximo de Cu e na terceira etapa (lixiviação em meio clorídrico) recuperar o máximo de Pb e Ag.

O esquema do processo geral de lixiviação será do tipo corrente cruzada, no que respeita ao sentido relativo dos fluxos. A Figura 3.10 representa esse esquema e o tipo de lixiviação executada em cada etapa.

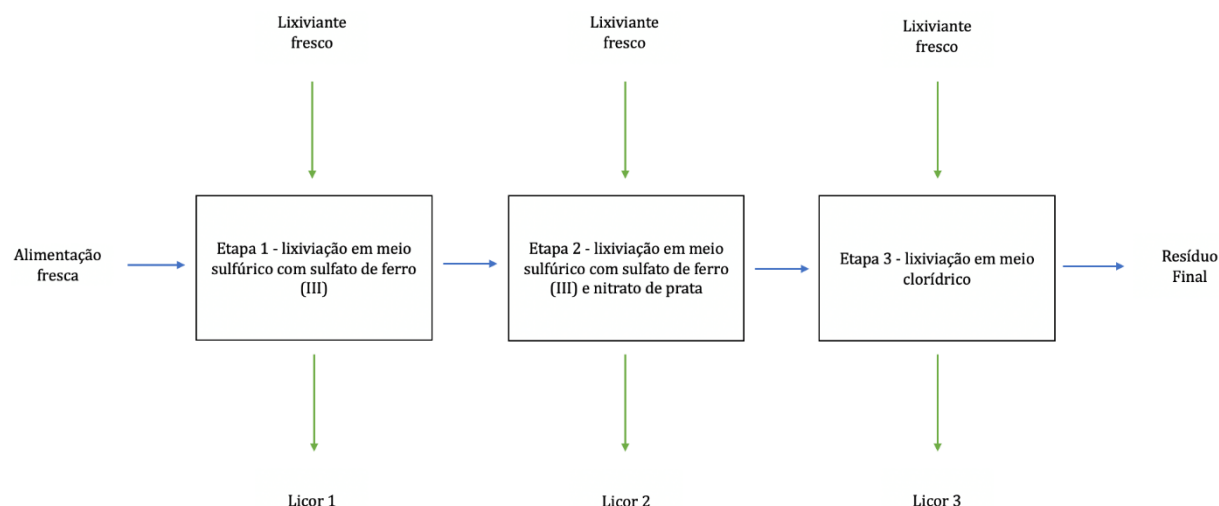


Figura 3.10 - Esquema do processo geral de lixiviação

Cada ensaio realizado contemplou sempre a execução das três etapas de lixiviação de forma sequencial e completa. A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros utilizados num ensaio padrão:

Tabela 3.2 -Parâmetros utilizados num ensaio padrão

Etapa 1	
Massa de concentrado [g]	40
Razão mássica S/L [%]	12
H ₂ SO ₄ [g/L]	20
Iões Fe(III) ¹ [g/L]	35
Temperatura [°C]	80
Tempo lixiviação [h]	4
Agitação [rpm]	425
Etapa 2	
Massa aproximada de concentrado ² [g]	40
Razão mássica S/L [%]	12
H ₂ SO ₄ [g/L]	20
Iões Fe(III) ¹ [g/L]	35
Iões Ag ³ [g Ag/kg concentrado]	1
Temperatura [°C]	80

¹ Iões férricos provenientes do sulfato de ferro (III) (Fe₂(SO₄)₃·5H₂O)

² Esta massa de concentrado refere-se ao resíduo da lixiviação anterior

³ Iões prata provenientes do nitrato de prata (AgNO₃)

Tempo lixiviação [h]	6
Agitação [rpm]	425
Etapas 3	
Massa aproximada de concentrado ² [g]	40
Razão mássica S/L [%]	20
HCl[M]	0,5
Iões Fe(III) ⁴ [g/L]	5
NaCl [g/L]	250
Temperatura [°C]	80
Tempo lixiviação [h]	2
Agitação [rpm]	425

Com o objetivo de estudar a influência de diferentes condições de lixiviação no rendimento, após a definição de um ensaio padrão, Tabela 3.2 , foram variados alguns parâmetros experimentais, Tabela 3.3. Em cada ensaio apenas um parâmetro foi variado, tendo sido mantidos constantes as restantes etapas.

Tabela 3.3 - Parâmetros variados em cada uma das etapas da lixiviação

Etapa 1			Etapa 2			
Tempo lixiviação [h]	Concentração H ₂ SO ₄ [g/L]	Fe(III) [g/L]	Tempo lixiviação [h]	Temperatura [°C]	Agitação [rpm]	Concentração Ag [g/kg concentrado]
2	15	25	2	60	200	0,5
4	20	30	4	70	300	1
6	25	35	6	80	425	1,5

Consideraram-se como parâmetros constantes, em todas etapas de todos os ensaios, a massa de concentrado, fixada em 40 g e a razão sólido líquido que na etapa 1 e 2 se fixou em 12 % e na etapa 3 em 20 %.

Todos os ensaios foram realizados num reator de 500 mL, colocado numa manta de aquecimento de controlo de temperatura automático, de forma a manter constante a temperatura média definida. A polpa foi continuamente agitada com um agitador

⁴ Iões férricos provenientes do cloreto de ferro (III) (FeCl₃)

mecânico, com uma haste de 35 cm de altura e uma pá tipo barco revestida a *teflon* com 6,5 cm de diâmetro (Figura 3.11).



Figura 3.11 – Equipamento para o ensaio de lixiviação

3.4.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM MEIO SULFÚRICO COM SULFATO DE FERRO (III)

A lixiviação em meio sulfúrico com sulfato de ferro (III) utilizou como agente oxidante o sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e como agente acidificante o ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Como referido anteriormente, o objetivo desta etapa era a dissolução da blenda, que se processa segundo a reação 2.73, e de alguns sulfuretos de cobre secundários, caso existissem.

O ensaio iniciou-se com a preparação de uma solução aquosa de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e H_2SO_4 , com as concentrações referidas na Tabela 3.3. Tendo em conta o volume do reator

disponível, 500 mL, e a razão sólido líquido a usar - 12 %, fixou-se, a massa de amostra (concentrado do minério) em 40 g, por isso foram preparados 333,3 mL de solução lixiviante. A solução preparada, foi colocada no reator e aquecida, numa manta de aquecimento, até à temperatura pretendida, neste caso, 80 °C. Atingida essa temperatura é então adicionada a amostra de concentrado, ligada a agitação, fixada em 425 rpm, e iniciada a contagem do tempo de lixiviação. No final do ensaio, a polpa foi filtrada, com recurso a uma bomba de vácuo, o licor, depois de medido o seu volume, foi preservado para análise química em EAA, e o resíduo sólido transferido novamente para o reator para iniciar a segunda etapa de lixiviação.

3.4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM MEIO SULFÚRICO COM SULFATO DE FERRO (III) E NITRATO DE AG

A segunda etapa é a lixiviação do resíduo do ensaio anterior em meio sulfúrico (lixiviante) com sulfato de ferro (III) (oxidante) e nitrato de Ag (catalisador). Esta etapa tem como objetivo principal a dissolução da calcopirite, que se processa de acordo as reações 2.53 a 2.56. Caso a blenda ainda não tenha sido completamente dissolvida a sua lixiviação também poderá ocorrer nesta fase.

O ensaio consistiu em preparar a solução aquosa de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 e AgNO_3 , com concentrações de iões Fe(III) de 35 g/L, H_2SO_4 de 20 g/L e iões Ag de 1 g /kg concentrado. Como no ensaio prévio, trabalhou-se com uma razão sólido líquido de 12 % e, como a massa de concentrado tinha sido fixada em 40 g, foram preparados 333,3 mL. A solução, já no reator, foi aquecida, numa manta de aquecimento, até atingir a temperatura pretendida. Atingida a essa temperatura é adicionado o resíduo sólido da lixiviação anterior, a agitação ligada e o tempo de lixiviação iniciado. Quando o ensaio terminou a polpa foi filtrada com recurso a uma bomba de vácuo, o licor preservado para análise química, e o resíduo sólido transferido novamente para o reator para iniciar a terceira etapa de lixiviação.

3.4.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM MEIO CLORÍDRICO

A fase final da sequência de corresponde à lixiviação em meio clorídrico, que utilizou como agente oxidante o cloreto de ferro (III), FeCl_3 , como agente acidificante o ácido

clorídrico, HCl, e como fonte principal de íões cloreto o NaCl. Nesta etapa, para além da lixiviação do Pb da galena e da prata, segundo as reações 2.77 a 2.80, era também objetivo do ensaio recuperar toda a prata adicionada na fase 2 do processo.

O ensaio consistiu em preparar um volume de solução aquosa de FeCl₃, HCl e NaCl, de forma a que a razão sólido líquido seja 20 % e as concentrações de íões Fe(III) de 5 g/L, HCl de 0,5 M e NaCl de 250 g/L. Como a massa de concentrado se fixou nos 40 g, foram preparados 200 mL de solução lixiviante. A solução, já no reator, foi aquecida, numa manta de aquecimento, até atingir a temperatura pretendida, neste caso de 80 °C. Atingida a temperatura é adicionado o resíduo sólido da lixiviação anterior, a agitação ligada e fixada em 425 rpm e a contagem do tempo de lixiviação iniciado. Após duas horas a polpa foi filtrada, com recurso a uma bomba de vácuo, e o licor preservado para análise química.

3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS LICORES

Os licores, obtidos nos diversos ensaios de lixiviação realizados, foram analisados, após diluição, recorrendo ao espectrofotómetro de absorção atómica Zeenit 700 p da Analytik Jena. Antecedendo a fase de análise, foi necessário proceder à diluição dos diferentes licores, por forma a que a concentração de cada elemento se encontrasse dentro da respetiva reta de calibração que era construída e que varia com o limiar de deteção do equipamento.

3.6 MATERIAIS NECESSÁRIOS

Para a realização dos ensaios de lixiviação e análises químicas foram utilizados os seguintes materiais:

- Esquartejador Jones;
- Recipientes plásticos;
- Sacos plásticos;
- Provetas de 500 mL e 200 mL;
- Pompe;
- Pipetas graduadas 1 mL, 5mL e 10 mL;
- Balões volumétricos de 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL e 1000 mL;
- Balanças: Radwag 6/A2/C/2 e Chyo JL – 180;

- Varetas de vidro;
- Esguicho de água;
- Manta de aquecimento Fibroman HT – W 500 ML – Selecta;
- Reator de borossilicato (500 mL);
- Coluna de condensação;
- Agitador Heidolph RZR 202;
- Termómetro;
- Medidor de Eh e pH Metrohm 913 pH Meter;
- Placa de aquecimento;
- Reator de *teflon* de 50 mL;
- Granulómetro laser Malvern - Mastersizer 3000;
- Analisador de absorção atómica Zeenit 700 p da Analytik Jena;
- Filtros de papel;
- Bomba de vácuo.

Os reagentes utilizados nos ensaios realizados foram os seguintes:

Tabela 3.4 – Reagentes químicos utilizados e respetiva composição química, massa molar e concentração

Reagente	Composição Química	Massa Molar	Concentração
Sulfato de Ferro (III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	489,96	-
Cloreto de Ferro (III)	FeCl_3	162,202	-
Cloreto de Sódio	NaCl	58,44	-
Nitrato de Prata	AgNO_3	169,87	-
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98,08	96 %
Ácido Clorídrico	HCl	36,46	37 %

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Da análise granulométrica ao concentrado resultou a distribuição granulométrica, na forma de cumulante inferior, presente na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores resultantes da análise granulométrica e respetiva média aritmética

	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média
Calibre (μm)	Cumulante (%)	Cumulante (%)	Cumulante (%)	Cumulante (%)
1000	100,00	100,00	100,00	100,00
700	100,00	100,00	100,00	100,00
500	100,00	100,00	100,00	100,00
400	100,00	100,00	100,00	100,00
355	100,00	100,00	100,00	100,00
315	100,00	100,00	100,00	100,00
280	100,00	100,00	100,00	100,00
250	100,00	100,00	100,00	100,00
224	99,98	100,00	99,99	99,99
180	99,82	99,90	99,90	99,87
140	99,30	99,43	99,46	99,40
125	98,90	99,06	99,08	99,01
112	98,38	98,57	98,56	98,50
90	96,85	97,09	97,02	96,99
63	92,76	93,06	92,97	92,93
56	90,91	91,22	91,18	91,10
45	86,76	87,09	87,17	87,01
36	81,47	81,80	82,04	81,77
32	78,27	78,60	78,90	78,59
25	70,77	71,07	71,45	71,10
20	63,26	63,50	63,89	63,55
15	53,11	53,27	53,62	53,33
12	45,41	45,51	45,82	45,58
10	39,49	39,57	39,84	39,63
8	33,01	33,05	33,29	33,12
6	25,85	25,85	26,08	25,93
5	21,99	21,97	22,18	22,05
4	17,79	17,73	17,92	17,81
3,2	14,09	14,02	14,18	14,10
2,6	11,08	11,00	11,13	11,07
2	7,87	7,80	7,90	7,86
1,4	4,71	4,66	4,73	4,70
1	2,94	2,91	2,95	2,93
0,7	1,97	1,96	1,98	1,97
0,3	0,82	0,83	0,82	0,82

Fazendo a representação gráfica dos passados cumulados no eixo das ordenadas e do calibre no eixo das abcissas, estando este em escala logarítmica, obtemos a curva granulométrica representada na Figura 4.1.

