



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE
FRAGMENTAÇÃO NA EFICIÊNCIA DA FLUTUAÇÃO DE
LEPIDOLITE:
FRAGMENTAÇÃO CONVENCIONAL VS. VEROLIBERATOR ®**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Minas e Geo-Ambiente

Autor

Carlos de Barros Xavier Neto

Orientador

Prof. Doutor Rui Jorge Coelho Sousa

Co-orientadora

Prof^a Doutora Aurora Magalhães Futuro Silva

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

outubro de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Rui Sousa, por representar dinamismo e inovação agregados a uma desenvoltura pedagógica excelente muito apreciada por mim e pelos meus pares. Durante o processo de realização da presente dissertação teve sempre uma postura de coleguismo e paciência comigo. Foi uma grande mais-valia para mim ser seu aluno, poder aprender e trabalhar consigo.

À minha estimada co-orientadora, Prof^a Aurora Futuro, pela sua entrega incondicional ao ofício da docência, qualidade que a torna predileta entre os estudantes de Minas. Agradeço todos os puxões de orelha e ensinamentos fundamentais na minha formação académica. Que continue a ser por muitos mais anos denominada por “Mãe Aurora” pelos seus alunos, devido ao carinho e respeito que todos nutrem por si.

À Engenheira Célia Ferreira, pela ajuda excecional nos laboratórios do DEM.

Ao meu Avô Carlos, que pela sua pessoa ofereceu-me uma segunda pátria que atualmente confunde-se em ser a primeira.

À minha Avó Iolanda, por ser a grande arquiteta das nossas vidas e responsável pela nossa vinda a Portugal. A presente dissertação é dedicada a si.

Aos meus pais, Marta e João, por terem a braveza de deixar o seu país, familiares e amigos, para darem uma vida mais segura a mim e ao meu irmão. O término do meu percurso académico é a primeira grande confirmação de que o vosso esforço incansável começa a ter significado, e que a nossa vinda não foi em vão.

Ao meu irmão João, por ser o meu melhor amigo desde sempre.

Aos meus tios Fátima e Flávio, por todo carinho que sempre tiveram por mim. Agradeço todos os conselhos pertinentes e apoio oferecido.

À Filipa, minha melhor amiga, namorada e companheira. Muitas vezes explicadora, muitas vezes explicanda, muitas vezes psicóloga, e até mesmo por vezes mãe. Agradeço toda a paciência e amor.

Aos amigos que fiz no decorrer do curso e que mantêm a coragem de gostar de mim, apesar de mim: ao Vasco Barros, Gil Leite e Rita Lacerda por toda amizade e irmandade. Obrigado por estarem sempre ao meu lado e fazerem com que esses anos tenham sido inesquecíveis.

Aos meus “ambientalistas”: Francisco, Inês, Maria e Filipa a maior vantagem que a inútil praxe académica me ofereceu.

À Joana Monteiro minha companheira de laboratório, sem dúvida nenhuma este processo seria muito mais difícil de “digerir” se não estivéssemos juntos.

“(…) Pátria é acaso de migrações e do pão-nosso onde Deus der (...)”

- Mário de Andrade in «O Poeta Come Amendoim»

RESUMO

A presente dissertação apresenta-se com a ambição de estudar a influência do processo de fragmentação nas operações de concentração de um minério litínífero (Lepidolite). Concretamente, pretende-se avaliar a influência da utilização de um fragmentador VEROLIBERATOR® que, pelo seu princípio de funcionamento inovador, anuncia a possibilidade de alcançar uma fragmentação discriminatória, promovendo a fracturação ao longo das fronteiras entre espécies minerais e consequentemente um maior grau de libertação do mineral útil (Lepidolite). Confirmando o potencial para geração de material mais liberto, é natural que se perspetive um impacto positivo na fase subsequente de concentração.

O trabalho foi efetuado após a receção de uma amostra (Amostra 1) de material do depósito de Gonçalo (Guarda, Portugal) previamente fragmentado pelo VEROLIBERATOR®. Mais tarde, foi rececionada uma segunda amostra (Amostra 2) de tal-qual, colhido durante o mesmo episódio de amostragem.

Para conduzir esta análise, o primeiro resultado deste trabalho consiste na conceção de uma metodologia que permitisse comparar a eficiência da flutuação quando alimentada por um material fragmentado pelo VEROLIBERATOR®, e com a de um material fragmentado pela via convencional/tradicional. Fundamental para esta análise seria garantir que ambas as amostras apresentassem uma distribuição granulométrica semelhante. Assim, foi necessário ajustar o processo de fragmentação convencional de modo a obter uma amostra semelhante à que tinha sido obtida por fragmentação com o VEROLIBERATOR®. De seguida, foi realizada a análise química das amostras, efetuando-se a análise teor vs calibre, na expectativa de verificar um incremento do teor em Lítio em determinadas classes de calibre. O enriquecimento das classes mais graúdas revelou que o carácter micáceo da Lepidolite lhe concede maior resistência à fragmentação quando comparada com os restantes minerais maioritários (quartzo e feldspato). Assim, concluiu-se que existe uma tendência natural para a fragmentação discriminatória deste material, não se verificando uma tendência mais forte no caso da fragmentação via VEROLIBERATOR®. Por outro lado, a análise química revelou que as amostras fragmentadas possuem teores distintos, o que comprometeu a análise do impacto do processo de fragmentação na eficiência da flutuação.

De qualquer forma, a metodologia concebida foi implementada, assumindo aqui uma componente de demonstração. Assim, a flutuação de ambas as amostras foi realizada como previsto. Ao longo deste processo, foi dada especial atenção à amostra fragmentada pelo VEROLIBERATOR®. Ensaio preliminares mostraram a existência de materiais densos e partículas finas que prejudicaram a eficiência da flutuação. Foi implementado um processo hidrográvítico à cabeça da flutuação que permitiu eliminar uma parte substancial dos minerais densos, assim como a remoção de material ultrafino. Esta operação permitiu melhorar a eficiência no que diz respeito ao teor dos concentrados acumulados obtidos (aumento de aproximadamente 0,33%). De seguida, avaliou-se o impacto da variação da % de sólidos, verificando-se melhores resultados quando se aplicou uma % de sólidos de 35%, quando comparada com 30% e 25%. Por último, foi realizado um ensaio cinético para avaliação da eficiência do processo de flutuação ao longo do tempo. Neste caso, o ensaio cinético foi repetido com a amostra fragmentada pela via convencional para efeitos de comparação. O ensaio cinético realizado através do material VEROLIBERATOR® apresenta uma maior recuperação mineral comparativamente ao material fragmentado convencionalmente.

Em jeito de conclusão, a diferença de teores das 2 amostras estudadas não permitiu determinar o impacto da fragmentação via VEROLIBERATOR® na eficiência do processo de flutuação. No entanto, a dissertação em apreço cumpre o seu principal propósito através da demonstração da implementação da metodologia concebida para avaliar o impacto da fragmentação na eficiência do processo de flutuação por espumas.

Palavras-chave: lítio; lepidolite; processamento mineral; flutuação por espumas; processos de fragmentação;

ABSTRACT

The following dissertation aims to study the influence of the fragmentation process in the concentration operations of a lithiniferous ore (Lepidolite). It is intended to evaluate the influence of using a VEROLIBERATOR® in the fragmentation stage which, due to its innovative operating principle, delivers the possibility of achieving discriminative fragmentation, promoting fracturing along the boundaries between mineral species and consequently a higher degree of liberation of the useful mineral (Lepidolite). Confirming the potential for generating a higher degree of liberation, it is natural to expect a positive impact on the subsequent concentration stage.

The work was carried out after receiving a sample (Sample 1) of material from the Gonçalo deposit (Guarda, Portugal) previously fragmented by the VEROLIBERATOR®. Later, a second sample (Sample 2) of raw ore, collected during the same sampling episode as Sample 1, was received.

To conduct this analysis, the first result of this work was the design of a methodology that would compare the flotation efficiency when fed by a material fragmented by the VEROLIBERATOR® with that of a material fragmented by the conventional route. Fundamental to this analysis was to guarantee that both samples present a similar particle size distribution. Therefore, it was necessary to adjust the conventional fragmentation process to obtain a similar sample to the one obtained by the VEROLIBERATOR®. Next, the chemical analysis of the samples was carried out, performing a grade and size analysis, in the expectation of verifying an increase in the Lithium content in a certain size class. The enrichment of the larger classes revealed that the micaceous character of Lepidolite gives it greater resistance to fragmentation when compared to the other major minerals (quartz and feldspar). Thus, it was concluded that there is a natural tendency for the discriminative fragmentation of this material, not occurring to a greater extent in the case of VEROLIBERATOR® fragmentation. On the other hand, the chemical analysis revealed that the fragmented samples have different feed grades, which compromised the assessment of the impact of VEROLIBERATOR® in the flotation efficiency.

Nevertheless, the conceived methodology was implemented, as a demonstrator applied to a specific case-study. Thus, the flotation of both samples was carried out as planned. Throughout this process, special attention was given to the sample fragmented by the VEROLIBERATOR®. Preliminary tests showed the existence of dense materials and fine particles that impaired the flotation efficiency. A hydro gravity process was implemented at the flotation head which allowed a substantial part of the dense minerals to be eliminated as well as the removal of ultra-fine material. This operation improved the efficiency of the flotation process (an increase of approximately 0.33%). Then, the impact of varying the % solids were evaluated, with better results being obtained when a % solids of 35 % was applied, compared to 30% and 25%. Finally, a kinetic test was carried out to evaluate the efficiency of the flotation process over time. In this

case, the kinetic test was repeated with the sample fragmented by the conventional way for comparison purposes. The kinetic assay performed using the VEROLIBERATOR® material presents a higher mineral recovery compared to the conventionally fragmented material.

As main conclusion, the difference observed in the feed grade of both samples does not allowed to carry out the assessment of the impact of VEROLIBERATOR® in the flotation efficiency. However, the present dissertation meets its main objective by implementing a methodology that is adequate to assess the impact of fragmentation on the froth flotation efficiency.

Keywords: lithium; lepidolite; mineral processing; froth flotation; fragmentation processes.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	5
1.1 Motivação e Relevância	6
1.2 Objetivos da Tese	6
2. ESTADO DE ARTE.....	9
2.1. O Lítio.....	10
2.1.1. Ocorrência Geológica.....	10
2.1.2. Reservas e produção mundial.....	13
2.1.3. Minerais litiníferos	15
2.1.4. Aplicações industriais do lítio.....	17
2.2. Processos de Fragmentação	19
2.3. VEROLIBERATOR®.....	20
2.3.1. VEROLIBERATOR®- Desenvolvimento histórico.....	21
2.3.2. Funcionamento do VEROLIBERATOR ®	23
2.4. Modelos matemáticos de “Curva Padrão” para a fragmentação.....	25
2.5. Processamento Industrial de minérios de lítio.....	26
2.6. Processamento industrial de Lepidolite.....	28
2.7. Flutuação por Espumas	30
2.7.1. Cinética de flutuação.....	33
3. MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	37
3.1. Linhas estruturais de trabalho	38
3.2. Receção e Homogeneização das Amostras	39
3.3. Obtenção das Amostras Fragmentadas.....	40
3.4. Ensaio de Flutuação Por Espumas	45
3.5. Procedimentos de Análise Química	48
3.5.1. Análise e determinação do teor em Li das amostras	49
3.6. Materiais, Equipamentos e Reagentes.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Análise granulométrica: Fragmentação VEROLIBERATOR vs. Fragmentação Convencional.....	54