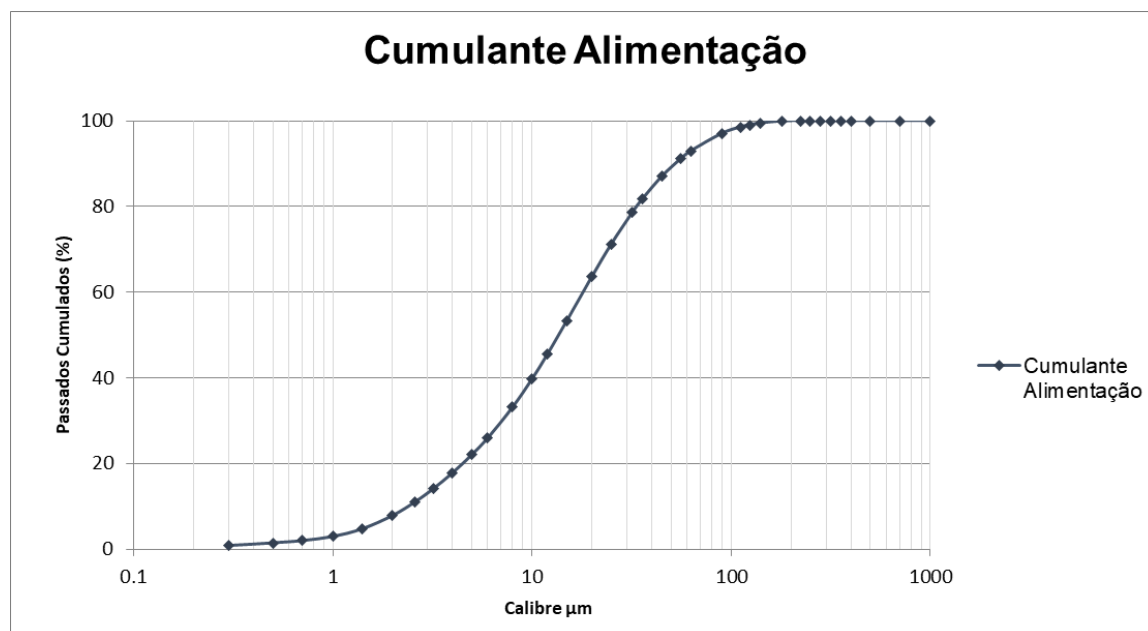


Figura 4.1 – Cumulante inferior da alimentação

Da análise granulométrica efetuada à amostra de material que irá ser objeto de estudo neste trabalho, poder-se-á referir que o material tem uma distribuição granulométrica caracterizada pelos valores de F100, F80, F50 e F25 (valores da malha do crivo que é atravessada, respetivamente, por 100, 80, 50 e 25 % do material) presentes na tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Valores da malha do crivo que é atravessada por 100, 80, 50 e 25 % do material

F100 (μm)	250
F80 (μm)	33,77
F50 (μm)	13,71
F25 (μm)	5,76

Estes valores podem ser consultados diretamente na cumulante (Tabela 4.1), ou calculados através de interpolação linear entre o valor acima e o valor abaixo deste.

- Determinação F100: consultando diretamente a Tabela 4.1

- Determinação F80, F50 e F25:

$$Fx (\mu\text{m}) = \frac{(y - y1) * (x0 - x1)}{y0 - y1} + x1 \quad 4.1$$

Consultando diretamente a Tabela 4.1, para obtenção dos valores de x e y, e recorrendo à fórmula anterior, vem que:

	Calibre (μm)		Cumulante (%)		
Determinação do F80	x0	36	y0	81,77	x = F80 = 33,77 μm
	x	?	y	80	
	x1	32	y1	78,59	

Determinação do F50	x0	15	y0	53,33	x = F50 = 13,71 μm
	x	?	y	50	
	x1	12	y1	45,58	

Determinação do F25	x0	6	y0	25,93	x = F25 = 5,76 μm
	x	?	y	25	
	x1	5	y1	22,05	

Por análise do gráfico da Figura 4.1 podemos concluir que material apresenta uma grande diversidade granulométrica, traduzida pela baixa inclinação da curva. Uma vez que todo o material apresenta um calibre inferior 250 μm , é adequado à realização de ensaios de lixiviação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Os resultados da caracterização química da amostra de concentrado, que compreendeu a solubilização da mesma seguida da respetiva análise no EAA, estão representados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Constituição química das amostras e respetiva média aritmética e desvio padrão

	Concentração na solução (mg/L)				Volume solução (L)	Massa concentrado (mg)	Teor na amostra (%)			
	Cu	Zn	Pb	Ag			Cu	Zn	Pb	Ag
Amostra 1	118,6	638	57,7	0,876	0,05	200	2,964	15,950	1,443	0,022
Amostra 2	117,6	621	59,15	1,353	0,05	200	2,941	15,525	1,479	0,034
Amostra 3	116,3	584,5	53,11	1,166	0,05	200	2,909	14,613	1,328	0,029
Desvio Padrão	-	-	-	-	-	-	0,028	0,683	0,079	0,006
Média	-	-	-	-	-	-	2,938	15,363	1,416	0,028

Os teores em Cu, Zn, Pb e Ag da amostra de concentrado foram obtidos através da equação 4.2.

$$Teor\ elemento\ (\%) = \frac{Conc.\ elemento\ \left(\frac{mg}{L}\right) * Volume\ solução\ (L)}{Massa\ de\ concentrado\ (mg)} * 100 \quad 4.2$$

Analisando os valores obtidos, poderemos referir que a amostra é caracterizada por ter um teor médio de Cu, Zn, Pb e Ag de 2,94 %, 15,36 %, 1,42 %, e 0,03 %, respetivamente. Sendo o desvio padrão de 0,028 %, 0,683 %, 0,079 %, 0,006 %, para o Cu, Zn, Pb, e Ag, respetivamente. Concluindo assim, que esta se classifica como favorável para a realização de ensaios de recuperação de Cu, Zn, Pb e Ag, por lixiviação.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

Segue-se a apresentação dos dados da análise modal, para cada uma das frações granulométricas, obtidos pelo método semi-quantitativo, do contador de pontos. A Tabela 4.4, apresenta a percentagem de partículas livres e mistas dos minerais presentes na amostra, por classe granulométrica, e a percentagem em Cu presente em partículas calcopirite e de tetraedrite – tenantite.

Tabela 4.4 – Caracterização mineralógica da amostra de concentrado

Tranche Granulométrica	Ciclone 1	Ciclone 2	Ciclone 3	Ciclone 4	Ciclone 5	Ultrafinos
Fracção Granulometria	50 - 63 µm	39 - 50 µm	28 - 39 µm	19 - 28 µm	9 - 19 µm	< 9 µm
Caracterização Mineralógica						
Partículas Livres	51,4	73,6	83,0	83,7	88,1	96,0
Calcopirite	10,2	3,4	1,8	0,8	1,2	3,4
Esfalerite	6,2	11,4	18,8	23,2	27,4	39,2
Galena	0,6	0,8	0,8	1,0	0,6	0,2
Tetraedrite-Tenantite	1,4	3,2	2,2	2,0	1,8	3,2
Pirite	29,2	53,4	58,8	56,2	57,0	49,6
Gangas não Metálicas	7,6	2,8	1,2	1,0	0,2	0,4
Partículas Mistas	48,6	26,4	17,0	16,3	11,9	4,0
Calcopirite + Pirite	15,4	8,8	4,2	2,2	0,8	0,0
Calcopirite + Outros	2,6	1,6	0,6	0,4	0,6	0,0
Esfalerite + Pirite	19,4	9,4	8,4	10,4	8,4	3,2
Esfalerite + Outros	2,2	1,4	1,0	1,0	0,8	0,6
Mistos com Tetraedrite-Tenantite	2,2	2,4	1,4	1,0	0,6	0,2
Mistos com Galena	3,0	1,4	0,8	0,8	0,6	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
% de Cu em Calcopirite	88,5	66,2	59,2	45,7	47,5	50,7
% de Cu em Tetraedrite-Tenantite	11,5	33,8	40,8	54,3	52,5	49,3
Σ de Controlo	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Relativamente à calcopirite (principal mineral de Cu), a Tabela 4.5 apresenta a sua distribuição por partículas livres ou mistas e a distribuição de Cu total nestas.

Tabela 4.5 – Distribuição de calcopirite por partículas livres ou mistas e distribuição de Cu total

Calcopirite	Ciclone 1	Ciclone 2	Ciclone 3	Ciclone 4	Ciclone 5	Ultrafinos
(Valores em % Vol.)	50 - 63 µm	39 - 50 µm	28 - 39 µm	19 - 28 µm	9 - 19 µm	< 9 µm
Livres	10,2	3,4	1,8	0,8	1,2	3,4
Mistos	18,0	10,4	4,8	2,6	1,4	0,0
Total Partículas com Cu	28,2	13,8	6,6	3,4	2,6	3,4
Distribuição do Cu Total	31,63	13,01	9,56	7,67	5,87	32,27
Livres (% metal contido)	11,4	3,2	2,6	1,8	2,7	32,3
Mistos (% metal contido)	20,2	9,8	6,9	5,9	3,2	0,0

A distribuição de Cu por classe de calibre e por tipo de partículas de calcopirite pode ser representada graficamente,

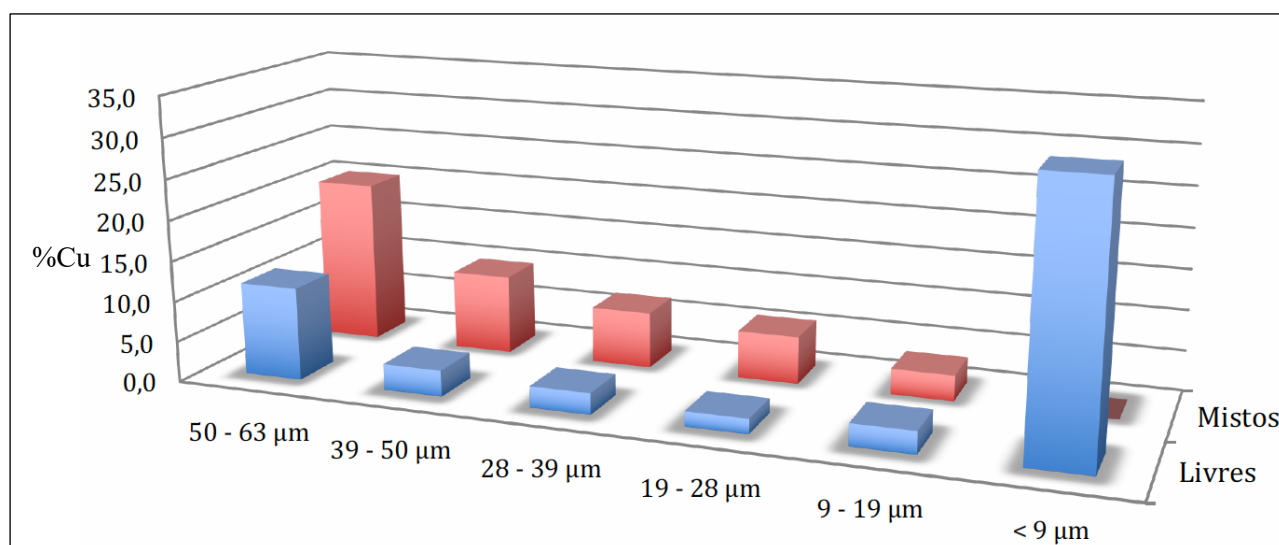


Figura 4.2 – Distribuição de Cu por granulometria e por tipo de partículas de calcopirite

Como pode ser constatado na Figura 4.2, o histograma calibre-teor apresenta a forma clássica de U, embora com uma interpretação ligeiramente diferente, mas que nos permite concluir que o material está suficientemente liberto para ser sujeito a processos de concentração. Embora esta possa não ser uma conclusão muito relevante para o trabalho de lixiviação que estamos a desenvolver, pois num processo desta natureza o minério não necessita de estar completamente liberto, bastando uma libertação grosseira para que seja possível iniciar a dissolução, ela sê-lo-á para o processo de flutuação que é implementado na Somincor.

A Tabela 4.6 apresenta a distribuição do principal mineral de Zn, esfalerite, por partículas livres ou mistas e a distribuição de Zn total nestas.

Tabela 4.6 – Distribuição de esfalerite por partículas livres ou mistas e distribuição de Zn total

Esfalerite (Valores em % Vol.)	Ciclone 1 50 - 63 μm	Ciclone 2 39 - 50 μm	Ciclone 3 28 - 39 μm	Ciclone 4 19 - 28 μm	Ciclone 5 9 - 19 μm	Ultrafinos < 9 μm
Livres	6,2	11,4	18,8	23,2	27,4	39,2
Mistos	21,6	10,8	9,4	11,4	9,2	3,8
Total Partículas com Zn	27,8	22,2	28,2	34,6	36,6	43,0
Distribuição do Zn Total	7,04	4,75	9,61	14,05	13,00	51,55
Livres (% metal contido)	1,6	2,4	6,4	9,4	9,7	47,0
Mistos (% metal contido)	5,5	2,3	3,2	4,6	3,3	4,6

À semelhança do Cu, a distribuição de Zn por granulometria e por tipo de partículas de esfalerite pode ser representada graficamente,

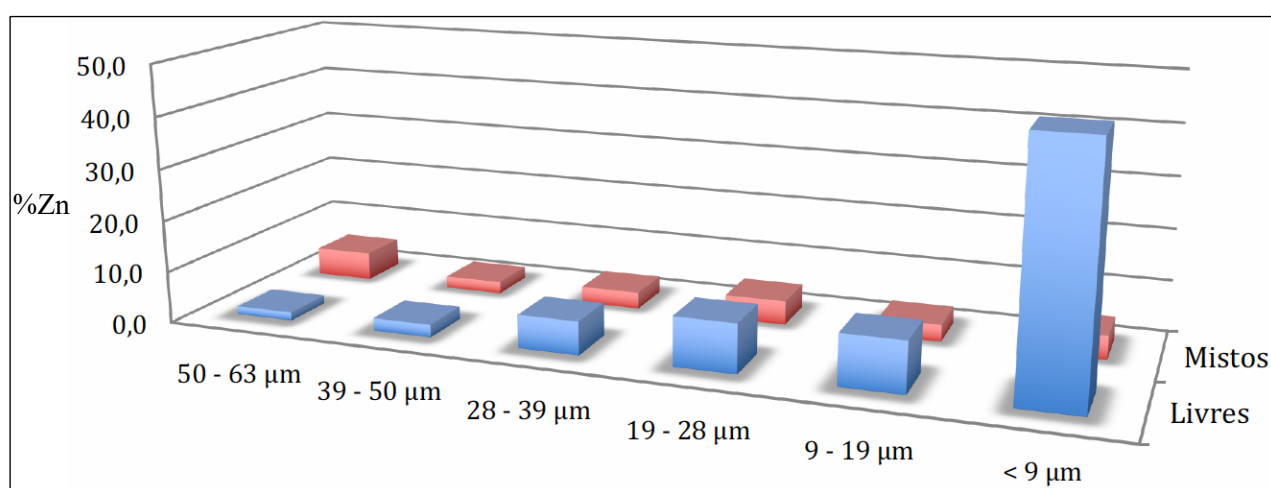
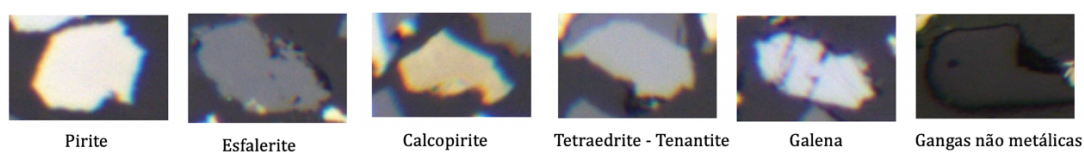


Figura 4.3 – Distribuição de Zn por granulometria e por tipo de partículas de esfalerite

Da análise do histograma calibre-teor de Zn, que apresenta uma forma em J, verifica-se que o calibre de libertação da blenda é bastante mais fino que o da calcopirite, apenas aparecendo grãos libertos, em quantidades apreciáveis, para granulometrias inferiores a 9 μm .

Para além do estudo modal feita por contagem de pontos, foram também obtidas fotomicrografias de cada uma das classes granulométricas. A legenda destas é a seguinte:



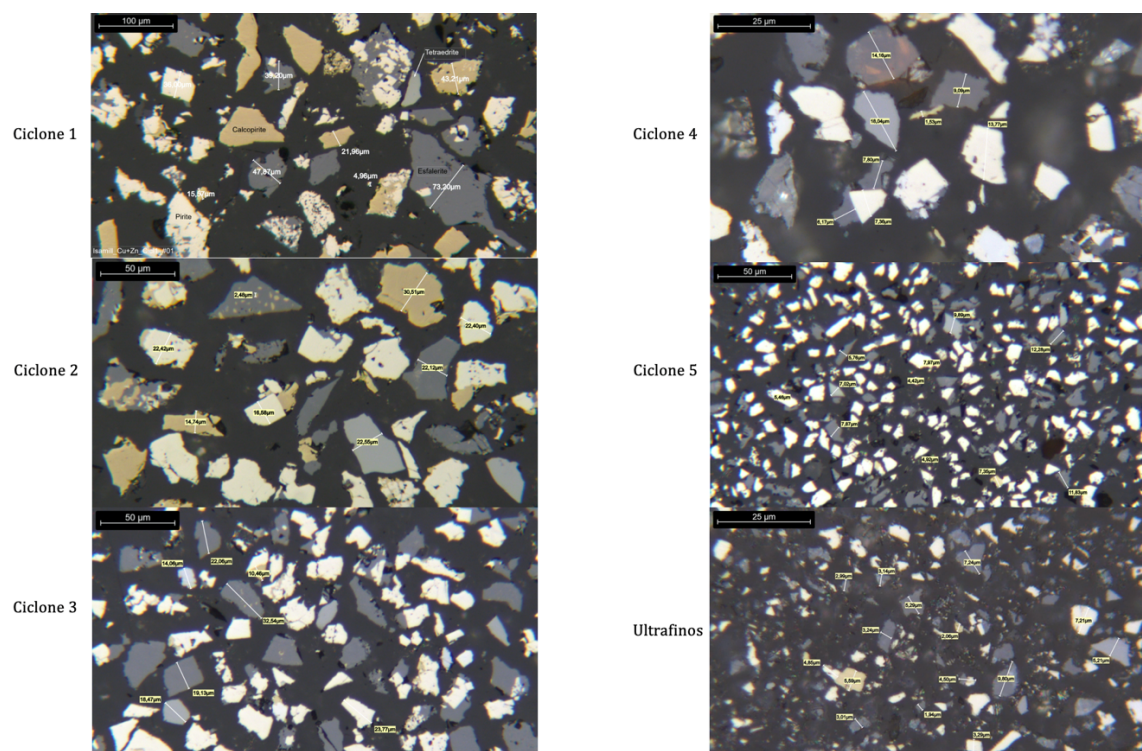


Figura 4.4 – Fotomicrografias de cada uma das classes granulométricas

Mineralogicamente, a amostra de concentrado é composta essencialmente por sulfuretos de Cu, Zn e Pb. Destes podemos destacar a calcopirite, esfalerite e galena. Em termos de Cu metal 54 % deste encontra-se em partículas livres e 46 % em partículas mistas. Já o Zn metal, 76,5 % encontra-se em partículas livres e 23,5 % em partículas mistas. Além disso, como já referido na apreciação dos histogramas, tanto no Cu como no Zn, a maior parte do metal encontra-se na fração granulométrica dos ultrafinos. O facto da maior parte destes metais se encontrarem em partículas livres e ultrafinas, é favorável a bons rendimentos em ensaios de lixiviação.

4.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM MEIO SULFÚRICO COM SULFATO DE FERRO (III)

4.4.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE LIXIVIAÇÃO

Os resultados dos rendimentos calculados com base na análise química em EAA dos licores das etapas de lixiviação de cada ensaio realizado tendo em vista a variação do tempo de lixiviação na etapa 1, estão representados na Tabela 4.7. Os restantes dados e consequentes cálculos efetuados são apresentados no Anexo 3.

Tabela 4.7 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 9, 10 e 11, referentes à variação do tempo de lixiviação da etapa 1

Ensaio	Etapa	Tempo lixiviação	Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido			
			Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
		h	%	%	%	%	%	%	%	%
11	1	4	20,26	59,31	0,25	0,06				
	2	6	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	2	3,15	9,44	128,80	33,36	86,00	86,42	129,35	33,40
9	1	6	10,43	77,48	0,25	0,00				
	2	6	61,89	11,90	0,27	0,20				
	3	2	3,91	9,62	141,92	35,85	76,23	99,00	142,44	36,05
10	1	2	8,97	43,59	0,29	0,00				
	2	6	69,87	26,22	0,26	0,00				
	3	2	4,01	11,46	135,01	40,17	82,85	81,27	135,55	40,17

Como pode ser observado na tabela o Pb apresenta rendimentos superiores a 100 %. Este facto vai aparecer em outras situações quer para o Pb, quer para a prata. Uma justificação para o aparecimento destes valores cremos que possivelmente estará relacionado, com o facto de a etapa 3 dos ensaios de lixiviação, onde se pretendia recuperar Pb e Ag, apresentar constantemente taxas de dissoluções de Pb muito elevadas. Para além disso, a necessidade de fazer multiplicas diluições do licor de lixiviação para que este fosse analisado por EAA, foi acrescentando e ampliando sucessivos erros.

No capítulo 3.4 foi referido que o principal objetivo da etapa 1 de lixiviação seria a lixiviação e recuperação Zn. Assim, foi desenhado um plano experimental com variação do tempo, Tabela 4.7, para averiguar a sua influência no rendimento da lixiviação do zinco. Como pode ser visto, os rendimentos da extração de Zn na etapa 1 para o ensaio de 2, 4 e 6 horas foram, respetivamente, 43,59 %, 59,31 %, e 77,48 %. Na tabela podemos ainda observar o rendimento global, ou seja, tendo em conta a recuperação total do Zn nos licores das três etapas, que foram, 81,27 %, 86,46 % e 99,0 %, respetivamente. A Figura 4.5 representa a variação dos rendimentos globais com a variação do tempo de lixiviação da etapa 1. Nota: por motivos de representação gráfica todos os rendimentos globais superiores a 100 % foram representados como sendo de 100 %.

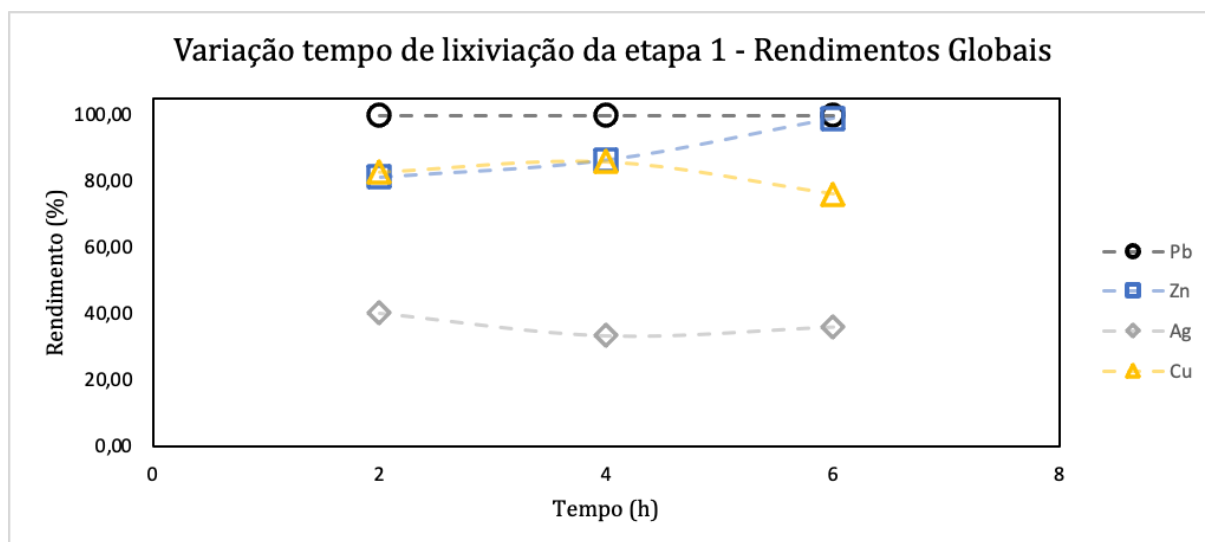


Figura 4.5 – Variação dos rendimentos globais com a variação do tempo de lixiviação da etapa 1

Analisando a Tabela 4.7 e a Figura 4.5, é possível concluir que com o aumento do tempo de lixiviação da etapa 1 aumentou não só a recuperação do Zn nessa etapa, mas consequentemente aumentou a sua recuperação global.

Embora não fosse objetivo estudar a influência da variação do tempo de lixiviação no rendimento de dissolução dos restantes metais, verifica-se que o comportamento do Cu contraria a tendência geral, pois o rendimento da sua lixiviação diminui com o tempo.

4.4.2 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4

Os resultados dos ensaios de lixiviação, na forma de rendimento, calculados a partir da análise química em EAA dos licores resultantes das 3 etapas de cada ensaio realizado, para estudar a variação da concentração de H_2SO_4 na etapa 1, estão representados na Tabela 4.8. Os restantes dados e consequentes cálculos efetuados encontram-se representados no Anexo 3.

Tabela 4.8 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 5, 6 e 11, referentes à variação da concentração de H_2SO_4 na etapa 1

Ensaio	Etapa	Reagentes	Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido			
		H_2SO_4	Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
		g/L	%	%	%	%	%	%	%	%
11	1	20	20,26	59,31	0,25	0,06				
	2	20	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	0	3,15	9,44	128,80	33,36	86,00	86,42	129,35	33,40
5	1	15	28,11	160,83	0,42	0,16				
	2	20	56,11	34,76	0,33	0,05				
	3	0	3,23	14,33	141,51	41,03	87,46	209,92	142,26	41,12
6	1	25	43,61	175,60	0,52	0,13				
	2	20	43,26	30,84	0,40	0,01				
	3	0	1,91	18,00	162,35	39,91	88,78	224,44	163,27	39,95

Mais uma vez se verifica a existência de rendimentos acima de 100 %. Como referido anteriormente esses valores poderão estar relacionados com a elevada taxa de dissolução do Pb, mas também com os erros resultantes das elevadas razões de diluição das amostras. Tome-se como exemplo a análise do elemento Zn, o equipamento de EAA analisa soluções com concentrações compreendidas entre 0 e 1 mg/L, o que implica que em determinados ensaios foi necessário diluir o licor de lixiviação em cerca de 20 000 vezes, para ser possível determinar a concentração deste elemento.

Variando a concentração de H_2SO_4 espera-se perceber a influência deste parâmetro no rendimento da lixiviação de Zn. Assim, os rendimentos da extração de Zn na etapa 1 para os ensaios com concentração em H_2SO_4 de 25, 20, e 15 g/L foram, respetivamente, 160,83 %, 59,31 %, e 175,60 %. Ao contrário do que seria de esperar, não houve aumento do rendimento com o aumento da concentração do ácido. Na verdade, o facto de os rendimentos serem superiores a 100 % tanto para os 25 g/L como para os 15 g/L, poderá indicar ou que este parâmetro não tem influência suficiente, nas concentrações variadas, ou que estes resultados não poderão ser considerados, pois poderá ter havido erros durante a fase de diluição ou durante a análise química do licor.

De forma a comparar os rendimentos globais considere-se a Figura 4.6 que representa os rendimentos globais para os diferentes metais com a variação da concentração de H_2SO_4 na etapa 1. Por motivos de representação gráfica todos os rendimentos globais acima de 100 % foram representados como sendo de 100 %.