4.2. Distribuição calibre teor: Fragmentação VEROLIBERATOR vs. Fragmentação Convencional	57
4.3. Ensaio de flutuação por espumas.....	58
4.3.1. Fragmentação via VEROLIBERATOR®	59
3.1.2. Comparação entre os ensaios das distintas tipologias de fragmentação	66
4. CONCLUSÕES	73
4.1. Conclusões Finais	75
4.2. Trabalho Futuro.....	76
REFERÊNCIAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Distribuição dos diferentes tipos de depósitos litíferos ao redor do mundo (Hocking et al., 2016)	11
Figura 2- Potenciais áreas de mineralizações de Lítio em Portugal (LNEG).....	14
Figura 3 e 4- Lepidolite da região de Gonçalo, Portugal (Fonte: mindat.org).....	16
Figura 5- A -Zonas geotectónicas da Cadeia Varisca Ibérica. B Localização de Gonçalo. Carta geológica de Portugal modificada à escala 1/500.000 LNEG. Retirado de: Noronha, 2019.	17
Figura 6- Evolução e previsão para a utilização de Lítio como matéria prima para diversas áreas industriais (Karrech et al., 2020).....	18
Figura 7- Áreas setoriais de aplicação das baterias de iões de Lítio. (Fonte: Pastiche Energy Solutions, https://www.pasticheenergysolutions.com/applications/).....	19
Figura 8- Distribuição do consumo de energia nas operações mineiras (não são considerados operações de refinação ou processos de fundição) (Borg et al., 2017).	20
Figura 9- Diferentes fases de desenvolvimento do VeRo Liberator®, desde a primeira máquina de ensaio à escala laboratorial (em cima à esquerda), até aos modelos atuais e futuros à escala industrial completa (Borg et al., 2017).	22
Figura 10- Diagrama esquemático do desenvolvimento tecnológico do VEROLIBERATOR® desde a invenção até ao atual nível de prontidão técnica (Borg et al., 2020)	23
Figura 11- Princípio de funcionamento esquemático do VeRo Liberator® (Borg et al., 2015).....	24
Figura 12- Representação artística da cominuição de impacto de alta velocidade no interior do VEROLIBERATOR® (Borg et al., 2020)	25
Figura 13- Diagrama genérico de processamento industrial de minérios de lítio (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).....	28
Figura 14- Diagrama genérico do processamento de Lepidolite da região de Gonçalo, Portugal (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).....	29
Figura 15-Fixação seletiva de bolhas de ar às partículas hidrófobas (Adaptado de: Fuerstenau & Urbina, 2018).....	30
Figura 16- Esquema genérico de uma célula de flutuação convencional (Adaptado de: Fuerstenau & Urbina, 2018)	32
Figura 17-Diagrama representativo das linhas estruturais do trabalho investigativo efetuado. .	39
Figura 18- Série de Crivos utilizada na operação de crivagem.....	41
Figura 19- Cyclosizer Warmar M6.....	42
Figura 20- Esquema representativo do Cyclosizer (Futuro & Sousa, 2018).....	42
Figura 21- Processo de digestão das amostras.....	49

Figura 22 e 23- Espectrofotômetro de Absorção Atômica <i>Analytic Jena 700</i> sua curva de calibração utilizada.....	50
Figura 24- Comparação entre a distribuição granulométrica dos produtos descarregados pelos diferentes equipamentos fragmentadores: VEROLIBERATOR® vs. Fragmentadores Convencionais.	54
Figura 25- Análise granulométrica do produto fragmentado via VEROLIBERATOR® com ajuste da curva Harris.....	55
Figura 26- Análise granulométrica do produto fragmentado via fragmentação convencional com ajuste da curva Harris.	56
Figura 27- Distribuição Calibre-Teor dos diferentes materiais descarregados pelas diferentes tipologias	57
Figura 28- a) Material pré-mesa; b) material pós-mesa; c) material denso (penalizantes)	59
Figura 29 e 30- Gráfico de Mayer comparativo entre os ensaios de flutuação VeRo_#1 e VeRo_#3 (esquerda) e gráfico comparativo Recuperação x Teor Li dos ensaios VeRo_#1 e VeRo_3 (direita).	61
Figura 31 e 32- Gráfico de Mayer comparativo entre os ensaios de flutuação VeRo_#3 (30%S), VeRo_25%S e VeRo_35%S (esquerda) e sua comparação entre recuperação teor em Li (direita).	63
Figura 33 e 34- Representação gráfica do ensaio cinético para o material fragmentado via VEROLIBERATOR ® comparativamente aos modelos matemáticos cinéticos (esquerda) e a evolução do teor em Li ao longo do tempo do modelo cinético para as amostra fragmentada via VEROLIBERATOR® (direita).	65
Figura 35 e 36- Representação gráfica do ensaio cinético para o material fragmentado via fragmentação convencional comparativamente aos modelos matemáticos cinéticos (esquerda) e a evolução do teor em Li ao longo do tempo do modelo cinético para as amostra fragmentada via fragmentação convencional (direita)	67
Figura 37 e 38- Gráfico de Mayer comparativo entre os ensaios de flutuação VeRo_#3 e Conv_#F1 (esquerda) e sua comparação da recuperação e teor em Li (direita).	69
Figura 39 e 40- Gráfico comparativo entre os ensaios cinéticos das duas tipologias (esquerda) de fragmentação em estudo evolução do teor em Li ao longo do tempo (direita).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Depósitos de lítio do tipo Rocha. Fonte: (Minerals UK, 2016).	11
Tabela 2- Depósitos de lítio do tipo Salmoura. Fonte: (Minerals UK, 2016).	12
Tabela 3- Países detentores das maiores reservas e produção de Lítio do mundo em 2020 (Fonte:USGS).	13
Tabela 4- Minerais de lítio com rentabilidade económica. Adaptado de: (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).	15
Tabela 5- Equações dos modelos matemáticos de “Curva Padrão”	25
Tabela 6- Propriedades diferenciais e suas respectivas características nas operações de separação de minérios de Lítio. Adaptado de: (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).	27
Tabela 7- Reagentes do processo de Flutuação por Espumas e suas funcionalidades	31
Tabela 8- Parâmetros de crivagem	41
Tabela 9- Fatores de correção e respetivos calibres de corte dos hidrociclones que constituem o cyclosizer	45
Tabela 10- Parâmetros operacionais dos ensaios de bancada de Flutuação por Espumas	47
Tabela 11- Equipamentos utilizados e suas funcionalidades.	51
Tabela 12-Parâmetros de ajuste da curva Harris para fragmentação via VEROLIBERATOR®	56
Tabela 13- Parâmetros de ajuste da curva Harris para fragmentação convencional.....	56
Tabela 14- Resultados dos ensaios de flutuação VeRo_#F1 e VeRo_#F3	61
Tabela 15- Resultados dos ensaios de Flutuação com variação da % de Sólidos do material VEROLIBERATOR®.....	63
Tabela 16- -Dados referentes ao ensaio cinético e ao ajuste do modelo matemático Fast & Slow do material fragmentado via VEROLIBERATOR®.	65
Tabela 17- Dados referentes ao ensaio cinético e ao ajuste do modelo matemático Fast & Slow do material fragmentado via fragmentadores convencionais.....	68
Tabela 18- Resultados dos ensaios de flutuação Conv_#F1	69

ABREVIATURAS

AAS	Espectrómetro de Absorção Atómica
DEM	Departamento de Engenharia de Minas
EVC	Electrical Vehicle Car
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FRX	Fluorescência de Raio-X
Rec	Recuperação
Rp	Rendimento Ponderal
SAG	Moagem Semi-Autogénea

Letras gregas

ρ	Recuperação
ρ_{∞}	Recuperação Limite ou Infinita

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

O lítio apresenta-se como um dos elementos químicos preponderantes para a tão proclamada transição energética, sendo um dos principais componentes da nova geração de baterias que permite alimentar novas tecnologias tais como smartphones, computadores e automóveis. Deste modo, mesmo considerando o impacto que a reciclagem de baterias poderá representar no abastecimento de matéria-prima a várias indústrias, será impensável satisfazer a procura sem recorrer à exploração de recursos naturais. Deste modo, é fundamental investir na procura e otimização de processos que permitam tornar sustentável a exploração de recursos minerais, apostando em tecnologias disruptivas que tirem máximo proveito dos recursos extraídos da crosta terrestre.

A produção de concentrados de lítio a partir de jazigos minerais e salmouras engloba vários estágios, sendo o processamento mineral aquele que permite separar os minérios de lítio dos restantes. Estes concentrados minerais são, posteriormente, enviados para estações hidrometalúrgicas, de forma a obter soluções purificadas de Lítio, que alimentarão, por exemplo, as fábricas de baterias.

A principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho está diretamente relacionada com o estudo do processamento de um minério de Lítio proveniente da zona norte de Portugal, nomeadamente a Lepidolite da região de Gonçalo, na Guarda.

1.2 OBJETIVOS DA TESE

O objetivo principal da tese assenta na conceção de uma metodologia que permite avaliar o impacto de duas tipologias de fragmentação (o VEROLIBERATOR® e os fragmentadores convencionais) na eficiência da flutuação de um minério de Lepidolite.

O trabalho prático da presente dissertação tem início na caracterização granulométrica dos diferentes materiais através da análise granulométrica clássica por crivagem via seca e húmida, e concretizada através do ajuste de curvas teóricas, nomeadamente o modelo de Harris.

Após a análise granulométrica das diferentes amostras, foi necessário recorrer a determinação da sua análise química, através de uma metodologia iniciada pela pulverização das amostras, seguindo da digestão e análise da solução no espectrómetro de absorção atómica (AAS – *atomic adsorption spectrometry*).

Após a determinação dos teores em Lítio, foram criadas metodologias para a realização dos ensaios em bancada de Flutuação por Espumas, através da variação de determinados parâmetros operacionais, tal como a remoção de finos e penalizantes e a variação da percentagem de sólidos. A operação de concentração por Flutuação por Espumas é concretizada através do ajuste de

modelos matemáticos que permitem, através da análise dos respectivos parâmetros, obter dados adicionais sobre o processo de flutuação.

Assim, de forma global, o corpo de trabalho da presente dissertação é constituído por: i) desenvolvimento de uma metodologia experimental para avaliação do impacto da fragmentação no processo de concentração por flutuação; ii) implementação da metodologia através de uma intensa componente experimental que envolveu análises granulométricas, análises químicas e operações de concentração (hidrogravítica e flutuação) iii) aplicação de modelos matemáticos aos dados obtidos na caracterização granulométrica e na realização de ensaios cinéticos de flutuação.

2. ESTADO DE ARTE

2.1. O LÍTIO

O Lítio foi descoberto em 1817 pelo químico sueco Johan Arfwedson, através do estudo pioneiro do mineral petalite, porém, Arfwedson não conseguiu isolar o metal dos seus demais constituintes, operação realizada posteriormente em 1855 por Bunsen e Matthiessen, recorrendo a técnica de eletrólise do cloreto de lítio fundido (Braga & Sampaio, 2008).

O termo Lítio deriva da palavra grega «lithos» (pedra), uma vez que naquela altura acreditava-se que o metal ocorria exclusivamente em rochas.

De uma forma genérica o Lítio (símbolo químico - Li) pode ser definido como um metal alcalino branco-prateado a cinza, com uma densidade de apenas 0,53 g/cm³. O Lítio é o metal mais leve e o elemento sólido menos denso à temperatura ambiente, apresentando uma excelente condutividade elétrica e o maior potencial eletroquímico de todos os metais. Devido ao seu elevado grau de reatividade, apenas ocorre na natureza na forma de compostos minerais inertes, como silicatos, em rochas ígneas, e em minerais argilosos, como os cloretos em salmouras (Braga & Sampaio, 2008).

2.1.1. OCORRÊNCIA GEOLÓGICA

Existem inúmeros minerais conhecidos que podem conter o elemento, mas poucos apresentam teor em lítio suficiente para que a sua extração e processamento sejam economicamente viáveis. São identificados dois tipos distintos de depósitos dos quais o Lítio pode ser extraído (European Commission, 2020):

- **Depósitos em Rocha** (Hard rock) (Tabela 1) no qual apresenta teores em Li₂O entre 0,6% e 4%, hospedado em diversos minerais.
- **Depósitos em Salmouras** (Tabela 2), com um teor médio em Li₂O de aproximadamente 0,1%.

Com base na Figura 1 e nas Tabela 1 e Tabela 2 podemos verificar a ocorrência dos diferentes depósitos de minerais de Lítio, face à sua natureza geológica. A China destaca-se pela ocorrência dos dois tipos de depósitos. A América do Sul na região designada por “Triângulo do Lítio” representa uma enorme importância global em mineralizações de Lítio, como iremos verificar no tópico seguinte.

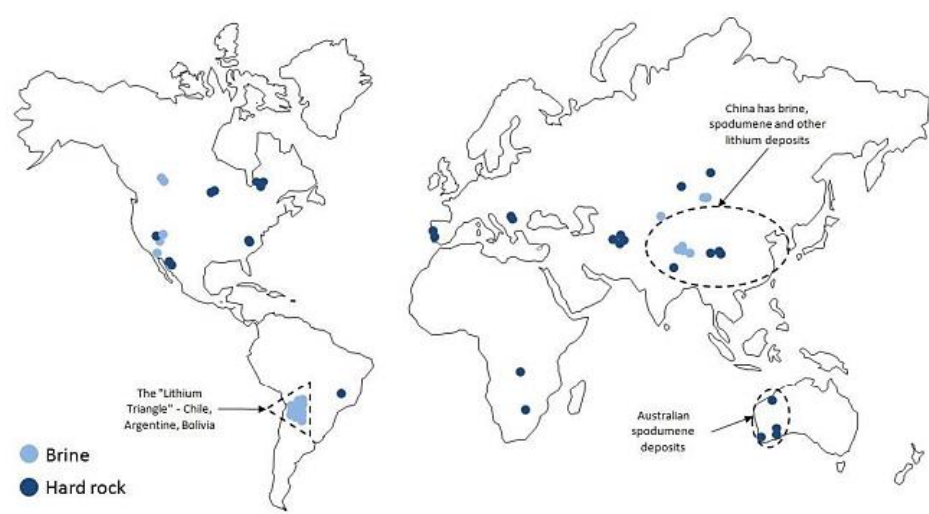


Figura 1-Distribuição dos diferentes tipos de depósitos litínicos ao redor do mundo (Hocking et al., 2016)

2.1.1.1. DEPÓSITOS EM ROCHA

Em depósitos associados a rochas, os minerais de lítio geralmente surgem em maior abundância na crosta sob a forma de depósitos de pegmatitos graníticos. Os pegmatitos são rochas ígneas de granulometria grosseira formados nas fases finais da cristalização magmática. Embora os pegmatitos sejam relativamente comuns, raramente encontram-se pegmatitos ricos em Lítio, podendo também conter outros tipos de elementos, como tântalo, céσιο, berílio ou estanho (European Commission, 2020). Podemos encontrar também depósitos em argilas do tipo Hectorite ou Jadarite, com teores em Li₂O mais reduzidos.

Tabela 1- Depósitos de lítio do tipo Rocha. Fonte: (Minerals UK, 2016).

<i>Tipo de depósito</i>	Descrição	Teor (%)	Exemplo
<i>Pegmatitos</i>	Rocha ígnea de textura grosseira formada na fase final da cristalização de magmas	1,5–4 % Li ₂ O	Carolina do Norte, EUA; Bikita, Zimbabué; Greenbushes, Austrália, Guarda, Portugal;
<i>Hectorite</i>	Lentículas de minerais argilosos, do tipo esmectite, associadas a centros vulcânicos	0,4% Li ₂ O	Sonora, México; Kings Valey, Nevada, EUA;
<i>Jadarite</i>	Sedimentos alterados numa bacia fechada	1,5% Li ₂ O	Jadar, Sérvia

2.1.1.2. DEPÓSITOS EM SALMOURAS

Como referido anteriormente, as maiores ocorrências dos depósitos do tipo Salmoura estão situados numa área conhecida como o "Triângulo do Lítio", que contém metade dos recursos mundiais de lítio e 70% das reservas globais no final de 2018. A Bolívia acolhe o recurso de salmoura de lítio mais abundante do mundo (Salar de Uyuni). Apesar de não ter sido explorado até 2016, foram dinamizadas várias ações nesse sentido. Atualmente, a maior parte da extração de lítio das salmouras provém do Salar de Atacama no Chile; outros depósitos importantes em salmoura estão localizados em *Salar del Hombre Muerto* e *Salar de Olaroz* na Argentina. Os produtos explorados a partir das salmouras da América do Sul representaram 55% do fornecimento global de lítio em 2016 (European Commission, 2020).

Os depósitos em salmouras ocorrem em lagos salgados formados em bacias de drenagens fechadas, nas quais a precipitação pluviométrica é inferior a taxa de evaporação. A maioria desses depósitos apresentam na sua constituição uma crosta de sal combinada com areia, argila e outros materiais e é nos seus interstícios porosos que os evaporitos salinos são depositados. Os evaporitos foram formados e concentrados no decorrer de diversos anos, potenciado pela atividade vulcânica-geotermal e pela retenção dos sais nas suas bacias. A taxa de evaporação solar excessiva, maior que a taxa de precipitação, gerou um enriquecimento em elementos, como Mg, Na, K, Li, I, B (Braga & Sampaio, 2008)

Podem ocorrer também em campos petrolíferos, como é o caso do campo petrolífero de Smackover, nos EUA.

Tabela 2- Depósitos de lítio do tipo Salmoura. Fonte: (Minerals UK, 2016).

<i>Tipo de depósito</i>	<i>Descrição</i>	<i>Teor (%)</i>	<i>Exemplo</i>
<i>Continental</i>	Salinas ou salares em bacias fechadas com enriquecimento em lítio de proveniência termal	0,04-0,15% Li	Salar de Atacama, Chile; Salar de Hombre Muerto, Argentina; Clayton Valley, EUA
<i>Geotermal</i>	Elevados níveis de lítio contidos em vapor nas centrais geotérmicas	0,01-0,035% Li	Salton Sea Area, Califórnia, EUA
<i>Campos Petrolíferos</i>	Níveis elevados de lítio contidos em águas ou salmouras associadas a jazigos petrolíferos	0,01-0,05% Li	Campo petrolífero de Smackover, Arkansas, EUA

2.1.2. RESERVAS E PRODUÇÃO MUNDIAL

Com base no relatório *Mineral Commodity Summary* da US Geological Survey (USGS) do corrente ano, foi possível esquematizar os países detentores das maiores reservas e produção de Lítio do mundo (Tabela 3).

Tabela 3- Países detentores das maiores reservas e produção de Lítio do mundo em 2020 (Fonte:USGS)

<i>País</i>	<i>Reservas (10³ t)</i>	<i>Produção em 2020 (t)</i>
<i>Chile</i>	9200	18000
<i>Austrália</i>	4700	40000
<i>Argentina</i>	1900	6200
<i>China</i>	1500	14000
<i>EUA</i>	750	N/I ¹
<i>Canadá</i>	530	N/I
<i>Zimbabué</i>	220	1200
<i>Brasil</i>	95	1900
<i>Portugal</i>	60	900
<i>Outros Países</i>	2100	N/I
<i>Total Mundial</i>	21000	82000

O Chile e a Argentina (“Triângulo do Lítio”) destacam-se como os maiores detentores de reservas de minerais de Lítio em depósitos do tipo Salmoura. Nos depósitos do tipo Pegmatítico, a Austrália está no topo de reservas. De facto, no que diz respeito as produções de Li, a Austrália está na vanguarda, seguida do Chile e da China. No entanto, importa realçar que Portugal apresenta-se em lugar de destaque nas reservas europeias de Li.

Em Portugal, a produção de Lítio não tem estado relacionada com a produção de compostos de Li com aplicação em soluções de mobilidade elétrica. Por exemplo, a Lepidolite tem sido comercializada como feldspatos ricos em lítio, encontrando como principal utilização a indústria cerâmica (European Commission, 2020). Dados de 2017, apontam para a existência de seis explorações mineiras ativas na zona da Guarda, Braga e Vila Real. Por outro lado, o Estado Português dinamizou a criação do livro branco do lítio, no qual foi analisado o potencial do território nacional para a extração de Lítio, tendo em vista, naturalmente, a sua aplicação na

¹ Valor não indicado

indústria das baterias de Lítio. Com base na Figura 2, podemos observar as potenciais áreas de mineralizações de Lítio na região Norte e Centro de Portugal. Se existirem condições para a exploração sustentável destes recursos, o país poderá assumir um papel importante na cadeia de valor do Lítio, com impacto direto no desenvolvimento de soluções de mobilidade elétrica.

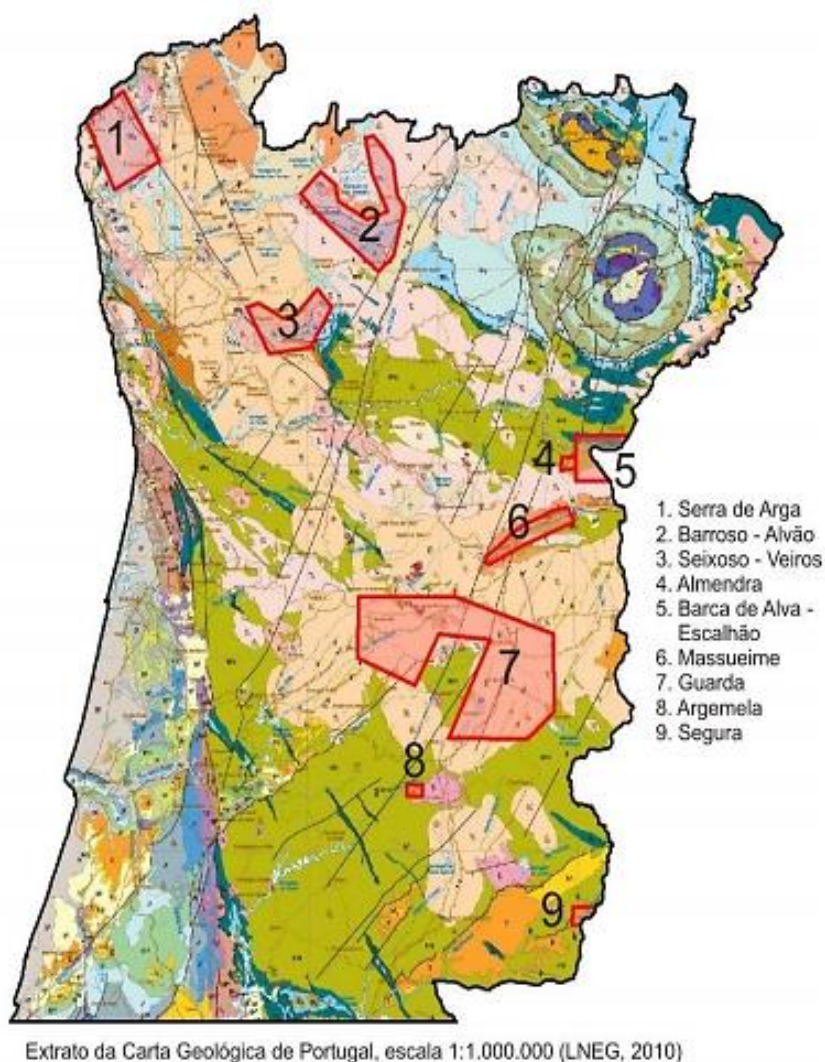


Figura 2- Potenciais áreas de mineralizações de Lítio em Portugal (LNEG)

De momento, é expectável a abertura de uma exploração de Espodumena, na região de Barroso, Vila Real, entre o corrente ano e 2023, pela empresa concessionária *Savannah Resources*. Tal exploração estará na vanguarda de fornecimento de concentrados de Lítio no panorama europeu. Este será o primeiro projeto a nível nacional com impacto direto na produção de concentrados de Lítio, permitindo também que Portugal assuma um posicionamento favorável para a construção de uma metalurgia em território português.

2.1.3. MINERAIS LITINÍFEROS

Existe uma vasta gama de minerais de lítio na crosta terrestre, mas os mais relevantes, em termos económicos, são a Espodumena, a Lepidolite, a Ambligonite, a Petalite e a Zinnwaldite.

Tabela 4- Minerais de lítio com rentabilidade económica. Adaptado de: (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).

<i>Mineral</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Teor estequiométrico nos minerais (%)</i>
<i>Espodumena</i>	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3,73% Li
<i>Lepidolite</i>	$\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH},\text{F})_3$	3,58% Li
<i>Ambligonite</i>	$\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4$	3,44% Li
<i>Petalite</i>	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2,09% Li
<i>Zinnwaldite</i>	$\text{Li}_2\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{24}$	1,59% Li

Dos minerais referidos anteriormente, a Lepidolite é o que tem ocorrência mais generalizada. Contudo, é menos apetecível relativamente à espodumena e ambligonite, uma vez que apresenta um teor em Li inferior. A espodumena tornou-se a principal fonte comercial de lítio devido à possibilidade do seu fornecimento regular e, comparativamente, ser o mineral que possui maior teor em Li_2O . A petalite também é encontrada em grandes quantidades, mas a sua percentagem em Li_2O é semelhante à da Lepidolite (Noronha, 2010).

Tendo em consideração que na presente dissertação se irá abordar a produção de concentrados de Lítio, através do processo de flutuação por espumas de um minério de Lepidolite, a este mineral será dado um destaque especial, face aos demais minérios referidos anteriormente.