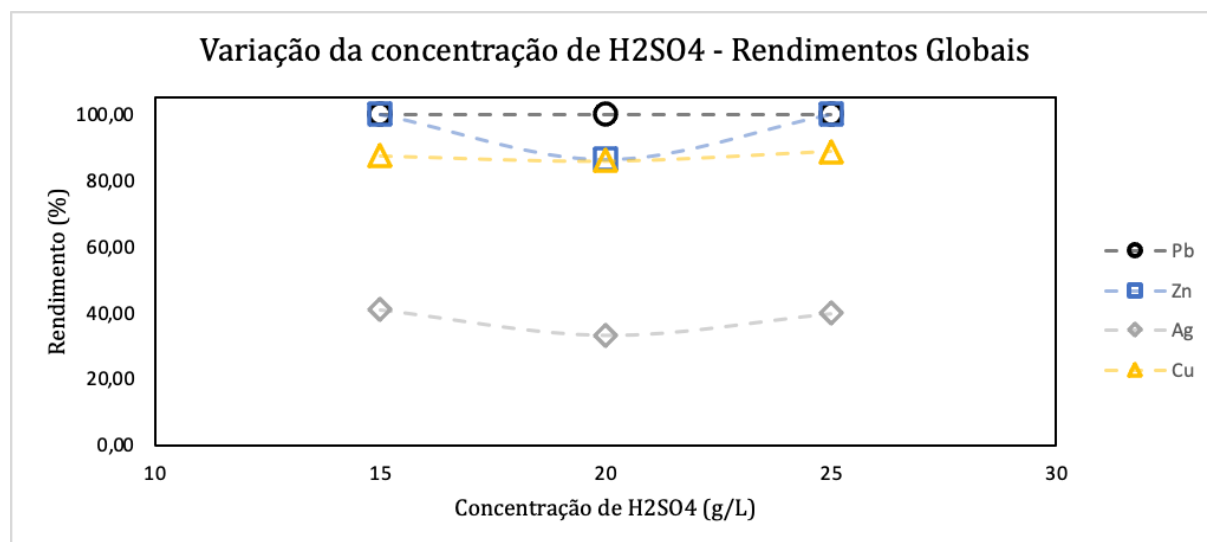


Figura 4.6 – Variação dos rendimentos globais com a variação da concentração de H_2SO_4 na etapa 1

Analisando a Tabela 4.8 e a Figura 4.6, podemos concluir que para o Cu e Ag esta variação não se refletiu no valor da recuperação. No que diz respeito ao Zn, como já foi referido não é possível retirar conclusões assertivas, dado o carácter anómalo dos valores do rendimento da sua lixiviação.

4.4.3 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe(III)

A variação do rendimento dos ensaios, calculados com base na análise química dos licores resultantes de cada uma das etapas de cada ensaio realizado, tendo em vista a variação da concentração de Fe(III) na etapa 1, é apresentada na Tabela 4.9. Os restantes dados bem como os cálculos efetuados encontram-se no Anexo 3.

Tabela 4.9 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 7, 8 e 11, referentes à variação da concentração de Fe(III) - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na etapa 1

Ensaio	Etapa	Reagentes	Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido			
		Fe(III) - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
		g/L	%	%	%	%	%	%	%	%
11	1	35	20,26	59,31	0,25	0,06				
	2	35	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	0	3,15	9,44	128,80	33,36	86,00	86,42	129,35	33,40
7	1	30	5,63	64,45	0,27	0,01				
	2	35	68,46	20,80	0,29	0,00				
	3	0	2,40	7,96	106,54	42,06	76,49	93,22	107,10	42,07
8	1	25	20,33	52,76	0,40	0,03				
	2	35	61,01	32,62	0,34	0,02				
	3	0	3,13	11,66	134,89	46,70	84,47	97,04	135,63	46,72

Tal como nos ensaios anteriores os rendimentos acima de 100 % estão relacionados com o facto da etapa 3 dos ensaios de lixiviação apresentar elevadas dissoluções em Pb. Associado a isto, estão os erros inerentes às sucessivas diluições, que são necessárias realizar para que a análise em EAA seja possível.

Através da variação da concentração de Fe(III) espera-se perceber a influência deste reagente oxidante no rendimento da lixiviação de Zn. Assim, os rendimentos da extração de Zn na etapa 1 para os ensaios com concentração em Fe(III) de 35, 30, e 25 g/L foram, respetivamente, 59,31 %, 64,45 %, e 52,76 %. Apesar de ter existido uma ligeira variação no rendimento não é possível associar essa variação à alteração da concentração do oxidante, exceto no ensaio de 25 g/L onde este rendimento baixou significativamente. Fazendo esta reflexão partindo da análise dos rendimentos globais, considere-se a Figura 4.6, que representa a variação dos rendimentos globais para o Cu, Zn, Pb e Ag com a variação da concentração de Fe(III) na etapa 1. Por motivos de representação gráfica todos os rendimentos globais acima de 100 % foram representados como sendo de 100 %.

Dessa análise podemos verificar que o metal de Zn, contrariamente ao que era espectável, não foi lixiviado completamente na primeira etapa, mas que posteriormente foi dissolvido

nas etapas seguintes, nomeadamente na fase 2 onde a concentração em Fe(III) era de 35 g/L, .

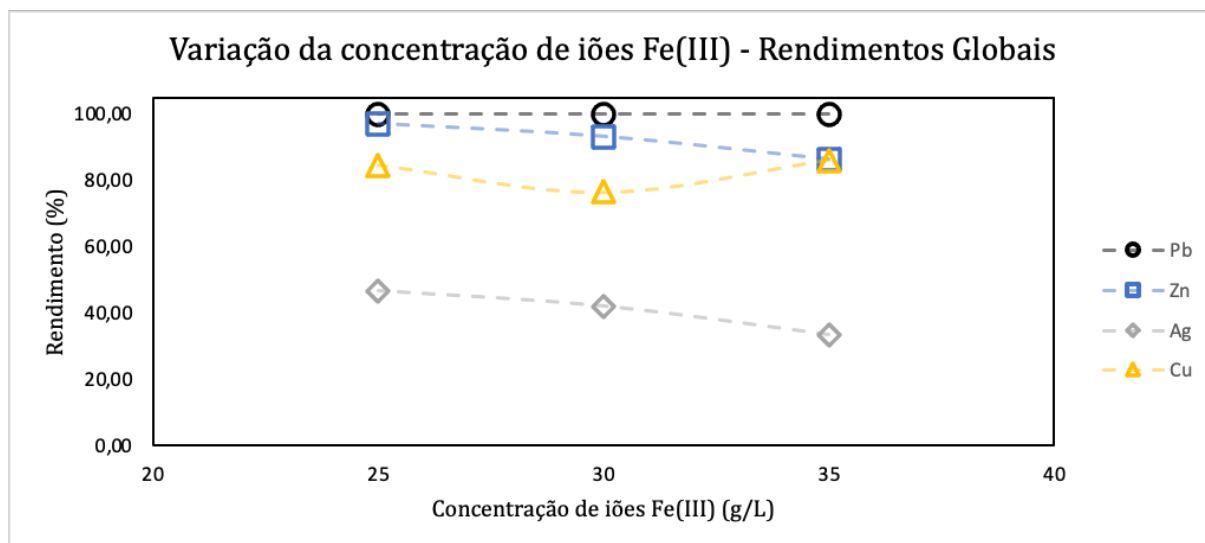


Figura 4.7 – Variação dos rendimentos globais com a variação da concentração de Fe(III) na etapa 1

Centrando-nos nos rendimentos globais, Figura 4.7, verifica-se que, contrariamente ao que acontecia na análise parcelar da etapa 1, o melhor rendimento, 97,04 %, é obtido para a menor concentração de íons Fe(III) testada, ou seja, para a menor quantidade de sulfato férrico total adicionada – 25g/L na etapa 1 e 35 g/l na etapa 2.

4.5 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM MEIO SULFÚRICO COM SULFATO DE FERRO (III) E NITRATO DE AG

4.5.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE LIXIVIAÇÃO

A Tabela 4.10 apresenta os resultados dos rendimentos calculados com base na análise química em EAA dos licores resultantes de cada uma das etapas de cada ensaio realizado, tendo em vista a variação do tempo de lixiviação na etapa 2. Os restantes dados e consequentes cálculos efetuados encontram-se representados no Anexo 3.

Tabela 4.10 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 11, 14 e 15, referentes à variação do tempo de lixiviação da etapa 2

Ensaio	Etapa	Tempo lixiviação	Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido			
			Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
		h	%	%	%	%	%	%	%	%
11	1	4	20,26	59,31	0,25	0,06				
	2	6	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	2	3,15	9,44	128,80	33,36	86,00	86,42	129,35	33,40
14	1	4	10,28	73,21	0,20	0,00				
	2	4	65,07	15,80	0,31	0,27				
	3	2	3,43	9,05	144,06	38,80	78,77	98,06	144,56	39,07
15	1	4	20,11	86,66	0,21	0,00				
	2	2	40,38	9,40	0,31	0,09				
	3	2	6,04	9,88	132,32	15,66	66,53	105,95	132,84	15,75

Mais uma vez os rendimentos acima de 100 % estão relacionados, com o facto da etapa 3 dos ensaios de lixiviação apresentar dissoluções destes metais bastante elevadas. Associado a isto, estão os erros inerentes às sucessivas diluições, que são necessárias realizar para que a análise em EAA seja possível.

O principal objetivo da etapa 2 dos ensaios de lixiviação, tal como referido no capítulo 3.4, é a lixiviação e recuperação de Cu. Uma vez que existe dissolução de Cu logo na etapa 1, a análise será feita tendo em conta os rendimentos globais em Cu. Assim, espera-se perceber a influência do tempo de lixiviação no rendimento de lixiviação deste metal. A Figura 4.8 representa a variação dos rendimentos globais com a variação do tempo de lixiviação da etapa 2. Por motivos de representação gráfica todos os rendimentos globais acima de 100 % foram representados como sendo de 100 %. Analisando a Tabela 4.10 e a Figura 4.8, é possível verificar que com o aumento do tempo de lixiviação da etapa 2 houve um aumento progressivo na recuperação global de Cu, passando de 66,53 %, para 78,77 % e 86,00 %, quando os tempos de lixiviação eram, respetivamente, 2, 4 e 6 horas.

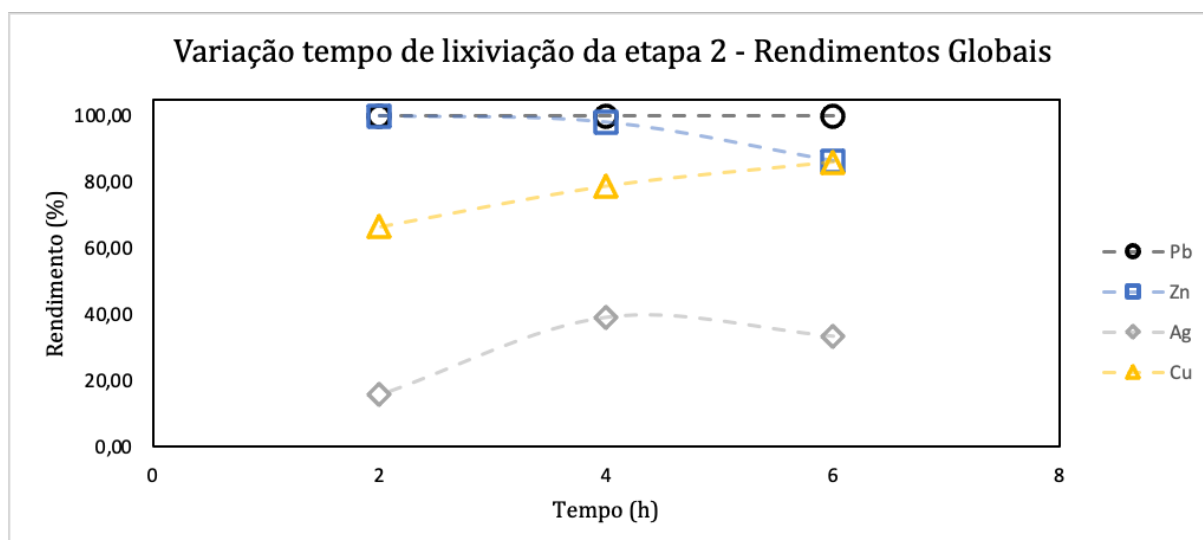


Figura 4.8 – Variação dos rendimentos globais com a variação do tempo de lixiviação da etapa 2

4.5.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

A Tabela 4.11 contempla os resultados dos rendimentos calculados com base na análise química em EAA dos licores resultantes de cada uma das etapas de cada ensaio realizado, tendo em vista a variação da temperatura de lixiviação na etapa 2. Os restantes dados e consequentes cálculos efetuados encontram-se representados no Anexo 3.

Tabela 4.11 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 2, 4 e 11, referentes à variação da temperatura de lixiviação da etapa 2

Ensaio	Etapa	Temperatura	Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido			
			Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
		°C	%	%	%	%	%	%	%	%
11	1	80	20,26	59,31	0,25	0,06				
	2	80	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	80	3,15	9,44	128,80	33,36	86,00	86,42	129,35	33,40
2	1	80	9,01	204,12	0,36	0,00				
	2	70	65,77	17,73	0,43	0,06				
	3	80	3,40	33,37	142,34	24,26	78,18	255,23	143,13	24,32
4	1	80	16,08	160,08	0,27	0,00				
	2	60	50,34	14,45	0,31	0,01				
	3	80	5,41	9,57	143,36	41,27	71,83	184,09	143,94	41,28

Tal como nos ensaios anteriores, os rendimentos acima de 100 % estão relacionados, as elevadas dissoluções de Pb na etapa 3 dos ensaios de lixiviação. Associado a isto, estão os erros inerentes às sucessivas diluições, nomeadamente para o Zn, que são necessárias realizar para que a análise em EAA seja possível.

Nestes ensaios, pretendia-se perceber a influência da variação de temperatura no rendimento de lixiviação global de Cu. A Figura 4.9 representa a variação dos rendimentos globais com a variação da temperatura de lixiviação da etapa 2. Por motivos de representação gráfica todos os rendimentos globais acima de 100 % foram representados como sendo de 100 %.