2.1.3.1. LEPIDOLITE

A Lepidolite foi descoberta no século XVIII e seu nome deriva do grego «lépidos» que significa balança, e «lithos» que significa pedra. Tal combinação deve-se à forma de como estão dispostos os minerais, que se assemelham a pratos de balanças.

Mineralogicamente a Lepidolite é considerada um filossilicato, de cor rosada restrita aos jazigos pegmatíticos graníticos litiníferos (UFRGS,2020). Pode constituir minérios de lítio, mas também de rubídio e cézio. Tal como todos os filossilicatos, apresenta clivagem perfeita, hábito achatado e as suas lamelas de clivagem exibem elasticidade e flexibilidade. Para além das propriedades já referidas, apresenta também as seguintes características mineralógicas (UFRGS, 2020):

- a) **Cor:** Rosa, púrpura claro, vermelho-rosa claro, e incolor²;
- b) **Sistema Cristalino:** Monoclínico;
- c) **Risca:** Branca;
- d) **Fratura:** Micácea;
- e) **Dureza (escala de Mohs):** 2,5-3,5;
- f) **Hábito:** Micáceo;
- g) **Clivagem:** Perfeita;
- h) **Brilho:** Subvítreo, resinoso, nacarado;
- i) **Densidade:** 2,8-3,9 g/cm³;

Geralmente, a Lepidolite encontra-se associada ao quartzo, feldspatos (albite, cleavelandite, microclína), moscovite, turmalina (rubellite, elbaite), cassiterite, espodumena, amblygonite, berilo (morganite), e topázio.



Figura 3 e 4- Lepidolite da região de Gonçalves, Portugal (Fonte: mindat.org)

Em Portugal, a Lepidolite ocorre em grande quantidade na região de Belmonte (Gonçalo, Seixo Amarelo). A sua mineralização encontra-se em soleiras aplito pegmatíticas mineralizadas (Figura 5), sendo a Lepidolite o principal mineral de lítio, ocorrendo juntamente com outros minerais litiníferos e associada ao quartzo, albite, moscovite e feldspato potássico, como constituintes minerais principais (Farinha Ramos, 2010).

² A Lepidolite poderá ser incolor caso não haja a presença de Manganês.

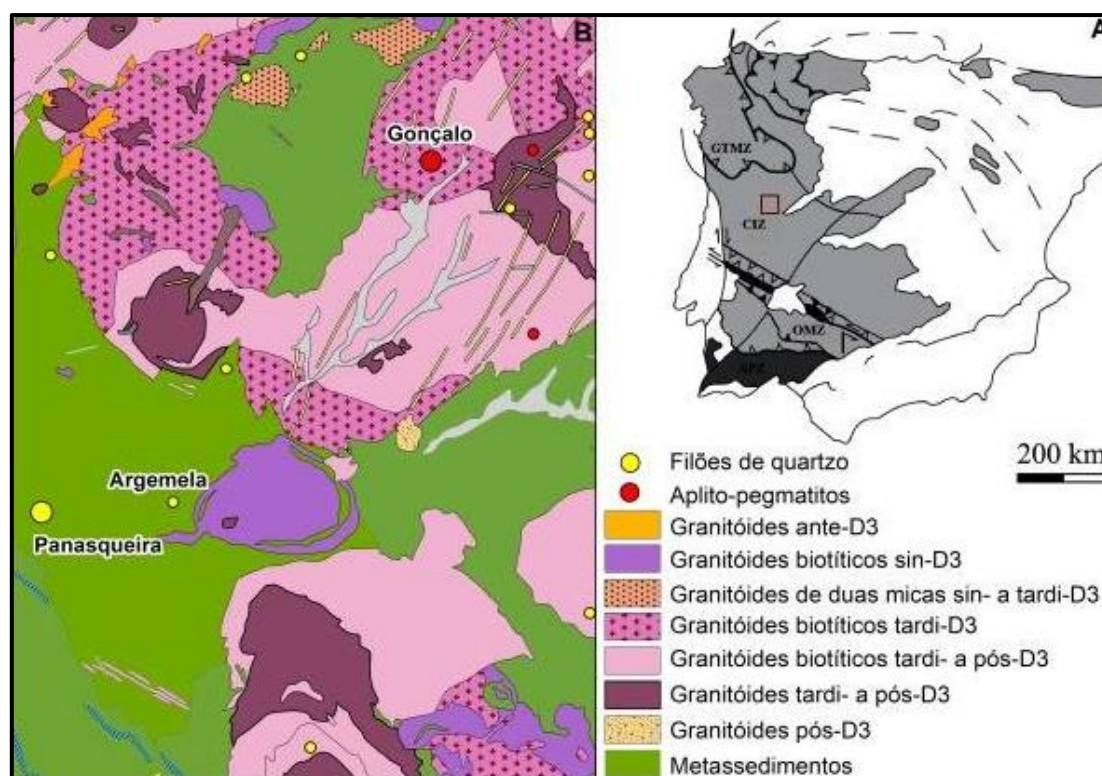


Figura 5- Zonas geotectónicas da Cadeia Varisca Ibérica. B Localização de Gonçalo. Carta geológica de Portugal modificada à escala 1/500.000 LNEG. Retirado de: Noronha, 2019.

A Lepidolite ocorre em diversas granulometrias, podendo ser encontrada em grãos grosseiros ou muito grosseiros, de granulometria superior a 2 cm (textura pegmatítica), mas também em granulometrias finas, inferiores a 2 mm (textura aplítica) e ainda sob a forma de agregados de cristais. Destaque para as ocorrências mais finas que, normalmente, originam horizontes bem desenvolvidos no interior das soleiras, sendo maioritariamente constituídos por Lepidolite, pouca albite e quartzo, que resultam da precipitação de fluídos pós magmáticos (hidrotermais) (Farinha Ramos, 2010).

2.1.4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO LÍTIO

O lítio é um elemento estratégico e crucial para a tecnologia moderna porque é principalmente utilizado nas baterias de íões de lítio que alimentam os smartphones, computadores, carros elétricos (EVC)/híbridos, algumas instalações de armazenamento de energia, etc. (Karrech et al., 2020). A segunda grande aplicação é na indústria cerâmica/vidro, que utiliza o lítio para aumentar o desempenho mecânico, reduzir a densidade, e diminuir o consumo de energia dos seus produtos, tanto durante o fabrico como durante o serviço (Karrech et al., 2020). Outras aplicações conhecidas são a utilização de lítio em lubrificantes e polímeros, em áreas estratégicas/nucleares,

e mesmo no tratamento psiquiátrico de certos pacientes através da administração de pequenas doses, sempre abaixo do nível de toxicidade (Karrech et al., 2020). Com base na Figura 6, podemos verificar a evolução e estimativa da utilização de Lítio nas diversas indústrias.

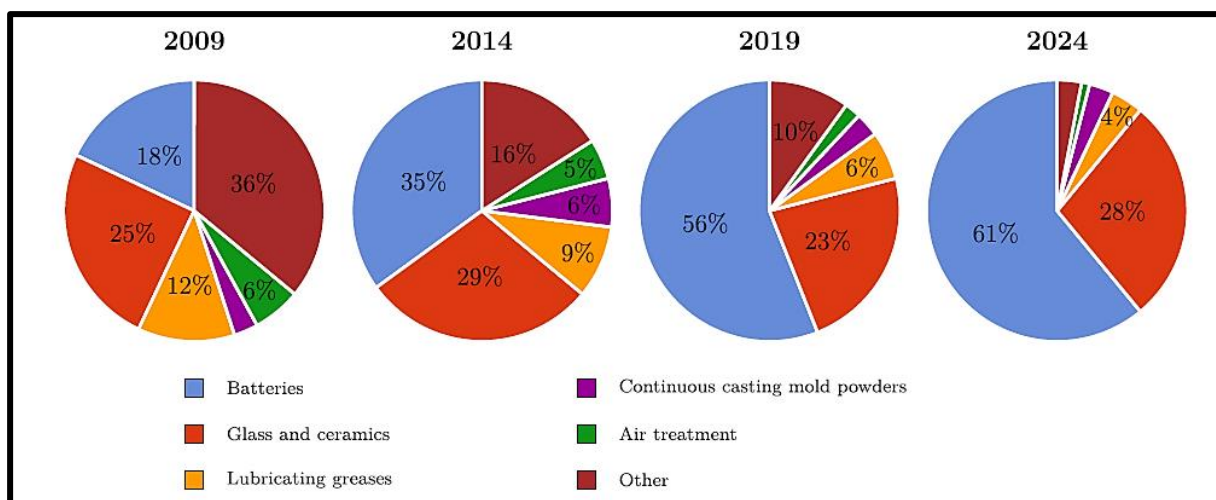


Figura 6- Evolução e previsão para a utilização de Lítio como matéria prima para diversas áreas industriais (Karrech et al., 2020)

Com o advento da mobilidade elétrica, as baterias de íons de Lítio ganharam força, uma vez que este é a base energética para a sua operação. Estima-se que em 2024 o mercado das baterias de Lítio domine cerca de 61% das aplicações do metal na indústria, comparativamente aos 18% em 2009, onde as baterias para os EVCs não apresentavam grande utilização.

A Figura 7 ilustra a ampla utilização das baterias de íons de lítio, desde aos equipamentos eletrônicos, até ao armazenamento de energia eólica e fotovoltaica.



Figura 7 - Áreas setoriais de aplicação das baterias de íons de Lítio. (Fonte: Pastiche Energy Solutions, <https://www.pasticheenergysolutions.com/applications/>)

2.2. PROCESSOS DE FRAGMENTAÇÃO

Os processos de fragmentação desempenham um papel fundamental no processamento industrial de minérios. Tais processos, na maioria das vezes constituem a primeira operação de processamento industrial de minérios, uma vez que reduzem a dimensão das partículas facilitando o seu transporte. A cominuição também é responsável pela libertação mineral, isto é, a partir de uma partícula mãe, que sofre fragmentação, são originadas partículas filhas, de menor dimensão, constituídas por frações de substância útil e de ganga. Atingimos a libertação mineral quando obtemos partículas livres de ganga ou com proporções reduzidas consoante o efeito desejado para o estágio operacional seguinte. Tendencialmente, ao reduzirmos o calibre das partículas vamos aumentar a libertação mineral, até a um determinado limite, variando a partir das características mineralógicas das nossas amostras.

Para a presente dissertação, vamos comparar em termos de eficiência no processo de Flutuação por Espumas, duas tipologias de equipamentos fragmentadores: O inovador VEROLIBERATOR® e os Fragmentadores Convencionais (Britador de Maxilas e Moinho do Rolos).

2.3. VEROLIBERATOR®

A indústria mineira está sob elevada pressão dos intervenientes políticos e sociais para fornecer produtos de forma mais sustentável com um impacto ambiental substancialmente reduzido (Borg et al., 2020). Para tal, uma tarefa omnipresente para a indústria extrativa em todas as fases do processo (extração, processamento mineral e metalurgia), é a identificação e implementação de técnicas inovadoras e eficientes, associadas à redução dos custos operacionais, nomeadamente dos custos energéticos, e à redução dos impactos ambientais.

Os processos de cominuição representam, dentro do diagrama de processamento, a fração operacional mais dispendiosa devido ao seu elevado consumo energético (Figura 8). Durante muito tempo o consumo de energia não foi a maior preocupação da indústria mineira e, desta forma, levou à utilização generalizada de britadores, granuladores, moinhos de bolas ou moagem SAG³. Para tentar reduzir os elevados custos energéticos, surgem no mercado diversas alternativas aos fragmentadores convencionais.

Nesse sentido, a empresa PMS GmbH, com sede em Hamburgo, na Alemanha, desenvolveu o equipamento inovador VEROLIBERATOR® (Borg et al., 2015).

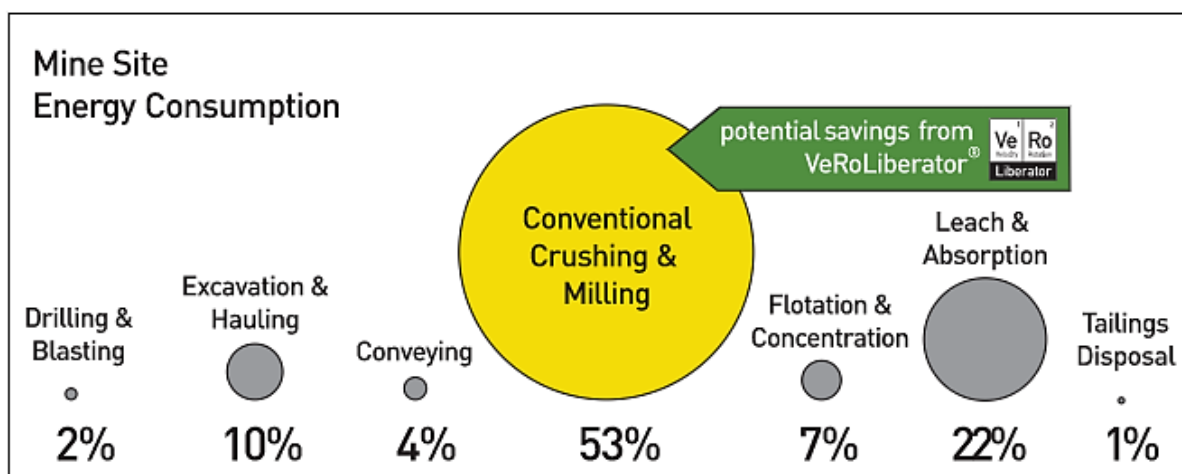


Figura 8- Distribuição do consumo de energia nas operações mineiras (não são considerados operações de refinação ou processos de fundição) (Borg et al., 2017).

³ Abreviatura para Moagem Semi-Autogénea.

O VEROLIBERATOR® representa um equipamento de fragmentação de impacto com elevado potencial para resolver diversos problemas de eficiência de cominuição e de custos em simultâneo. O VEROLIBERATOR® funciona completamente em via seca, associado a um consumo de energia muito baixo e apresenta eficiência nas seguintes aplicações:

- aplicação fundamental nas operações de cominuição e libertação do minério primário da ganga para subsequente separação gravítica ou flutuação por espumas. O VEROLIBERATOR® pode substituir etapas de cominuição, como britagem primária e secundária, até mesmo a uma primeira etapa de moagem, como moinhos de bolas ou SAG (Borg et al., 2015).
- atinge relações de redução das partículas de 100:1 até 480:1, após uma única passagem de cominuição. Assim, o VEROLIBERATOR® é capaz de substituir vários estágios de cominuição em circuitos de processamento mineral. Através de ajustes na máquina, pode-se facilmente variar parâmetros e adaptá-lo às necessidades do circuito de tratamento (Borg et al., 2015).
- O VEROLIBERATOR® é adequado para minérios do tipo sulfuretos primários, silicatos, carbonatos e óxidos, bem como escórias de fundições metalúrgicas, centrais elétricas e incineradores de resíduos, assim como para betão armado e outros materiais sólidos heterogêneos (Borg et al., 2015).

Além de apresentar impressionantes relações de redução, o VEROLIBERATOR® permite também atingir um grau particularmente elevado de libertação das substâncias úteis, originado pelos impactos de alta velocidade infligidos pelos martelos existentes no seu interior. Aparentemente, desencadeia-se uma fragmentação diferencial das partículas promovendo, preferencialmente, fraturas na fronteira das diferentes fases minerais. Apresenta-se, assim, como uma alternativa à fragmentação convencional que resulta numa libertação incompleta da substância útil e, muitas vezes, na produção excessiva de partículas muito finas.

2.3.1. VEROLIBERATOR®- DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

O primeiro VEROLIBERATOR® foi inventado em 2011 e, inicialmente, foi engendrada uma unidade de teste à escala laboratorial e testada em materiais tais como betão armado com aço e escórias de fundição. Resultados promissores levaram a PMS GmbH a procurar investigação científica independente, padronizada e documentação do sucesso da cominuição através da caracterização mineralógica de materiais de alimentação e produtos (Borg et al., 2017).

Foi estabelecido um projeto de cooperação de 18 meses com a Unidade de Pesquisa de Geologia Económica e Petrologia da Universidade Martin Luther de Halle-Wittenberg, Alemanha e a PMS

GmbH. Foram obtidas amostras a granel de uma gama diversificada de minérios para teste tais como minérios de sulfuretos maciços (Rio Tinto e Aguas Teñidas, Espanha e Pyhäsalmi, Finlândia), minério de tungstênio (Wolfram Camp Mine, Queensland, Austrália), fluorite e barite (Mina Clara, Alemanha), minério de grafite (Mina Kropfmühl, Alemanha), e escória de fundição de cobre anódica (Aurubis Smelter Lünen, Alemanha) (Borg et al., 2017).

Estas amostras a granel permitiram a cominuição detalhada e aprofundada de testes, além da adaptação e otimização inicial do VEROLIBERATOR®, que sofreu desenvolvimentos e modificações significativas durante estas fases iniciais entre 2011 e 2014.

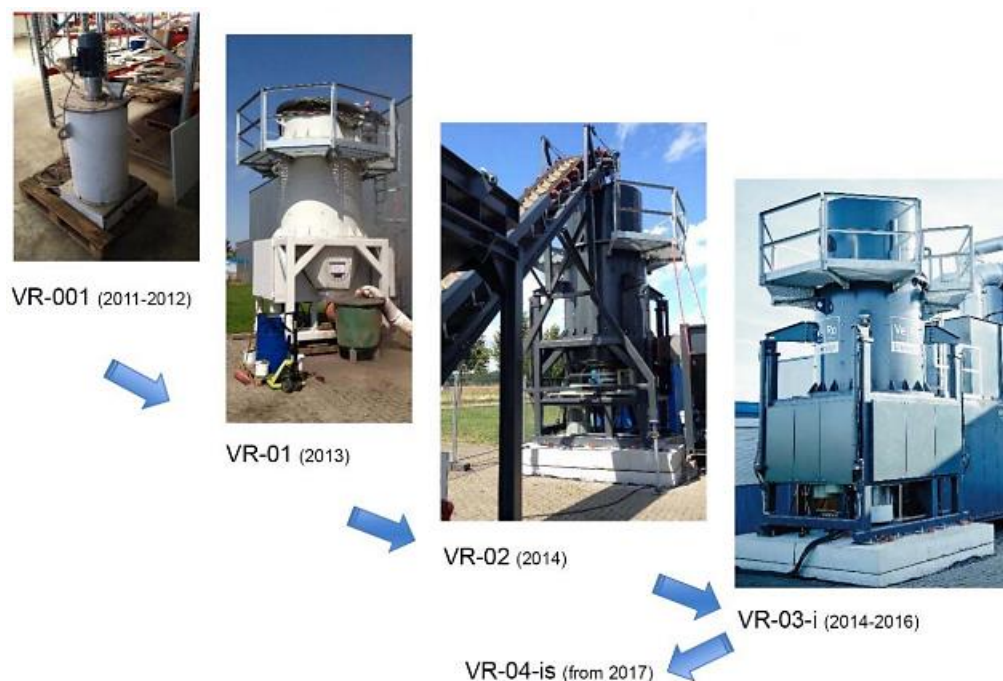


Figura 9- Diferentes fases de desenvolvimento do VeRo Liberator®, desde a primeira máquina de ensaio à escala laboratorial (em cima à esquerda), até aos modelos atuais e futuros à escala industrial completa (Borg et al., 2017).

Em oito anos, a tecnologia operacional do VEROLIBERATOR® foi avançando constantemente durante a aplicação industrial (Figura 10). Como por exemplo, os três níveis de ferramentas de martelo, contra rotação a alta velocidade em torno de um impactor de eixo vertical do material de alimentação, inúmeras vezes através de altas velocidades, resultando num fluxo de partículas altamente turbulento (Borg et al., 2020).

O fluxo gravitacional contínuo de material através da câmara de cominuição vertical não envolve elevação de material ou equipamento e, conseqüentemente, é muito mais eficiente em termos energéticos em comparação aos moinhos com eixos de rotação horizontal. O tempo de residência através da câmara de cominuição é na ordem de 20 a 30 segundos apenas (Borg et al., 2020).

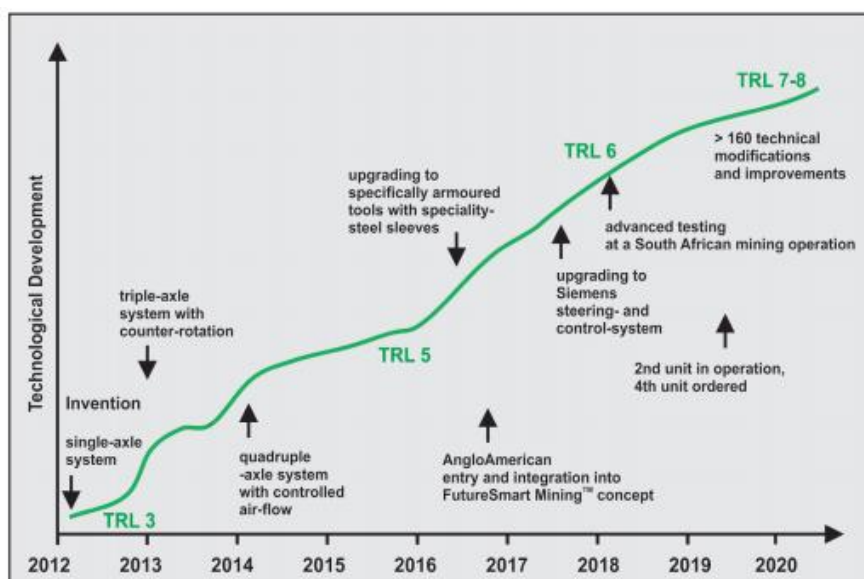


Figura 10- Diagrama esquemático do desenvolvimento tecnológico do VEROLIBERATOR® desde a invenção até ao atual nível de prontidão técnica (Borg et al., 2020)

2.3.2. FUNCIONAMENTO DO VEROLIBERATOR®

O princípio de funcionamento do VEROLIBERATOR® explica-se, de forma simplificada, pela propagação de fraturas entre diferentes pontos de carga. No entanto, trata-se de um processo bastante mais complexo, sendo consequência de diversos fenómenos mecânicos, todos eles baseados no comportamento diferencial de deformação das diversas espécies minerais. Assim, o processo de fragmentação resulta da fratura por nucleação e propagação da fratura predominantemente nas fronteiras entre espécies minerais.

Tais características conferem ao VEROLIBERATOR® a possibilidade de operar sob consumos energéticos muito mais reduzidos. Isto deve-se ao facto da formação e propagação de fraturas necessitar de muito menos energia quando enfrenta zonas de fronteiras entre espécies minerais, uma vez existe uma menor resistência à tração comparativamente a situações em que atravessa as espécies minerais (não existem zonas de fraqueza). Por outras palavras, a resistência na interface é tipicamente muito inferior à resistência no interior de uma partícula homogénea ou mineral (Borg et al., 2017) e a nucleação e propagação de fraturas entre partículas pode ser considerada como um processo de “descofragem” (Borg et al., 2017) como podemos evidenciar no grau de libertação das partículas cominuídas com recurso ao VEROLIBERATOR®.

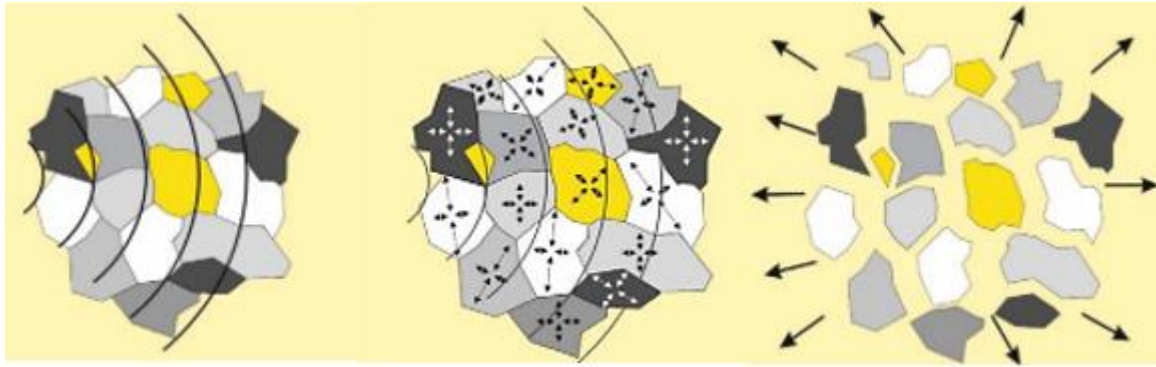


Figura 11- Princípio de funcionamento esquemático do VeRo Liberator® (Borg et al., 2015)

As Figura 11 e Figura 12 ilustram o funcionamento do VEROLIBERATOR®. A velocidade elevada infligida na parte frontal das partículas, desencadeia a compressão dessas, enquanto a maior parte da rocha se desintegra, sem estar sob tensão de compressão externa e sem fazer contacto com a ferramenta de aço. A maior parte das rochas fraturadas expande-se a partir de tensões internas, infligidas pelo impacto a alta velocidade e pela reação diferencial das partículas. Estes fenómenos são muito provavelmente responsáveis pela elevada libertação de partículas, baixo consumo de energia, e comparativamente baixo desgaste de ferramentas e revestimentos.