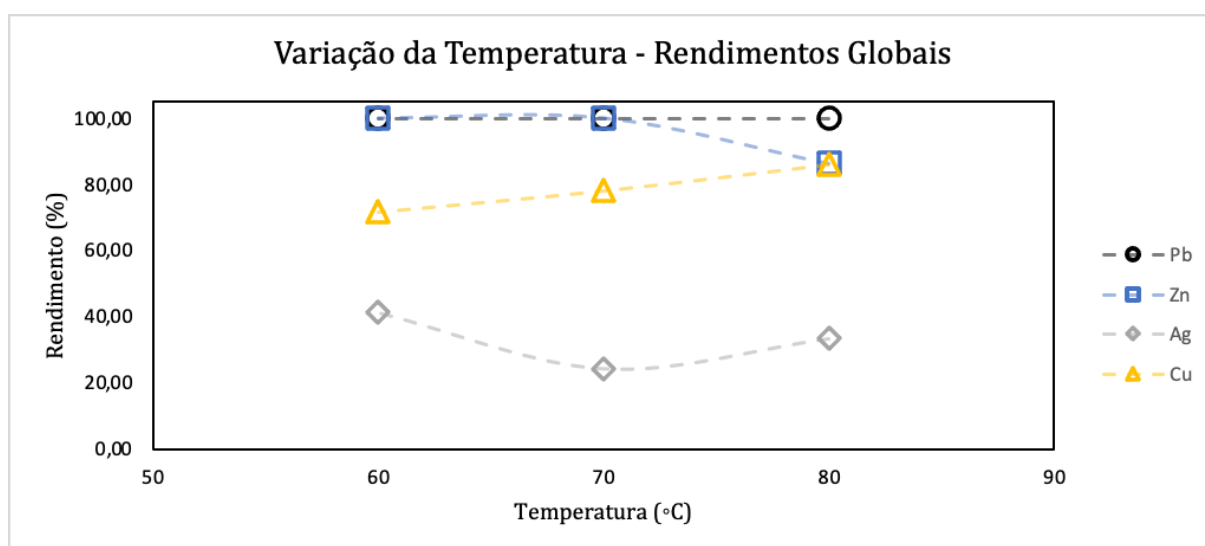


Figura 4.9 – Variação dos rendimentos globais com a variação da temperatura de lixiviação da etapa 2

Por análise da Tabela 4.11 e da Figura 4.9, é possível verificar que, com o aumento da temperatura de lixiviação da etapa 2, houve um aumento progressivo na recuperação global de Cu, passando de 71,83 %, para 78,18 % e 86,00 %, quando as temperaturas de lixiviação eram, respetivamente, 60, 70, e 80 °C.

A partir destes dados, podemos tentar tirar uma primeira conclusão relativamente ao processo que controla a lixiviação da calcopirite. Uma vez que o rendimento aumenta com a temperatura, isso leva-nos a crer que o controlo será essencialmente químico. Tal como referido no capítulo 2.2.3, na lixiviação quimicamente controlada, a taxa de crescimento

aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius (2.38).

4.5.3 VARIAÇÃO DA AGITAÇÃO

Os rendimentos calculados com base na análise química em EAA dos licores resultantes de cada uma das etapas de cada ensaio realizado, tendo em vista a variação da agitação da lixiviação na etapa 2, são apresentados na Tabela 4.12. Os restantes dados e consequentes cálculos efetuados encontram-se representados no Anexo 3.

Tabela 4.12 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 1, 3 e 11, referentes à variação da agitação de lixiviação da etapa 2

Ensaio	Etapa	Agitação	Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido			
			Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
		rpm	%	%	%	%	%	%	%	%
11	1	452	20,26	59,31	0,25	0,06				
	2	452	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	452	3,15	9,44	128,80	33,36	86,00	86,42	129,35	33,40
1	1	452	9,35	85,66	0,24	0,00				
	2	300	68,84	15,55	0,37	0,10				
	3	452	5,09	8,25	162,01	35,12	83,28	109,46	162,62	35,22
3	1	452	13,55	166,64	0,25	0,00				
	2	200	68,84	27,03	0,37	0,03				
	3	452	4,91	10,95	157,76	45,44	87,30	204,62	158,37	45,47

À semelhança dos ensaios anteriores os rendimentos acima de 100 % devem-se ao facto da etapa 3 dos ensaios de lixiviação apresentarem constantemente dissoluções em Pb bastante elevadas. Associado a isto, estão os erros inerentes às sucessivas diluições, que são necessárias realizar para que a análise em EAA seja possível.

O objetivo da variação da agitação é perceber como esta influência o rendimento da lixiviação de metais, neste caso o Cu. A Figura 4.10 representa a variação dos rendimentos globais com a variação da agitação da lixiviação da etapa 2. Por motivos de representação gráfica todos os rendimentos globais acima de 100 % foram representados como sendo de 100 %.

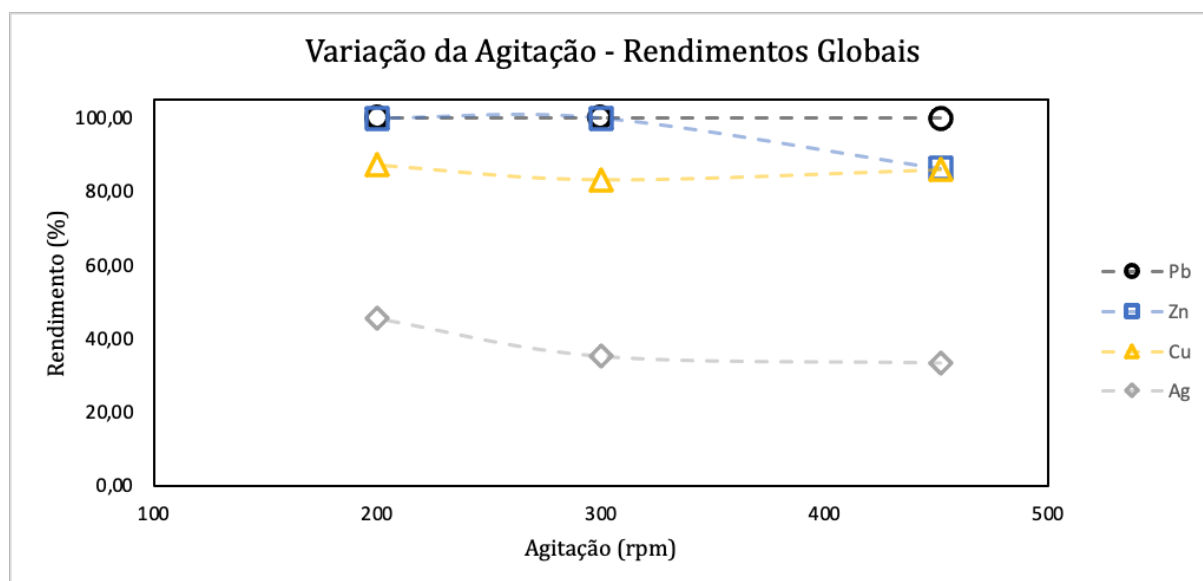


Figura 4.10 – Variação dos rendimentos globais com a variação da agitação na etapa 2

Por análise da Tabela 4.12 e da Figura 4.10, é possível verificar que o aumento da agitação da lixiviação da etapa 2 não gera alterações significativas na recuperação global de Cu, sendo que as recuperações obtidas foram 87,30 %, 83,28 % e 86,00 %, quando a agitação era, respetivamente, 200, 300, e 452 rpm.

O facto de a variação da agitação não influenciar o rendimento da lixiviação do cobre vem reforçar a conclusão tirada no item anterior, de que o controlo é essencialmente químico e não difusional. Isto porque, se o processo fosse controlado por difusão dever-se-ia assistir a um aumento no valor do rendimento de lixiviação à medida que a velocidade de agitação aumentava.

4.5.4 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AG

A Tabela 4.13 apresenta os resultados dos rendimentos calculados com base na análise química em EAA dos licores resultantes de cada uma das etapas de cada ensaio realizado, tendo em vista a variação da concentração de iões Ag na etapa 2. Os restantes dados e consequentes cálculos efetuados encontram-se representados no Anexo 3.

Tabela 4.13 – Rendimentos dos ensaios de lixiviação 11, 12 e 13, referentes à variação da concentração de íons Ag na etapa 2

Ensaio	Etapa	Reagentes	Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido			
		Ag ⁺ - AgNO ₃	Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
		g/kg concentrado	%	%	%	%	%	%	%	%
11	1	0	20,26	59,31	0,25	0,06				
	2	1	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	0	3,15	9,44	128,80	33,36	86,00	86,42	129,35	33,40
12	1	0	14,07	68,46	0,24	2,17				
	2	1,5	69,65	12,72	0,32	0,03				
	3	0	9,75	10,79	130,60	14,40	93,47	91,96	131,16	14,78
13	1	0	7,18	70,04	0,29	0,05				
	2	0,5	63,15	10,94	0,19	0,46				
	3	0	6,08	9,97	122,00	47,68	76,41	90,95	122,48	48,15

Os rendimentos acima de 100 % estão relacionados, com o facto da etapa 3 dos ensaios de lixiviação apresentar elevadas dissoluções de Pb. Associado a isto, estão os erros inerentes às sucessivas diluições, que são necessárias realizar para que a análise em EAA seja possível.

De forma a analisar a influência da variação da concentração dos íons Ag⁺ no rendimento de lixiviação do Cu, segue-se a Figura 4.11, que representa a variação dos rendimentos globais das lixiviações com a variação desse parâmetro.

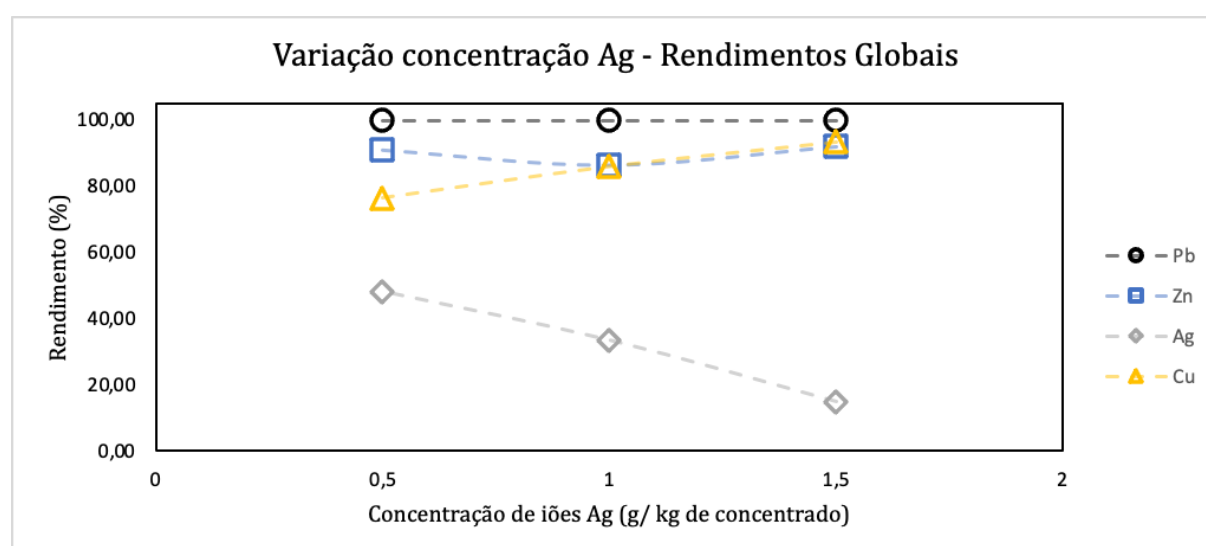


Figura 4.11 – Variação dos rendimentos globais com a variação da concentração dos íons Ag na solução lixiviante

Por motivos de representação gráfica todos os rendimentos globais acima de 100 % foram representados como sendo de 100 %. Analisando a Tabela 4.13 e a Figura 4.11, é possível verificar que com o aumento da concentração de íons Ag na etapa 2, houve um aumento progressivo na recuperação global de Cu, passando de 76,41 %, para 86,00 % e 93,47 %, quando as concentrações eram, respetivamente, 0,5, 1, e 1,5 g/kg de concentrado.

A adição de nitrato de prata na etapa 2 da lixiviação tem, como foi referido no ponto 2.4, como objetivo catalisar a dissolução do Cu da calcopirite. Durante a dissolução deste mineral há normalmente a formação de enxofre metálico, na superfície dos grãos, que irá funcionar como camada de passivação, inibindo assim a dissolução do cobre. Com a adição de AgNO_3 , à solução lixiviante, serão libertados íons Ag^+ que serão adsorvidos na superfície de calcopirite formando sulfureto de prata. A formação deste composto irá, pois, fixar o íon sulfureto (S^{2-}) que se está a libertar pela dissolução da calcopirite e que posteriormente se oxidaria gerando o S^0 e formaria a camada de passivação. Desta forma é possível aumentar a cinética de dissolução da calcopirite, que como vimos anteriormente é controlada quimicamente e não por difusão, como aconteceria no caso de existir a camada de passivação.

4.6 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM MEIO CLORÍDRICO

A realização de uma etapa de lixiviação em meio clorídrico tinha como propósito a lixiviação de Pb e Ag. A Tabela 4.14 apresenta os rendimentos em Pb e Ag obtidos em todos os ensaios. Os restantes dados e consequentes cálculos efetuados encontram-se representados no Anexo 3.

Tabela 4.14 – Rendimento dos ensaios de lixiviação para os metais Pb e Ag

Ensaio	Etapa	Rendimento com base no líquido		Rendimento Global com base no líquido	
		Pb	Ag	Pb	Ag
		%	%	%	%
1	1	0,24	0,00		
	2	0,37	0,10		
	3	162,01	35,12	162,62	35,22

Ensaio	Etapa	Rendimento com base no líquido	Rendimento Global com base no líquido	Rendimento Global com base no líquido	
2	1	Pb	Ag	Pb	Ag
	2	%	%	%	%
	3	142,34	24,26	143,13	24,32
3	1	0,25	0,00		
	2	0,37	0,03		
	3	157,76	45,44	158,37	45,47
4	1	0,27	0,00		
	2	0,31	0,01		
	3	143,36	41,27	143,94	41,28
5	1	0,42	0,16		
	2	0,33	0,05		
	3	141,51	41,03	142,26	41,12
6	1	0,52	0,13		
	2	0,40	0,01		
	3	162,35	39,91	163,27	39,95
7	1	0,27	0,01		
	2	0,29	0,00		
	3	106,54	42,06	107,10	42,07
8	1	0,40	0,03		
	2	0,34	0,02		
	3	134,89	46,70	135,63	46,72
9	1	0,25	0,00		
	2	0,27	0,20		
	3	141,92	35,85	142,44	36,05
10	1	0,29	0,00		
	2	0,26	0,00		
	3	135,01	40,17	135,55	40,17
11	1	0,25	0,06		
	2	0,30	0,02		
	3	128,80	33,36	129,35	33,40
12	1	0,24	2,17		
	2	0,32	0,03		
	3	130,60	14,40	131,16	14,78
13	1	0,29	0,05		
	2	0,19	0,46		
	3	122,00	47,68	122,48	48,15
14	1	0,20	0,00		
	2	0,31	0,27		
	3	144,06	38,80	144,56	39,07
15	1	0,21	0,00		
	2	0,31	0,09		
	3	132,32	15,66	132,84	15,75

Por análise dos dados supra indicados é possível verificar que o rendimento de lixiviação do Pb de uma forma geral, na etapa 1 e 2 é nulo ou próximo de zero e que na etapa 3 são sempre superiores a 100 %. Isto deve-se ao facto do licor obtido nesta etapa apresentar constantemente concentrações muito elevados neste metal. Como tem vindo a ser referido, há a acrescentar a este facto os erros inerentes às sucessivas diluições, que são necessárias realizar para que a análise em EAA seja possível.

Relativamente aos rendimentos de Ag verifica-se que na etapa 1 são próximos de zero, o que seria espectável, pois nesta lixiviação não se pretende a dissolução da prata, mas sim de Zn. Na etapa 2 os rendimentos da lixiviação deste elemento são novamente próximos de zero, mais uma vez de acordo com o esperado. Porém nesta etapa é adicionado o reagente catalisador (AgNO_3), que contém Ag, o que significa e justifica o aparecimento de alguma prata em solução. Embora o objetivo da adição do catalisador seja a formação, na superfície das partículas, de sulfureto de prata, o que acontece como vimos no ponto anterior, alguns iões Ag^+ ficarão em solução, justificando assim os rendimentos não nulos. Maioritariamente a Ag adicionada será transferida para a fase sólida, pela formação de Ag_2S e só mais tarde, na etapa 3, é que poderá ser novamente recuperada. Finalmente, na etapa 3, cujo objetivo será a recuperação da prata, quer a presente no minério, quer a adicionada, será espectável ter rendimentos superiores. Mas ao analisar estes valores verifica-se que os rendimentos são baixos, sempre inferiores a 50 %. No cálculo destes rendimentos, consideramos que o valor da prata inicial, ou seja, na alimentação, não era apenas a contida no minério, que estávamos a estudar, mas sim o seu somatório com a prata contida no AgNO_3 . Mas, para nós, com os dados que temos é difícil saber a percentagem de prata que efetivamente foi dissolvida no minério e quantidade de Ag que foi recuperada do catalisador adicionado, apenas conhecemos o rendimento global.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES FINAIS

O propósito do estudo do processo de beneficiação de um minério e das condições que o otimizam, é a obtenção de um produto com um teor, numa determinada substância útil, substancialmente superior ao teor do produto inicial. Posto isto, podemos concluir acerca da maior ou menor recuperação das substâncias que pretendíamos lixiviar.

Para a etapa 1 pretendia-se a lixiviação máxima de Zn, para isso, fizeram-se variar alguns parâmetros do processo, de forma a que, individualmente, fosse possível avaliar quais as condições que otimizavam esta lixiviação. Da variação do tempo de lixiviação, pudemos concluir que uma lixiviação de 6 horas resultava numa recuperação parcial de 77,48 %, e uma recuperação global de 99 % de Zn. A variação da concentração de H_2SO_4 , onde seria espectável que o rendimento fosse superior para a concentração maior, mostrou, que para estas concentrações de ácido, não existiu aumento na recuperação. A variação da concentração de Fe(III) gerou alterações nos rendimentos de lixiviação de Zn, contudo não é possível associar essas mesmas alterações à variação deste parâmetro, exceto quando o valor deste é mais baixo (25 g/L) onde na etapa 1 se obteve apenas 52,76 % de recuperação, mas uma recuperação global máxima – 97,04 %. Por isso, quando falamos em termos de rendimentos parcelares, a variação de Fe(III), apenas na primeira etapa, não permitiu correlacionar este parâmetro com o rendimento, pois o Zn que não era lixiviado na etapa 1 era lixiviado na etapa 2.

Como conclusão geral desta etapa e com os dados que possuímos podemos referir que:

- o único parâmetro que efetivamente teve um efeito positivo no rendimento da lixiviação do zinco foi o aumento da duração do ensaio;
- embora o rendimento da etapa 1 seja de apenas 77,48 %, mas um valor muito bom, a lixiviação do zinco foi um sucesso, pois, quando analisada a lixiviação global o rendimento era de 99 %;

Mas, da análise dos dados inconclusivos ou da não variação dos rendimentos quando se alteravam as concentrações dos reagentes, H_2SO_4 e Fe(III) podem levantar-se algumas questões:

- será que a lixiviação da blenda terá um controlo difusional, daí não ser afetada pela concentração dos reagentes, nomeadamente pelo ácido sulfúrico?

- será que, tal como acontece na lixiviação da calcopirite, não há a formação de uma camada de S^0 que irá inibir a difusão dos reagentes até à superfície da partícula onde se processa a dissolução?

Convém recordar, que nos licores de lixiviação desta etapa aparece cobre em solução, o que nos permite concluir que algum cobre foi dissolvido.

- Será que a adição do catalisador não deveria ser feita também nesta fase?

Estas, são algumas questões para as quais, neste momento, não temos resposta.

De forma a criar condições de lixiviação de Cu, à lixiviação em meio sulfúrico com sulfato de ferro (III) foi adicionado o catalisador $AgNO_3$. Esta lixiviação foi executada na etapa 2, e mais uma vez, através da variação dos parâmetros experimentais pretendíamos optimizá-la. Através da variação do tempo de lixiviação, foi possível concluir que uma lixiviação de 6 h produzia um rendimento global em Cu máximo de 86 %. Já com a variação da temperatura foi possível deduzir que uma temperatura de 80 °C dentro do reator de lixiviação, possibilitava um rendimento global de 86 %, quase 15 % superior ao obtido com 60 °C. Por outro lado, a variação da agitação não gerou alteração significativa no rendimento de Cu, tendo este variado apenas 1,30 % com um aumento de 252 rpm na agitação. Finalmente, a variação da concentração de iões Ag gerou um aumento significativo na recuperação de Cu, atingindo uma recuperação global de 93,47 %.

Como conclusões globais sobre esta etapa podemos referir:

- o objetivo a que nos tínhamos proposto – lixiviação do cobre - foi alcançado, uma vez que os rendimentos foram sempre da ordem de 90 %;
- a adição de $AgNO_3$, que corresponde ao aumento da concentração de iões Ag^+ traduz-se num aumento do rendimento, o que significa que a sua presença na solução inibe a formação de uma camada de passivação resultante da formação de enxofre nativo;
- o passo limitante na lixiviação da calcopirite é a reação química que ocorre na superfície dos grãos, pois verifica-se que um aumento na temperatura de lixiviação se traduz numa melhor recuperação;

- O processo de lixiviação da calcopirite não é controlado pela difusão dos reagentes através da camada de Nernst, pois se o fosse um aumento na velocidade de agitação traduzir-se-ia num aumento do rendimento, o que não aconteceu.

Por último, realizou-se uma lixiviação em meio clorídrico, que tinha como propósito a recuperação de Pb e da Ag contida no concentrado proveniente da SOMINCOR, bem como a prata adicionada sob a forma de AgNO_3 . Relativamente ao Pb, os rendimentos foram sempre superiores a 100 %. Estes valores, apesar de anómalos, poderão provavelmente ser justificados pelas elevadas relações de diluição necessárias para que a análise em EAA seja possível, pois a concentração em chumbo dos licores é muito elevada. Este facto é uma das grandes limitações do nosso trabalho de investigação.

Relativamente aos rendimentos de Ag, na etapa 2 são próximos de zero, estando de acordo com o esperado, de onde se pode concluir que a Ag adicionada como reagente catalisador (AgNO_3), é transferida para a fase sólida, sob a forma de sulfureto de prata (Ag_2S) pela reação 2.91. Na etapa 3 o licor já apresenta Ag em solução, contudo com baixas recuperações, tanto da proveniente do resíduo lixiviado, como da adicionada como catalisador.

Como conclusões globais sobre a 3ª etapa de lixiviação podemos referir que:

- apesar dos valores anómalos e impossíveis para o rendimento de lixiviação da galena, poderemos concluir que a taxa de lixiviação foi, certamente, sempre muito elevada. Caso contrário, o valor da concentração em Pb em solução seria inferior, não nos obrigando a diluir tanto as soluções;
- o ácido sulfúrico não é um bom reagente para a lixiviação da galena, contrariamente à da blenda e da calcopirite;
- a galena apenas é lixiviada se o meio de lixiviação for cloretado;
- com os dados que possuíamos neste momento, não é possível dizer com exatidão qual o verdadeiro rendimento da lixiviação dos minerais da prata, apenas poderemos referir que o rendimento global, que inclui também a recuperação da prata adicionada na forma de AgNO_3 na etapa 2, é de aproximadamente 50 %;

- a lixiviação da prata, que não aparece na forma de minerais próprios, como por exemplo argentite, mas sim na estrutura de outros sulfuretos, nomeadamente na tenatite-tetraedrite, apenas ocorre em lixiviação cloretadas;
- para as condições de lixiviação em que os ensaios decorreram, o H_2SO_4 não é um bom reagente;
- a recuperação da prata adicionada como catalisador não foi total.

Algumas das questões e dúvidas que nos foram surgindo, e que neste resumo final apresentamos, poderiam ser respondidas com um “pouco” mais de trabalho, mas não o fizemos. Por isso novos horizontes e novas linhas de investigação ficam abertas.

Uma vez que este trabalho teve como base o trabalho: “*A novel hydrometallurgical treatment for the recovery of copper, zinc, lead and silver from bulk concentrates*”, é importante fazer uma comparação entre as conclusões obtidas. Assim, os parâmetros variados comparáveis em ambos os trabalhos foram:

- variação do tempo na lixiviação férrica: em ambos os trabalhos houve aumento da recuperação de Zn no lixiviado com o aumento do tempo de lixiviação, tendo-se obtido um máximo de 99 % às 6h neste trabalho e aproximadamente 95 % no trabalho sobre Las Cruces. Relativamente à recuperação de Cu, neste trabalho decresce com o aumento do tempo, já no artigo acima indicado mantém-se constante;
- variação do na lixiviação férrica catalisada: nos dois trabalhos analisados existiu aumento do rendimento da lixiviação de Cu com o aumento do tempo de lixiviação;
- variação da quantidade de catalisador na lixiviação férrica catalisada: obtiveram-se as mesmas conclusões em ambos os trabalhos, ou seja, há um aumento na recuperação de Cu no lixiviado com o aumento da quantidade de catalisador adicionado.

Relativamente à lixiviação em meio cloretado, os resultados obtidos para o elemento Pb foram semelhantes em ambos os ensaios, pautados pelas elevadas recuperações. Já a recuperação da Ag é bastante superior no artigo sobre Las Cruces.

Por fim, é de sublinhar o facto de que pela primeira vez em Portugal foram testados métodos hidrometalúrgicos à pressão atmosférica que permitem a recuperação integral do Cu, Zn, Pb e eventualmente Ag, com sucesso, aplicados aos sulfuretos complexos da faixa piritosa, após inúmeras tentativas frustradas, abrindo novos rumos para o futuro.

5.2 TRABALHO FUTURO

A realização de um trabalho de investigação nunca é o encerramento de um tema, mas sim a abertura de uma infinidade de novos caminhos a seguir. Este trabalho desenvolvido não é diferente, e como tal, seguem-se tópicos de possíveis trajetórias a seguir:

- Variação dos parâmetros de lixiviação da etapa 3 de forma a otimizar o rendimento de lixiviação, baixando os custos de consumíveis e energia;
- Após colmatar a grande limitação na análise da Ag e do Pb, concluir de forma mais aprofundada acerca da sua lixiviação;
- Estudo da presença de outros elementos mais raros, como o índio e o bismuto, na paragénese dos minérios da SOMINCOR e sua lixiviação;
- Estudo detalhado da viabilidade económica deste processo hidrometalúrgico de valorização deste concentrado, feito em conjunto com a SOMINCOR;
- Estudo de outros fluxos da lavaria, nomeadamente fluxos de Cu e Zn isolados;
- Testagem de reagentes ambientalmente mais aceitáveis;
- Avançar para etapa seguinte do processo de valorização, ou seja, o estudo da purificação dos metais lixiviados. Para esse novo desafio poderá ser estudada a aplicação de técnicas de extração por solventes e de permuta iónica. A eletrólise seria também um processo a estudar para a recuperação final dos metais na fase sólida, fechando assim o ciclo completo.

REFERÊNCIAS

- Aydoğan, S., Aras, A., Uçar, G., & Erdemoğlu, M. (2007). Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 89(3–4), 189–195.
- Brookins, D. G. (2012). *Eh–pH diagrams for geochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Chemistry, R. S. o. (2021). *Periodic Table*. Royal Society of Chemistry. Retrieved 25/04072021 from <https://www.rsc.org/periodic-table>
- Fiúza, A. (2011). *Hidromineralurgia*.
- Fox, S. C. (2014). *Remington education pharmaceuticals*. Pharmaceutical Press.
- Garrels, R. M., & Christ, C. L. (1965). *Solutions, minerals, and equilibria*. Harper & Row.
- Ghomi, M. A., Mozammel, M., Moghanni, H., & Shahkar, L. (2019). Atmospheric leaching of chalcopyrite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization. *Hydrometallurgy*, 189, 105120.
- Greet, C., & Smart, R. S. C. (2002). Diagnostic leaching of galena and its oxidation products with EDTA. *Minerals Engineering*, 15(7), 515–522.
- Haseli, Y. (2019). *Entropy Analysis in Thermal Engineering Systems*. Academic Press.
- Huang, H.–H. (2016). The Eh–pH diagram and its advances. *Metals*, 6(1), 23.
- Kartal, M., Xia, F., Ralph, D., Rickard, W. D., Renard, F., & Li, W. (2020). Enhancing chalcopyrite leaching by tetrachloroethylene–assisted removal of sulphur passivation and the mechanism of jarosite formation. *Hydrometallurgy*, 191, 105192.