Outro aspeto relevante no entendimento do funcionamento do VEROLIBERATOR® é o tempo de cominuição do material no interior da máquina ser aparentemente dependente da velocidade e consequentemente é um processo de fragmentação dependente do tempo.

Para que ocorra a formação de fraturas e separação no limite entre duas espécies minerais é necessário que a diferença de tensão induzida entre os dois componentes seja minimamente elevada, apresentando também estados de deformação díspares. Assume-se desta forma a ocorrência de acumulação de tensões oscilantes nas componentes oscilantes e vibrantes desempenhando um papel fundamental na formação de fraturas intergranulares, contribuindo para uma maior libertação mineral. Nos episódios de impacto, a libertação de tensão entre as diversas componentes deve-se a um processo de relaxamento de tensão que subordinado ao tempo, normalmente não leva à rutura da partícula. Porém, no caso específico de VEROLIBERATOR®, o relaxamento da tensão no interior das componentes é muito inferior à frequência de impactos de alta velocidade gerados pelo funcionamento da máquina. Consequentemente, a formação de fraturas nos limites das partículas dá-se pela elevada diferença de tensão na qual são acumuladas nas espécies adjacentes.



Figura 12- Representação artística da cominuição de impacto de alta velocidade no interior do VEROLIBERATOR®
(Borg et al., 2020)

2.4. MODELOS MATEMÁTICOS DE “CURVA PADRÃO” PARA A FRAGMENTAÇÃO

A definição de “Curva Padrão” está associada a aplicação prática das Leis de Gaudin para a Fragmentação. Devido aos seus estudos pioneiros, Gaudin postulou que os produtos descarregados por máquinas fragmentação de tempo de residência fixo, ou semifixo, podem ser representados por histogramas em forma de sino e cuja cumulante tem a forma de um S. No 2ª postulado Gaudin refere que este tipo de fragmentadores a trabalhar com diferentes regulações produzem material cuja distribuição granulométrica, quando representada graficamente em escala bi-logarítmica, se ajustam a retas sobreponíveis. (Machado Leite, 2007b).

Apesar de Gaudin não definir tal comportamento em termos cinéticos, enunciou os seus efeitos ao postular para esse tipo de fragmentador a constância da forma da curva granulométrica na gama de regulação de cada máquina, isto é, a invariância das condições cinéticas de moagem como consequência da pequena variabilidade do tempo de residência (Machado Leite, 2007b).

Para descrever de um modo contínuo a distribuição de calibres dum lote de partículas, produzido por fragmentadores, usam-se algumas funções analíticas, que permitem descrever o comportamento postulado por Gaudin. Entre as várias funções analíticas clássicas destacam-se as de Schuhman-Gaudin, Rosin-Rammler e Harris, cujas expressões se apresentam de seguida:

Tabela 5- Equações dos modelos matemáticos de “Curva Padrão”

<i>Schuhman-Gaudin</i>	$w_t = \left(\frac{x}{a}\right)^m \quad [1]$
------------------------	--

<i>Rosin-Rammler</i>	$w_t = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{a}\right)^m\right)$ [2]
<i>Harris</i>	$w_t = 1 - \left(1 - \left(\frac{x}{a}\right)^{m_1}\right)^{m_2}$ [3]

Sendo w_t a cumulante inferior, m , m_1 e m_2 parâmetros forma, a o parâmetro escala de cada uma das distribuições granulométricas e x a variável calibre.

2.5. PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DE MINÉRIOS DE LÍTIO

Independentemente do mercado que se pretende abastecer, a produção de concentrados, é sempre o primeiro passo da cadeia de valorização tecnológica. O processamento tem por objetivo fundamental promover a concentração dos minerais de lítio num produto final chamado “concentrado”, de onde são eliminados outros minerais sem valor comercial, presentes no minério original (Sousa & Sousa, 2018). Sabe-se que os processos de extração do lítio representam elevados custos operatórios, devido à elevada necessidade energética e de dissoluções químicas. A metalurgia requer de concentrados de lítio que apresentem um alto teor, forçando o processamento mineral a fornecer concentrações na ordem de grandeza de 3 a 4 vezes superiores a concentração inicial, ou nos casos de minérios mais pobres podendo chegar a 10 vezes (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).

Dos conceitos básicos das operações industriais de processamento mineral que desencadeiam o enriquecimento anteriormente referido, podem ser genericamente destacados:

1. **Estudos mineralógicos e Texturais-** para a caracterização das texturas em que ocorrem os minerais de lítio, e sobretudo, a relação geométrica da disseminação desses minerais no conjunto de todos os minerais da paragénesis, estudos que serão decisivos para a definição do(s) calibre(s) de libertação a partir dos quais é possível promover separações que conduzam aos enriquecimentos desejados (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).
2. **Fragmentações-** etapa destinada a promover a libertação dos minerais de lítio face aos minerais das gangas, desejavelmente com menor produção possível de finos indesejáveis; do sucesso desta etapa dependerá a eficiência do processo seguinte de obtenção dos concentrados; em casos particulares, a que se deve estar atento, fragmentações discriminatórias podem viabilizar classificações seletivas que poderão melhorar a economicidade dos tratamentos; (Grupo de Trabalho Lítio, 2016)
3. **Separações-** promovem a segregação das partículas ricas em substância útil da sua ganga associada, tendo por base as suas propriedades físicas (Sousa & Sousa, 2018).

As operações de separação estão sucintamente descritas na seguinte tabela, juntamente com a sua propriedade diferencial que desencadeia a segregação das partículas.

Tabela 6- Propriedades diferenciais e suas respectivas características nas operações de separação de minérios de Lítio.
Adaptado de: (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).

<i>Propriedade Diferencial</i>	<i>Característica</i>
<i>Densidade</i>	Separações gravíticas através de meios densos. Estas podem apresentar elevada eficácia na obtenção de um pré-concentrado e para a recuperação de outros minerais úteis.
<i>Propriedade Ótica</i>	Propriedade utilizada nos equipamentos de Separação Eletrónica, com o principal objetivo de gerar pré-concentrados nas etapas de fragmentação grosseira, obtendo uma rentabilidade quer a nível energético, quer na deposição de estéreis.
<i>Molhabilidade</i>	É usada na operação de Flutuação por Espumas. Processo fundamental para a obtenção de concentrados de Li.
<i>Permeabilidade Magnética</i>	Está na base da operação de Separação Magnética, com o principal objetivo de produção de concentrados (caso de algumas micas litiníferas), sobretudo na eliminação de impurezas.

De uma forma global, podemos traçar um diagrama genérico de processamento dos minerais litiníferos.

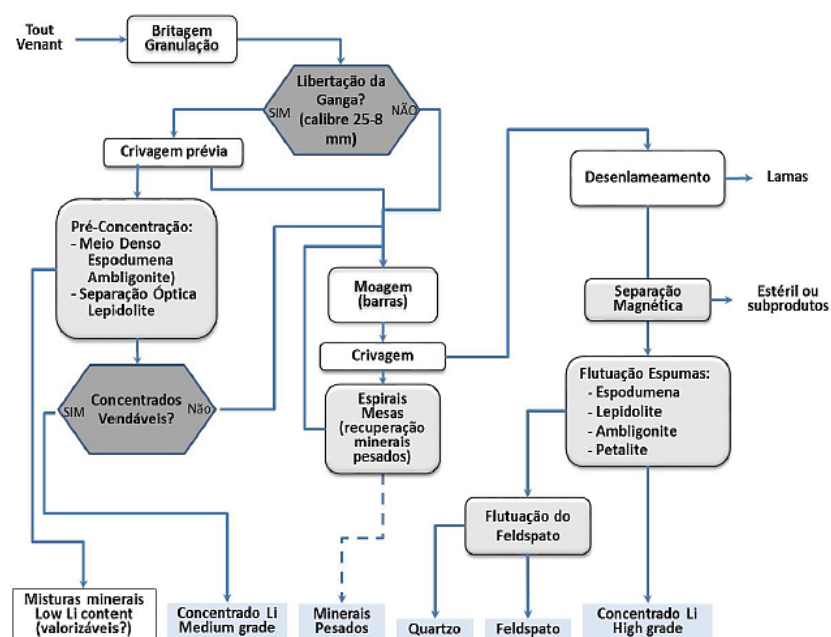


Figura 13- Diagrama genérico de processamento industrial de minérios de lítio (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).

O diagrama anteriormente apresentado pode ser subdividido nos seguintes processos operativos (Grupo de Trabalho Lítio, 2016):

- Fragmentação grosseira (Britagem e Granulação);
- Pré-concentração (Meio Denso ou Separação Ótica);
- Aproveitamento instantâneo dos pré-concentrados;
- Moagem para promover a libertação mineral;
- Estágio de Flutuação, após a moagem, para produzir concentrados de elevado teor;
- Eliminação de penalizantes recorrendo a Separação Magnética;
- Reaproveitamento dos rejeitados da Flutuação na indústria cerâmica;
- Possível Flutuação quartzo-feldspato para produção de compostos ricos em quartzo ou ricos em feldspato, - obtenção de produtos de feldspato cerâmico e farinha de sílica;

2.6. PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DE LEPIDOLITE

A Lepidolite apresenta algumas peculiaridades no seu tratamento industrial, porém baseia-se numa menor complexidade face aos demais minerais litiníferos (Figura 14).

Os seus primeiros estágios são de fragmentação graúda (britagem e granulação), seguido de uma operação de pré-concentração recorrendo a Escolha Eletrónica. No caso da Lepidolite em estudo,

a pré-concentração através de Meios Densos não é possível, uma vez que a densidade da mesma não apresenta um contraste significativo face à do quartzo e feldspato (Sousa & Sousa, 2018). As vantagens do estágio de pré-concentração para partículas graúdas (granulação entre 25-8 mm) foram já previamente descritas, nomeadamente a obtenção de produtos intermédios, um maior enriquecimento da alimentação, que seguirá para o operação de Flutuação por Espumas, além da redução de custos de fragmentação e deposição das suas respetivas lamas (Sousa & Sousa, 2018).

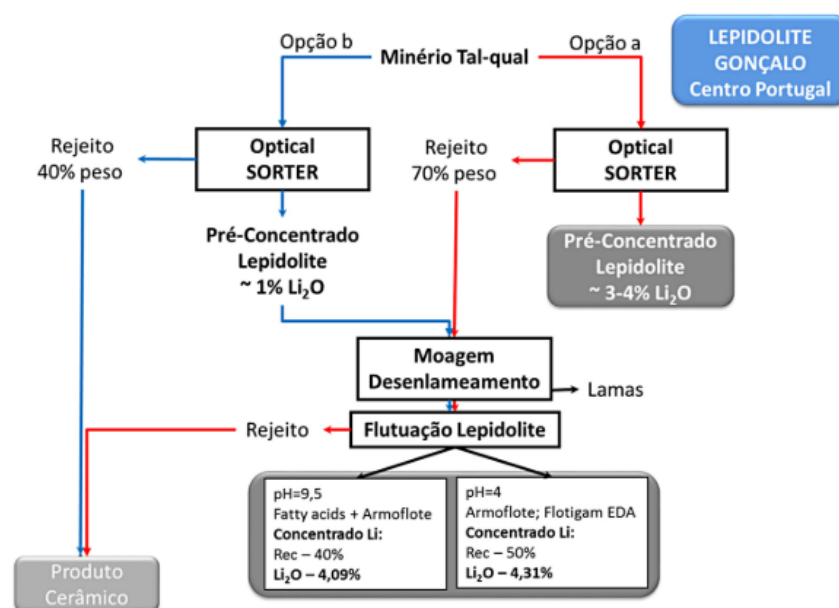


Figura 14- Diagrama genérico do processamento de Lepidolite da região de Gonçalo, Portugal (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).