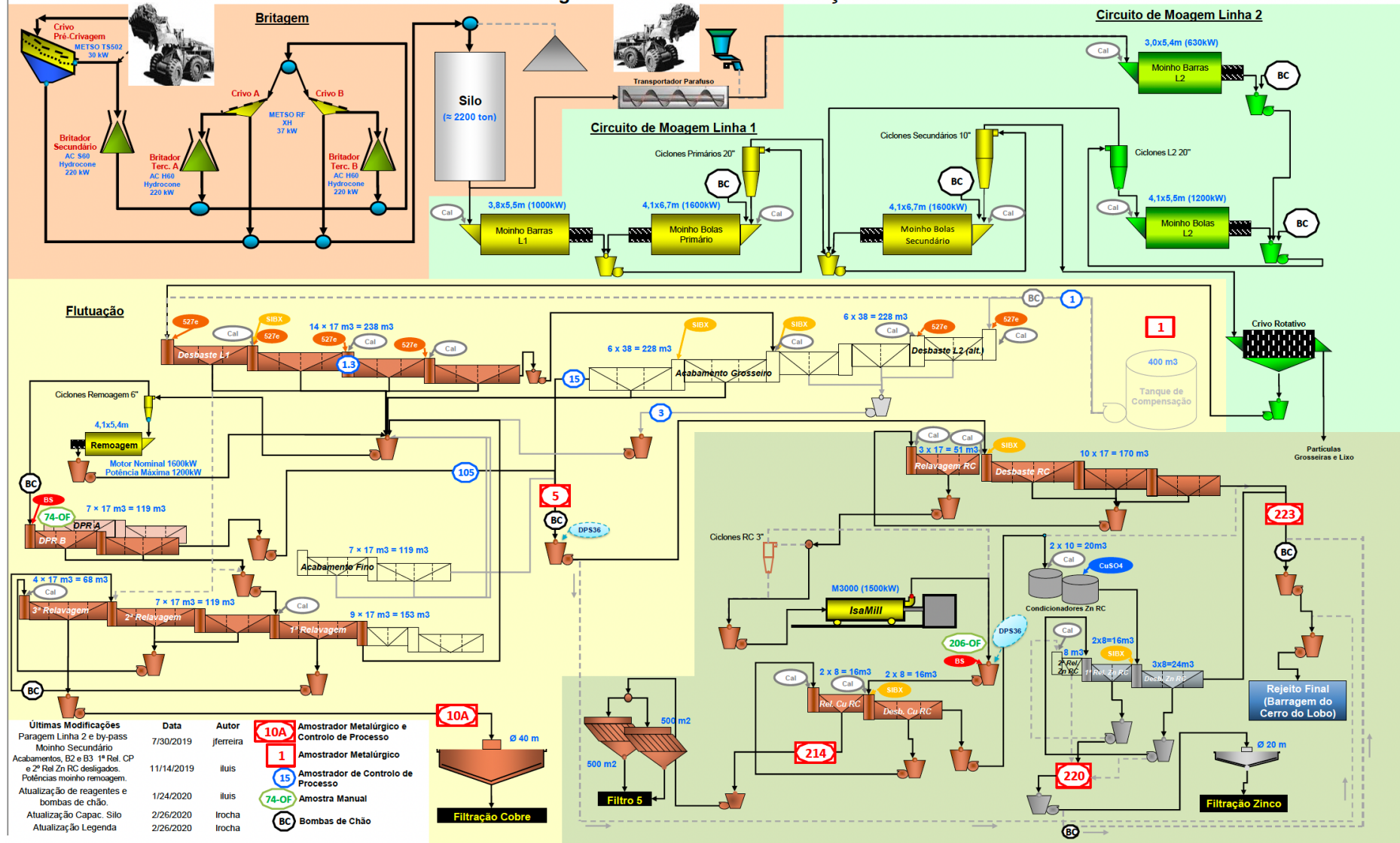
- Khezri, M., Rezai, B., Abdollahzadeh, A. A., Molaeinasab, M., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2020). Glycine leaching of Sarcheshmeh chalcopryrite concentrate at high pulp densities in a stirred tank reactor. *Minerals Engineering*, 157, 106555.
- Li, L., Liu, G., & Ghahreman, A. (2020). The interaction of Ag^+ with synthetic chalcopryrite in the presence of Fe^{3+} and Cu^{2+} in sulfuric acid solutions. *Electrochimica Acta*, 338, 135875.
- Lorenzo-Tallafigo, J., Iglesias-Gonzalez, N., Romero, R., Mazuelos, A., & Carranza, F. (2018). Ferric leaching of the sphalerite contained in a bulk concentrate: Kinetic study. *Minerals Engineering*, 125, 50–59.
- Lorenzo-Tallafigo, J., Romero-García, A., Iglesias-González, N., Mazuelos, A., Romero, R., & Carranza, F. (2021). A novel hydrometallurgical treatment for the recovery of copper, zinc, lead and silver from bulk concentrates. *Hydrometallurgy*, 200, 105548.
- Mining, L. (2021). *Neves-Corvo*. Retrieved 23/08/2021 from <https://www.lundinmining.com/operations/neves-corvo/>
- Nikkhou, F., Kartal, M., & Xia, F. (2021). Ferric methanesulfonate as an effective and environmentally sustainable lixiviant for Zn extraction from sphalerite (ZnS). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 96, 226–235.
- Nikkhou, F., Xia, F., & Deditius, A. P. (2019). Variable surface passivation during direct leaching of sphalerite by ferric sulfate, ferric chloride, and ferric nitrate in a citrate medium. *Hydrometallurgy*, 188, 201–215.
- Nikkhou, F., Xia, F., Deditius, A. P., & Yao, X. (2020). Formation mechanisms of surface passivating phases and their impact on the kinetics of galena leaching in ferric chloride, ferric perchlorate, and ferric nitrate solutions. *Hydrometallurgy*, 197, 105468.

- Paul, A., Laurila, T., Vuorinen, V., & Divinski, S. V. (2014). *Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids*. Springer.
- Qiu, Y. (2015). Dissolution mechanisms: theoretical and experimental investigations.
- Rodriguez-Freire, L., Gonzalez-Estrella, J., & Li, G. (2020). Technologies for fractionation of wastewater and resource recovery. Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels,
- Sandström, Å. (2006). *Web Book in Hydrometallurgy*. Luleå University of Technology.
- Retrieved 23/04/2021 from http://wiki.biomine.skelleftea.se/biomine/leaching/letheo_11.htm
- Santos, S. M., Machado, R. M., Correia, M. J. N., Reis, M. T. A., Ismael, M. R. C., & Carvalho, J. M. (2010). Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate. *Minerals Engineering*, 23(8), 606–615.
- SOMINCOR. (2019). *SOMINCOR – Operações*. <https://somincor.com.pt/operacoes/>
- SOMINCOR. (2020). PLANO DE LAVRA – Processos Metalúrgicos.
- Vila, M. C. D. C. (1995). *Lixiviação por percolação – Um modelo de parâmetros distribuídos* Universidade do Porto]. Porto.
- Winarko, R., Dreisinger, D. B., Miura, A., Tokoro, C., & Liu, W. (2020). Kinetic modelling of chalcopyrite leaching assisted by iodine in ferric sulfate media. *Hydrometallurgy*, 197, 105481.
- Zhong, S., & Li, Y. (2019). An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(4), 3487–3494.