O diagrama inicia-se com a fragmentação do minério, através de britagem e granulação, com o intuito de uma libertação eficaz das gangas (gama 25-15 mm).

Seguida de uma classificação granulométrica (Crivagem) da classe inferior a 8 mm (uma vez que o estágio seguinte de Escolha Eletrónica não apresenta sensibilidade operacional para calibres inferiores) (Sousa & Sousa, 2018).

Posteriormente, podemos optar por duas metodologias para o tratamento da Lepidolite no processo de pré-concentração por Escolha Eletrónica:

- Obtenção de um concentrado imediatamente vendável-** Caso a textura do minério permita uma separação com a obtenção de um concentrado imediato de forma a obter teor suficiente, o mesmo pode ser conduzido diretamente à secção de metalurgia do Lítio. (Sousa & Sousa, 2018);
- Promover um enriquecimento mineralógico prévio-** para alimentação da secção de Flutuação por Espumas (Sousa & Sousa, 2018).

O rejeitado da etapa de pré-concentração descrita anteriormente, nomeadamente na Opção a) poderá ser enviado para a moagem que seguirá para a operação de Flutuação, ou ainda ser comercializado como subproduto cerâmico de elevada qualidade. (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).

Na opção b) o pré-concentrado será direcionado ao processo de Flutuação por Espumas, enquanto que o seu rejeitado poderá apresentar algum valor comercial como matéria-prima cerâmica (apresentando um baixo teor em Li) (Grupo de Trabalho Lítio, 2016).

Posteriormente, seguir-se-á a operação de Flutuação por Espumas que poderá ser feita em meio alcalino com coletores do tipo ácidos gordos, ou na gama de pH ácido com a utilização de reagentes da família das aminas, gerando concentrados acima de 1,86 %Li” (Sousa & Sousa, 2018).

2.7. FLUTUAÇÃO POR ESPUMAS

Dentro das operações de concentração mineral a Flutuação por Espumas é uma das mais utilizadas no processamento mineral, dada a sua eficiência e alta seletividade operacional.

O processo de Flutuação por espumas pode ser descrito como um processo físico-químico de separação de partículas, tendo por base uma propriedade diferencial designada por Flutuabilidade, porém, “propriedade de muito difícil definição inequívoca” (Machado Leite, 1989). Assim, coaduna-se a propriedade de molhabilidade, sendo esta descrita como a capacidade da superfície das partículas de serem molhadas, ou seja, podemos obter duas tipologias de partículas: as hidrofóbicas (quando não há afinidade com as moléculas de H₂O) e as hidrofílicas (quando há afinidade com as moléculas de H₂O). Geralmente, os minerais com brilho metálico, tal como os minerais lítio, têm elevado grau de hidrofobicidade e os minerais de brilho vítreo e/ou terroso têm tendência a serem hidrófilos.

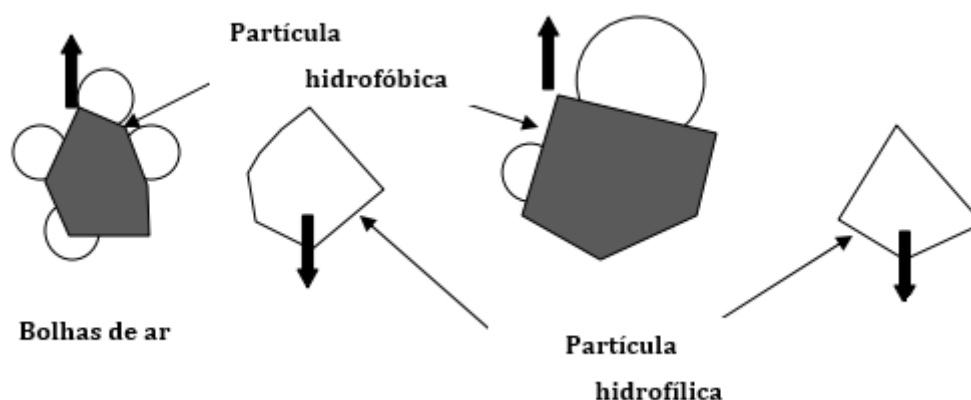


Figura 15-Fixação seletiva de bolhas de ar às partículas hidrófobas (Adaptado de: Fuerstenau & Urbina, 2018)

A Flutuação por Espumas consiste então na agregação de partículas minerais a bolhas de ar num meio aquoso (devido ao seu grau de hidrofobicidade), uma vez que as partículas a flutuar se tornam hidrófobas, devem ser colocadas em contacto com bolhas de ar. Se as bolhas e as superfícies nunca entrarem em contacto, então não pode ocorrer flutuação, e sua elevação até à superfície (Fuerstenau & Urbina, 2018), onde é formado um colchão de espumas que impede a rebentação das bolhas mantendo as partículas agregadas.

No colchão de espumas ocorre um efeito discriminatório que conduz ao aumento do teor. A espuma é recolhida por transbordo e as partículas não-aderentes retornam à zona agitada, acabando por abandonar a célula de flutuação como estéril.

Uma vez que a flutuabilidade natural dos minerais por si só não é suficiente para que ocorra o efeito de concentração desejado, é necessário recorrer a reagentes químicos que auxiliam na eficácia do processo (Flutuação Química). Os tipos de reagentes tal como a sua funcionalidade estão representados na Tabela 7.

Tabela 7- Reagentes do processo de Flutuação por Espumas e suas funcionalidades

<i>Tipo de reagente</i>	Fase/local de inserção	Característica/Função
<i>Regulador de pH</i>	Condicionador ou moinho	Potencializa a obtenção da gama de pH necessária para uma flutuação eficaz. Caso seja necessário diminuir o pH são utilizados ácidos (p.e. Ácido Sulfúrico), contrariamente são utilizados compostos alcalinos, como o cal (Machado Leite, 1989).
<i>Depressor</i>	Condicionador ou moinho	Inibem a flutuação de partículas aerófilas. São utilizados sais minerais (do próprio metal) com afinidade química para os iões existentes nas moléculas superficiais (Machado Leite, 1989).
<i>Ativador</i>	Condicionador	Atuam como neutralizadores dos depressores. Adicionados para desencadear o restabelecimento de superfícies aerófilas das partículas (Machado Leite, 1989).
<i>Coletor</i>	Condicionador	Potenciam a formação de superfícies aerófilas das partículas (Machado Leite, 1989).

Espumante

Célula de Flutuação

Reagente de natureza orgânica que desencadeia a formação de espumas consistentes, mas não demasiado duradouras. Só o tempo necessário para o transporte do minério coletado até a superfície, simplificando a sua remoção por transbordo (Machado Leite, 1989).

O equipamento recorrido para efetuar o processo de concentração referido é designado por célula de flutuação. A colisão partícula/bolha é influenciada pelas dimensões relativas das partículas. Se as bolhas forem grandes em relação às partículas, fluido contido à volta das bolhas pode “varrer” as partículas que passam sem entrar em contacto. É, portanto, melhor se o diâmetro da bolha for comparável ao diâmetro das partículas, a fim de assegurar um bom contacto partícula/bolha.

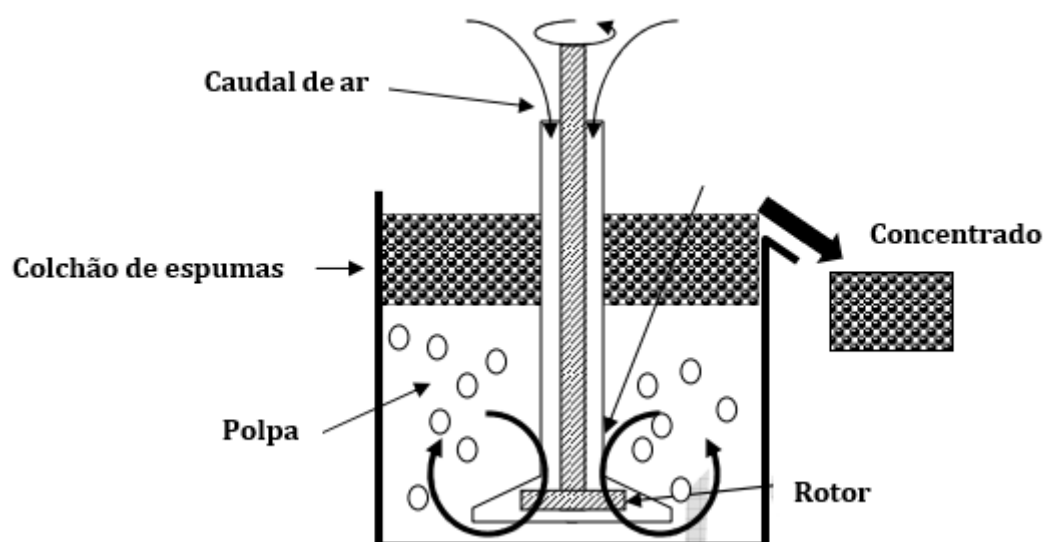


Figura 16- Esquema genérico de uma célula de flutuação convencional (Adaptado de: Fuerstenau & Urbina, 2018)

Célula de flutuação é constituída por um vaso com determinado volume, no qual é introduzida uma polpa composta por duas fases: líquida e sólida, normalmente, a fase líquida é constituída por água, enquanto a fase sólida é constituída pelo minério a ser concentrado. O rotor mantém os sólidos em suspensão, ou seja, atrai a polpa através do estator e expulsa-a para os lados, criando uma sucção que aspira o ar. O ar é então disperso como bolhas através da polpa, e entra em contacto com partículas que é arrastado através do estator.

Uma vez que gerada o contacto entre uma partícula e uma bolha, a bolha deve ser suficientemente grande para a sua flutuabilidade elevar a partícula até à superfície. Isto é obviamente mais fácil se as partículas forem de baixa densidade. A partícula e a bolha devem permanecer presas enquanto se movem até ao colchão de espumas no topo da célula (Fuerstenau & Urbina, 2018).

Se a espuma não for suficientemente estável, as bolhas rebentam e deixam cair prematuramente as partículas hidrofóbicas de volta à polpa. No entanto, a espuma não deve ser tão estável a ponto de se tornar espuma persistente. A área da superfície das bolhas na espuma também é um fator importante, uma vez que as partículas são transportadas para a espuma por fixação às superfícies das bolhas, um aumento da área superficial das bolhas total permite uma maior taxa de flutuação rápida das partículas (Fuerstenau & Urbina, 2018).

Ao mesmo tempo, o aumento da área superficial também transporta mais água para a espuma e, por sua vez, podem transportar as partículas finas, que não estão ligadas às bolhas, por arrastamento, podendo resultar na contaminação significativa do produto com ganga.

O produto concentrado é recolhido através de transbordo na “boca” da célula de flutuação.

2.7.1. CINÉTICA DE FLUTUAÇÃO

A cinética de flutuação estuda a variação da massa mineral flutuável dentro da célula ao longo do tempo de flutuação. Se todas as variáveis operacionais forem mantidas constantes, a relação algébrica entre os parâmetros acima mencionados é representada pela equação da taxa de flutuação. As formas em que as equações de taxa podem ser avaliadas baseiam-se em pressupostos, ou em factos, estabelecidos sobre o mecanismo do processo, ou, mais comumente, determinadas empiricamente ou por analogia com processos de taxa semelhantes (Calero, 2001). Por analogia com a cinética química, a equação que representa a cinética de flutuação pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad \text{Equação 4}$$

Onde C é a concentração de sólidos, t tempo de flutuação, n ordem do processo, e k é taxa de flutuação constante. Do ponto de vista da cinético, a concentração C da equação 4 advém da expressão:

$$C = \frac{M}{V} \quad \text{Equação 5}$$

Se assumirmos que o volume de polpa não é alterado durante o processo (o que não é rigorosamente verdade, pois há sempre uma pequena perda de líquido na medida em que as espumas são recolhidas), o problema torna-se consideravelmente mais simples, pois podemos

tomar C como a massa mineral, que permanece na célula à medida que a operação se processa (Calero, 2001).

Portanto, considerando que o volume não é alterado durante a operação, o valor da constante da taxa de flutuação pode ser determinado. A constante é complexa uma vez que inclui parâmetros operacionais tais como tempo de indução, arejamento, concentração de reagente, tamanho das partículas, tratamento prévio, desenho da célula de flutuação, entre outros (Calero, 2001).