ANEXOS

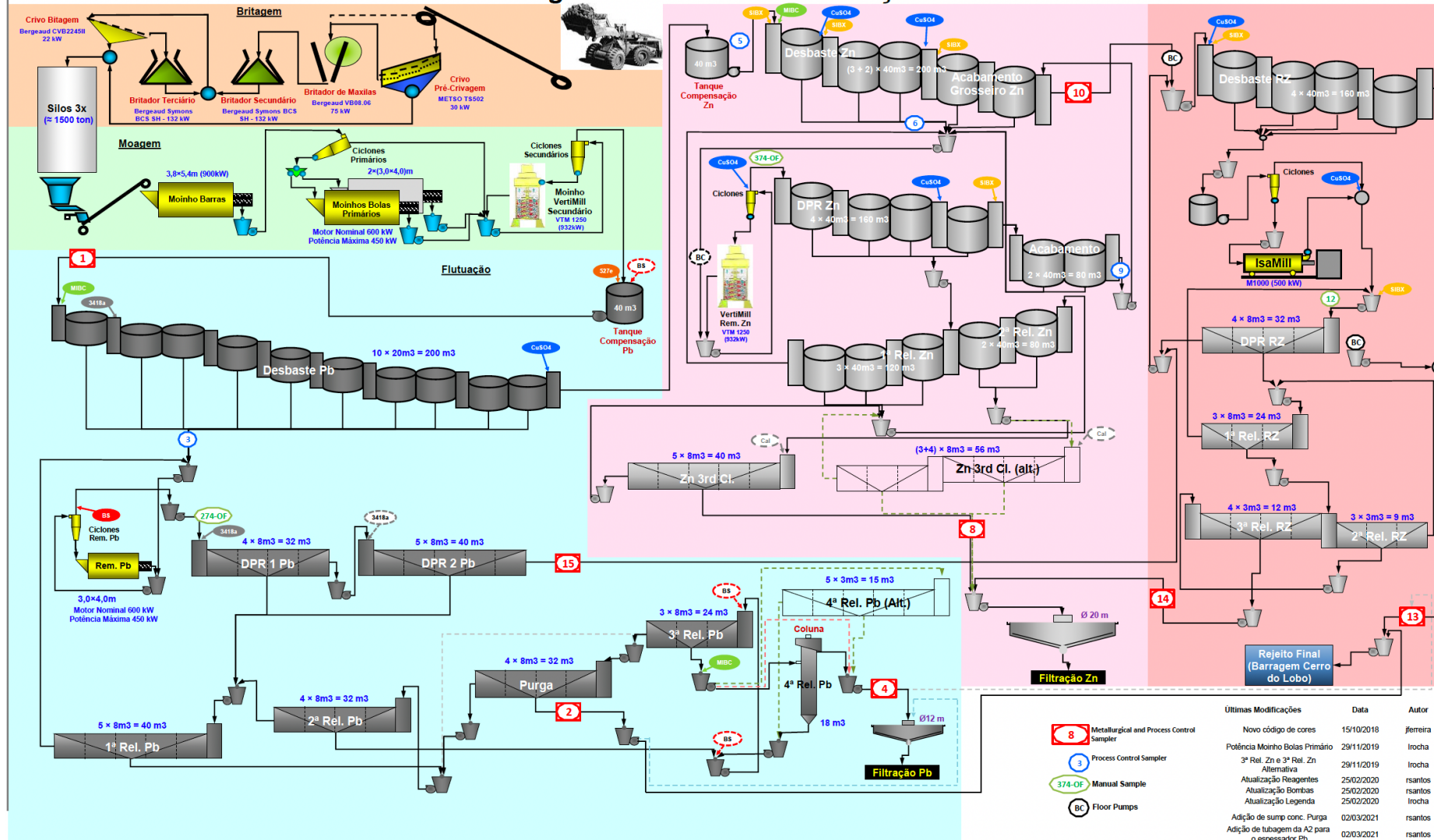
Anexo 1

Fluxograma Lavaria de Cobre - Março 2021



Anexo 2

Fluxograma Lavaria Zinco - Março 2021



Anexo 3

Ens aio	Eta pa	Concentrado									Razão mássica S/L	Temper atura	Tempo lixiviação	Agita ção	Reagentes						Licor																
		ma ssa	Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag					H2S O4	Fe(III) - Fe2(SO4)3	Ag + - AgNO3	H Cl	Na Cl	Fe(III) - FeCl3	Volu me	Diluicã o Cu	Cu	Diluic ão Zn	Zn	Diluicã o Pb	Pb	Diluicã o Ag	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag				
		g	%	%	%	%	g	g	g	g					%	°C	h	rpm	g/L	g/L	g/kg concentra do	M	g/ L	g/L	ml		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	g	g
1	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	318	500	0,691	345,5	20000	0,8276	16552	1	4,349	4,349	1	0	0	0,1099	5,2635	0,0014	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	300	20	35	1	0	0	0	320	1000	2,528	2528	10000	0,2987	2987	1	6,589	6,589	1	0,1665	0,1665	0,8090	0,9558	0,0021	0,0001
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	210	500	0,5062	253,1	10000	0,2224	2224	500	8,565	4282,5	100	0,8462	84,62	0,0532	0,4670	0,8993	0,0178
2	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	315	500	0,672	336	20000	1,991	39820	1	6,416	6,416	1	0	0	0,1058	12,5433	0,0020	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	70	6	452	20	35	1	0	0	0	325	1000	2,378	2378	10000	0,353	3353	1	7,427	7,427	1	0,1013	0,1013	0,7729	1,0897	0,0024	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	230	500	0,3238	161,9	10000	0,8782	8782	500	6,69	3345	100	0,5346	53,46	0,0372	2,0199	0,7694	0,0123
3	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	320	500	0,9954	497,7	20000	1,600	32000	1	4,358	4,358	1	0	0	0,1593	10,2400	0,0014	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	200	20	35	1	0	0	0	320	1000	2,528	2528	10000	0,519	5190	1	6,552	6,552	1	0,0479	0,0479	0,8090	1,6608	0,0021	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	215	500	0,5053	252,65	10000	0,2877	2877	500	8,016	4008	100	1,076	107,6	0,0543	0,6186	0,8617	0,0231
4	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	320	500	1,181	590,5	20000	1,537	30740	1	4,744	4,744	1	0	0	0,1890	9,8368	0,0015	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	60	6	452	20	35	1	0	0	0	315	1000	1,878	1878	10000	0,2818	2818	1	5,504	5,504	1	0,0143	0,0143	0,5916	0,8877	0,0017	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	210	500	0,571	285,5	10000	0,2629	2629	500	7,424	3712	100	1,001	100,1	0,0600	0,5521	0,7795	0,0210
5	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	15	35	0	0	0	0	310	500	2,131	1065,5	20000	1,594	31880	1	7,61	7,61	1	0,0595	0,0595	0,3303	9,8828	0,0024	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1	0	0	0	305	1000	2,162	2162	10000	0,7004	7004	1	6,143	6,143	1	0,0883	0,0883	0,6594	2,1362	0,0019	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	210	500	0,3175	158,75	10000	0,3846	3846	500	7,508	3754	100	0,9933	99,33	0,0333	0,8077	0,7883	0,0209
6	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	25	35	0	0	0	0	317	500	3,233	1616,5	20000	1,702	34040	1	9,33	9,33	1	0,045	0,045	0,5124	10,7907	0,0030	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1	0	0	0	310	1000	1,64	1640	10000	0,6113	6113	1	7,397	7,397	1	0,0165	0,0165	0,5084	1,8950	0,0023	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	200	500	0,2	100	10000	0,516	5160	500	8,715	4357,5	100	1,013	101,3	0,0200	1,0320	0,8715	0,0203
7	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	30	0	0	0	0	325	500	0,4071	203,55	20000	0,6093	12186	1	4,741	4,741	1	0,0048	0,0048	0,0662	3,9605	0,0015	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1	0	0	0	310	1000	2,595	2595	10000	0,4124	4124	1	5,264	5,264	1	0	0	0,8045	1,2784	0,0016	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	150	500	0,3493	174,65	10000	0,3106	3106	500	7,841	3920,5	100	1,431	143,1	0,0262	0,4659	0,5881	0,0215
8	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	25	0	0	0	0	310	500	1,541	770,5	20000	0,5229	10458	1	7,311	7,311	1	0,0108	0,0108	0,2389	3,2420	0,0023	0,0000

	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1	0	0	0	312	1000	2,298	2298	10000	0,6425	6425	1	6,237	6,237	1	0,0283	0,0283	0,7170	2,0046	0,0019	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	195	500	0,3473	17365	10000	0,3434	3434	500	7,431	3715,5	100	1,224	122,4	0,0339	0,6696	0,7245	0,0239
9	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	0	0	0	0	313	500	0,7833	39165	20000	0,7152	15212	1	4,574	4,574	1	0	0	0,1226	4,7614	0,0014	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1	0	0	0	310	1000	2,346	2346	10000	0,2358	2358	1	4,877	4,877	1	0,3268	0,3268	0,7273	0,7310	0,0015	0,0001
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	187	500	0,4899	24495	10000	0,3302	3029	500	8,592	4296	100	0,9766	97,66	0,0458	0,5604	0,8034	0,0183
10	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	2	452	20	35	0	0	0	0	310	500	0,6799	33995	20000	0,432	8640	1	5,277	5,277	1	0	0	0,1054	2,6784	0,0016	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1	0	0	0	296	1000	2,774	2774	10000	0,5444	5444	1	4,893	4,893	1	0	0	0,8211	1,6114	0,0014	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	200	500	0,4283	21415	10000	0,3325	3253	500	7,13	3565	100	0,9981	99,81	0,0428	0,6506	0,7130	0,0200
11	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	305	500	1,561	7805	20000	0,5975	11950	1	4,587	4,587	1	0,0218	0,0218	0,2381	3,6448	0,0014	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1	0	0	0	300	1000	2,452	2452	10000	0,3619	3619	1	5,738	5,738	1	0,0359	0,0359	0,7356	1,0857	0,0017	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	206	50	3,359	16795	10000	0,2706	2706	500	6,94	3470	100	0,8286	82,86	0,0346	0,5574	0,7148	0,0171
12	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	330	500	1,002	501	20000	0,6374	12748	1	4,11	4,11	1	0,74443	0,74443	0,1653	4,2068	0,0014	0,0002
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	1,5	0	0	0	324	1000	2,526	2526	10000	0,2412	2412	1	5,652	5,652	1	0,0727	0,0727	0,8184	0,7815	0,0018	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	212	500	1,012	506	10000	0,2293	2936	500	6,873	3436,5	100	0,4773	47,73	0,1073	0,6224	0,7285	0,0101
13	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	310	500	0,544	272	20000	0,6942	13884	1	5,243	5,243	1	0,0171	0,0171	0,0843	4,3040	0,0016	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	6	452	20	35	0,5	0	0	0	310	1000	2,394	2394	10000	0,22168	2168	1	3,556	3,556	1	0,4633	0,4633	0,7421	0,6721	0,0011	0,0001
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	170	500	0,7682	3841	10000	0,33247	3247	500	7,454	3727	100	0,863	86,3	0,0653	0,5520	0,6336	0,0147
14	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	308	500	0,7841	39205	20000	0,7303	14606	1	3,652	3,652	1	0	0	0,1208	4,4986	0,0011	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	1	0	0	0	317	1000	2,412	2412	10000	0,33062	3062	1	5,542	5,542	1	0,4361	0,4361	0,7646	0,9707	0,0018	0,0001
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	200	500	0,3672	1836	10000	0,2604	2604	500	7,705	3852,5	100	0,9858	98,58	0,0367	0,5208	0,7705	0,0197
15	1	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	4	452	20	35	0	0	0	0	313	500	1,51	755	20000	0,8507	17014	1	3,797	3,797	1	0	0	0,2363	5,3254	0,0012	0,0000
	2	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	12	80	2	452	20	35	1	0	0	0	320	1000	1,483	1483	10000	0,1806	1806	1	5,571	5,571	1	0,1371	0,1371	0,4746	0,5709	0,0018	0,0000
	3	40	2,94	15,36	1,42	0,03	1,1751	6,1450	0,5665	0,0113	20	80	2	452	0	0	0	0,5	250	5	210	500	0,639	3195	10000	0,22746	2746	500	6,834	3417	100	0,3736	37,36	0,0671	0,5767	0,7176	0,0078

Ensaio	Etap	Ag provenient e do AgNO3 (mg)	Água de lavagem													Massa lixiviada				Rendimento com base no líquido				Rendimento Global com base no líquido						
			Volum e	Diluição Cu	Cu		Diluição Zn		Zn		Diluição Pb		Pb		Diluição Ag		Ag		Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag	Cu	Zn	Pb	Ag
			ml		mg/L				mg/L				mg/L				g	g	g	g	g	g	g	g	%	%	%	%	%	%
1	1	0,0000	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,110	5,264	0,000	0,000	9,35	85,66	0,24	0,00				
	2	0,0400	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,809	0,956	0,002	0,000	68,84	15,55	0,37	0,10				
	3	0,0400	200	10	3,33	33,3	500	0,3965	198,25	10	9,246	92,46	1	1,253	1,253	0,0067	0,0397	0,0185	0,0003	0,060	0,507	0,918	0,018	5,09	8,25	162,01	35,12	83,28	109,46	162,62
2	1	0,0000	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,106	12,543	0,002	0,000	9,01	204,12	0,36	0,00				
	2	0,0400	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,773	1,090	0,002	0,000	65,77	17,73	0,43	0,06				
	3	0,0400	200	10	1,369	13,69	500	0,3086	154,3	10	18,54	185,4	1	0,7657	0,7657	0,0027	0,0309	0,0371	0,0002	0,040	2,051	0,806	0,012	3,40	33,37	142,34	24,26	78,18	255,23	143,13
3	1	0,0000	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,159	10,240	0,001	0,000	13,55	166,64	0,25	0,00				
	2	0,0400	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,809	1,661	0,002	0,000	68,84	27,03	0,37	0,03				
	3	0,0400	200	10	1,683	16,83	500	0,5431	271,55	10	16,01	160,1	1	0,9284	0,9284	0,0034	0,0543	0,0320	0,0002	0,058	0,673	0,894	0,023	4,91	10,95	157,76	45,44	87,30	204,62	158,37
4	1	0,0000	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,189	9,837	0,002	0,000	16,08	160,08	0,27	0,00				
	2	0,0400	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,592	0,888	0,002	0,000	50,34	14,45	0,31	0,01				
	3	0,0400	200	10	1,799	17,99	500	0,3585	179,25	10	16,34	163,4	1	0,7787	0,7787	0,0036	0,0359	0,0327	0,0002	0,064	0,588	0,812	0,021	5,41	9,57	143,36	41,27	71,83	184,09	143,94
5	1	0,0000	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,330	9,883	0,002	0,000	28,11	160,83	0,42	0,16				
	2	0,0400	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,659	2,136	0,002	0,000	56,11	34,76	0,33	0,05				
	3	0,0400	200	10	2,331	23,31	500	0,7279	363,95	10	6,675	66,75	1	0,9723	0,9723	0,0047	0,0728	0,0134	0,0002	0,038	0,880	0,802	0,021	3,23	14,33	141,51	41,03	87,46	209,92	142,26
6	1	0,0000	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,512	10,791	0,003	0,000	43,61	175,60	0,52	0,13				
	2	0,0400	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,508	1,895	0,002	0,000	43,26	30,84	0,40	0,01				
	3	0,0400	200	10	1,207	12,07	500	0,7439	371,95	10	24,12	241,2	1	1,108	1,108	0,0024	0,0744	0,0482	0,0002	0,022	1,106	0,920	0,020	1,91	18,00	162,35	39,91	88,78	224,44	163,27
7	1	0,0000	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,066	3,960	0,002	0,000	5,63	64,45	0,27	0,01				
	2	0,0400	0			0			0			0			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,804	1,278	0,002	0,000	68,46	20,80	0,29	0,00				
	3	0,0400	200	10	1,019	10,19	500	0,2328	116,4	10	7,76	77,6	1	0,6023	0,6023	0,0020	0,0233	0,0155	0,0001	0,028	0,489	0,604	0,022	2,40	7,96	106,54	42,06	76,49	93,22	107,10

8	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,239	3,242	0,002	0,000	20,33	52,76	0,40	0,03	84,47	97,04	135,63	46,72
	2	0,0400	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,717	2,005	0,002	0,000	61,01	32,62	0,34	0,02				
	3	0,0400	200	10	1,487	14,87	500	0,4698	234,9	10	19,84	198,4	1	0,4759	0,4759	0,0030	0,0470	0,0397	0,0001	0,037	0,717	0,764	0,024	3,13	11,66	134,89	46,70		
9	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,123	4,761	0,001	0,000	10,43	77,48	0,25	0,00	76,23	99,00	142,44	36,05
	2	0,0400	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,727	0,731	0,002	0,000	61,89	11,90	0,27	0,20				
	3	0,0400	200	10	0,0602	0,602	500	0,2476	123,8	10	0,3406	3,406	1	0,6746	0,6746	0,0001	0,0248	0,0007	0,0001	0,046	0,591	0,804	0,018	3,91	9,62	141,92	35,85		
10	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,105	2,678	0,002	0,000	8,97	43,59	0,29	0,00	82,85	81,27	135,55	40,17
	2	0,0400	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,821	1,611	0,001	0,000	69,87	26,22	0,26	0,00				
	3	0,0400	200	10	2,12	21,2	500	0,5378	268,9	10	25,93	259,3	1	3,26	3,26	0,0042	0,0538	0,0519	0,0007	0,047	0,704	0,765	0,021	4,01	11,46	135,01	40,17		
11	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,238	3,645	0,001	0,000	20,26	59,31	0,25	0,06	86,00	86,42	129,35	33,40
	2	0,0400	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,736	1,086	0,002	0,000	62,60	17,67	0,30	0,02				
	3	0,0400	200	10	1,201	12,01	500	0,2291	114,55	10	7,424	74,24	1	0,2625	0,2625	0,0024	0,0229	0,0148	0,0001	0,037	0,580	0,730	0,017	3,15	9,44	128,80	33,36		
12	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,165	4,207	0,001	0,000	14,07	68,46	0,24	2,17	93,47	91,96	131,16	14,78
	2	0,0600	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,818	0,781	0,002	0,000	69,65	12,72	0,32	0,03				
	3	0,0600	200	10	3,658	36,58	500	0,4035	201,75	10	5,681	56,81	1	0,7577	0,7577	0,0073	0,0404	0,0114	0,0002	0,115	0,663	0,740	0,010	9,75	10,79	130,60	14,40		
13	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,084	4,304	0,002	0,000	7,18	70,04	0,29	0,05	76,41	90,95	122,48	48,15
	2	0,0200	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,742	0,672	0,001	0,000	63,15	10,94	0,19	0,46				
	3	0,0200	200	10	3,085	30,85	500	0,6078	303,9	10	28,79	287,9	1	1,301	1,301	0,0062	0,0608	0,0576	0,0003	0,071	0,613	0,691	0,015	6,08	9,97	122,00	47,68		
14	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,121	4,499	0,001	0,000	10,28	73,21	0,20	0,00	78,77	98,06	144,56	39,07
	2	0,0400	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,765	0,971	0,002	0,000	65,07	15,80	0,31	0,27				
	3	0,0400	200	10	1,786	17,86	500	0,3538	176,9	10	22,81	228,1	1	0,9812	0,9812	0,0036	0,0354	0,0456	0,0002	0,040	0,556	0,816	0,020	3,43	9,05	144,06	38,80		
15	1	0,0000	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,236	5,325	0,001	0,000	20,11	86,66	0,21	0,00	66,53	105,95	132,84	15,75
	2	0,0400	0		0		0		0		0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,475	0,578	0,002	0,000	40,38	9,40	0,31	0,09				
	3	0,0400	200	10	1,932	19,32	500	0,3039	151,95	10	16,02	160,2	1	0,9611	0,9611	0,0039	0,0304	0,0320	0,0002	0,071	0,607	0,750	0,008	6,04	9,88	132,32	15,66		