Para a determinação da constante podemos seguir três metodologias, nomeadamente:

- a) Cinética de primeira ordem ($n=1$);
- b) Cinética de segunda ordem ($n=2$);
- c) Equação por ordem de integração;

Uma vez que o processo é apresentado de maneira complexa dado os mecanismos envolventes, a operação de flutuação pode ser genericamente descrita através de uma cinética de primeira ordem ($n=1$), isto porque do ponto de vista físico é difícil encontrar comprovações que corroboram a existência de cinéticas mais elevadas, uma vez que a massa de partículas coletadas é extraída da célula para os concentrados a um determinado ritmo equivalente à quantidade de massa contida a cada momento no seio da polpa (concentração da polpa) (Machado Leite, 1992). Por integração da conjugação entre a equação 4 e 5 podemos chegar a seguinte igualdade:

$$C = C_0 \cdot \exp(-K \cdot t) \quad \textbf{Equação 6}$$

Em que C_0 representa a concentração inicial da polpa de alimentação. As perdas podem ser representadas pelo quociente entre a massa de partículas flutuáveis que ainda estão dentro da célula no instante t e a massa inicial:

$$\pi = \exp(-K \cdot t) \quad \textbf{Equação 7}$$

E a recuperação descrita por:

$$\rho = 1 - \pi \quad \textbf{Equação 8}$$

Para tentar perceber a identificar a variação do parâmetro K com as propriedades relevantes das partículas (ex. calibre e teor), é importante uma descrição fenomenológica no modelo cinético de flutuação. Para descrever a cinética de primeira ordem, podemos recorrer a dois modelos tradicionais: o Fast & Slow e o modelo Rectangular (Machado Leite, 1992).

No modelo "Fast & Slow", reconhece-se a existência de duas classes de famílias de partículas: uma "Fast", facilmente flutuável, portanto com uma velocidade de flutuação (K_f) elevada (partículas bem libertas e bem coletadas) e outra "Slow", de flutuação lenta (mistos), com velocidade K_S , e

que apresentam uma percentagem da alimentação ao processo (FF% e FS%) (Machado Leite, 2007).

A expressão do modelo que determina a recuperação mineral é dada por:

$$\rho = [1 - \exp(-K_f \cdot t)] \cdot F_F + [1 - \exp(-K_s \cdot t)] \cdot F_s \quad \text{Equação 9}$$

Admitindo a existência dessas duas famílias, chega-se a conclusão de que $F_s = 1 - F_F$. Se experimentalmente for evidenciada uma recuperação máxima admissível (limite tendência para uma assíntota abaixo de 100% na recuperação), definida por R_∞ (Machado Leite, 2007).

A expressão transforma-se para adequar tal parâmetro (Fast & Slow com Recuperação Limite):

$$\rho = [1 - \exp(-K_f \cdot t)] \cdot F_F + [1 - \exp(-K_s \cdot t)] \cdot (R_\infty - F_s) \quad \text{Equação 10}$$

No modelo "Rectangular Distribution", admite-se que há uma infinidade de famílias que possuem todas as possíveis velocidades de flutuação, desde zero até um determinado valor máximo ($K_{\max}$), mas que nenhuma delas é mais abundante que as outras, ou seja, adota-se uma distribuição retangular de velocidades. Uma vez que temos uma distribuição contínua da constante cinética, o cálculo da recuperação exige a resolução de um integral definido (Machado Leite, 2007):

$$\rho = \int_0^{K_{\max}} [1 - \exp(-K \cdot t)] \cdot f(k) \cdot dk = 1 - \frac{1}{K_{\max} \cdot t} \cdot [1 - \exp(-K_{\max} \cdot t)] \quad \text{Equação 11}$$

Uma grande questão aos modelos referidos anteriormente deve-se ao facto de os dados serem ajustados através de parâmetros empíricos, que apesar de apresentarem um significado físico claro a sua relação com as propriedades reais da massa de material ensaiado nunca poderá ser determinada. Por exemplo, num modelo "Fast & Slow" determinam-se experimentalmente as velocidades cinéticas de flutuação de duas classes de partículas, uma rápida e outra lenta, bem como a sua frequência relativa no lote inicial. Contudo, não será possível associar essas classes a qualquer fração concreta de partículas do lote (Machado Leite, 2007).

3. MATERIAIS E METODOLOGIAS

No presente capítulo descreve-se a preparação de amostras, os procedimentos experimentais implementados na componente laboratorial, assim como os materiais usados nos ensaios laboratoriais desenvolvidos em múltiplas etapas.

3.1. LINHAS ESTRUTURAIS DE TRABALHO

Como referido anteriormente, este trabalho foi preconizado com o objetivo de estudar duas amostras do mesmo minério, sendo a amostra 1 fragmentada com recurso ao equipamento VEROLIBERATOR® e a amostra 2 fragmentada de forma convencional (britador de maxilas e moinho de rolos). Desta forma, foi desenvolvida uma metodologia de trabalho, assente na comparação da composição granulométrica e química dos produtos descarregados.

A amostra 1 foi providenciada pela Unidade de Pesquisa de Geologia Económica e Petrologia da Universidade Martin (Halle, Germany) após fragmentação no VEROLIBERATOR®. Procedeu-se à caracterização da amostra através da determinação da distribuição granulométrica. Com base nestes dados, e após alguns testes exploratórios, desenvolveu-se um diagrama de fragmentação que permitiu que a amostra 2 apresentasse uma distribuição granulométrica semelhante à amostra 1. Assim, garante-se a similitude entre as amostras, e o facto de que este parâmetro não irá influenciar o processo de concentração. Desta forma, uma diferença na eficiência da concentração por flutuação será justificada por uma melhor libertação mineral e não pela diferença na composição granulométrica, permitindo assim avaliar se o processo de fragmentação no VEROLIBERATOR® torna a produção de concentrados de Lepidolite mais eficiente. Referência ainda para a realização da caracterização química das duas amostras fragmentadas, fundamental para avaliar a distribuição de teores nas diferentes classes de calibre e a existência de um processo de fragmentação discriminatória na cominuição com o VEROLIBERATOR®. Na figura seguinte apresenta-se o diagrama explicativo do processo.

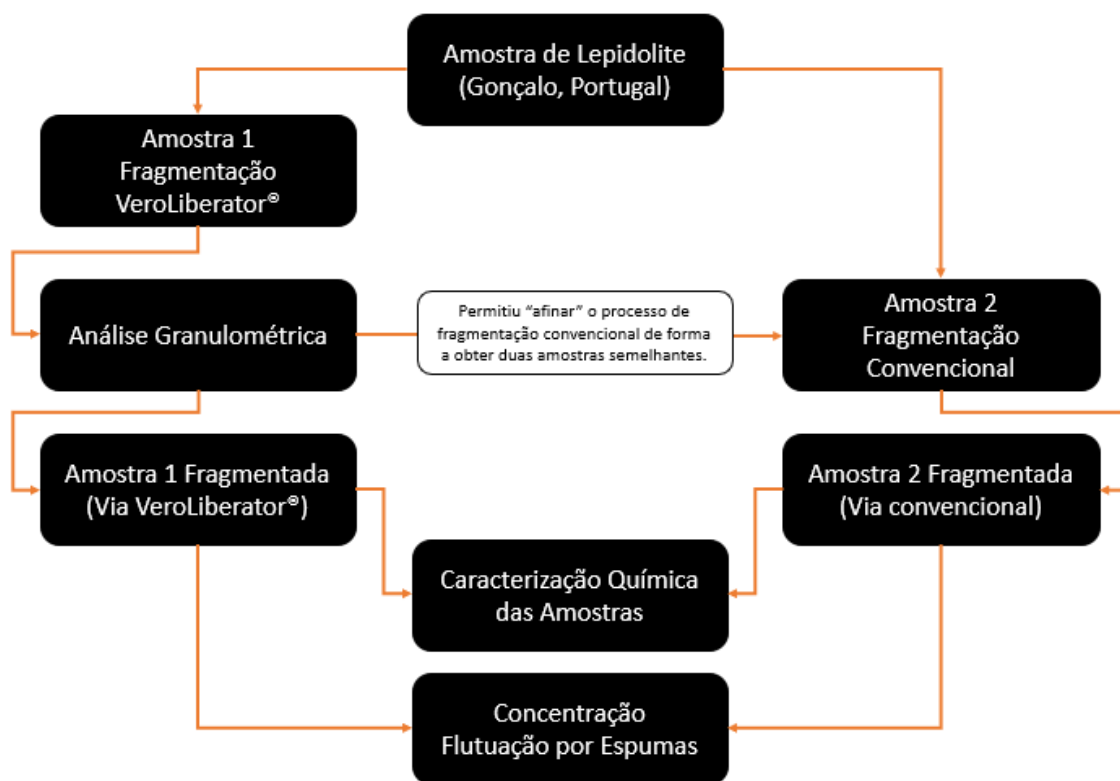


Figura 17-Diagrama representativo das linhas estruturais do trabalho investigativo efetuado.

3.2. RECEÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a receção da amostra 1, que correspondia a uma amostra de aproximadamente 135 Kg, procedeu-se a sua homogeneização e divisão em lotes de menor dimensão. A homogeneização das amostras é uma etapa importante na fase inicial do processo investigativo, uma vez que garante que todos os pequenos lotes formados durante a amostragem apresentem características semelhantes, quer a nível de massa, granulometria e teores. Como referido, o lote de material original foi dividido, com recurso a um divisor Jones, em pequenos lotes de aproximadamente 2 kg cada. Desta forma, obtivemos condições suficientes para iniciar os ensaios de caracterização de amostras (análise granulométrica - crivagem e análise química).

Ao contrário do que ocorreu com a amostra 1, a amostra 2, a utilizar no estudo da fragmentação convencional, chegou aos laboratórios do Departamento de Engenharia de Minas (DEM) como “tal-qual”, ou seja, com uma granulometria bastante maior, pois não tinham sofrido qualquer etapa de fragmentação. Uma vez que a quantidade de material era de aproximadamente 25 kg, a

amostra foi dividida em apenas dois lotes. Um para ser usado nos ensaios de carácter exploratório e outro para a implementação da metodologia de trabalho.

3.3. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS FRAGMENTADAS

Tal como referido anteriormente, a amostra 1 foi fragmentada, recorrendo ao VEROLIBERATOR® num laboratório parceiro do DEM. Assim, a primeira etapa do trabalho consistiu na determinação da distribuição granulométrica da amostra, por crivagem convencional (até 0,075 mm), e por cicloneamento, via Cyclosizer, para partículas finas ($<0,075$ mm). É importante salientar que este processo foi realizado para três sub-amostras de forma a garantir a representatividade da análise. Durante este processo, as várias frações granulométricas foram preservadas de forma individual e de seguida amostradas, obtendo assim material para determinar a sua concentração/teor em Li. Estas sub-amostras foram fragmentadas em moinho de anéis, para garantir a pulverização do material, seguindo para a fase de dissolução por digestão e por fim foi feita a análise química por Espectrometria de Absorção Atómica. O procedimento utilizado que será posteriormente detalhado no capítulo 3.5.1.1.

No caso da amostra 2, foi necessário proceder à sua fragmentação, tendo como objetivo principal a obtenção de um material com uma distribuição granulométrica semelhante à da amostra 1. O diagrama de fragmentação é composto por um britador de maxilas e um moinho de rolos. Inicialmente, foi necessário desenvolver um trabalho exploratório que nos permitisse definir a regulação do moinho de rolos mais adequada perante a distribuição granulométrica que se pretendia obter. Após esse trabalho, toda a amostra foi cominuída. Seguiu-se então a fase de caracterização granulométrica, também por crivagem tradicional e via Cyclosizer. De seguida, apresenta-se o procedimento detalhado para a obtenção das curvas granulométricas das amostras.

Para a representação da curva granulométrica quer do material do VEROLIBERATOR, quer do material fragmentado convencionalmente, foi necessário efetuar crivagem para a determinação das respetivas massas retidas em cada crivo.

A seleção dos crivos foi efetuada tendo por base a série de Tyler, ou seja, a partir do crivo com abertura 0,075 mm foi utilizado um fator de multiplicação ($\times \sqrt{2}$), para determinar a malha dos crivos seguintes.

As crivagens procederam-se com base nos parâmetros contidos na Tabela 8.

Tabela 8- Parâmetros de crivagem

<i>Tempo de Crivagem (min)</i>	<i>Amplitude</i>
15	1,10

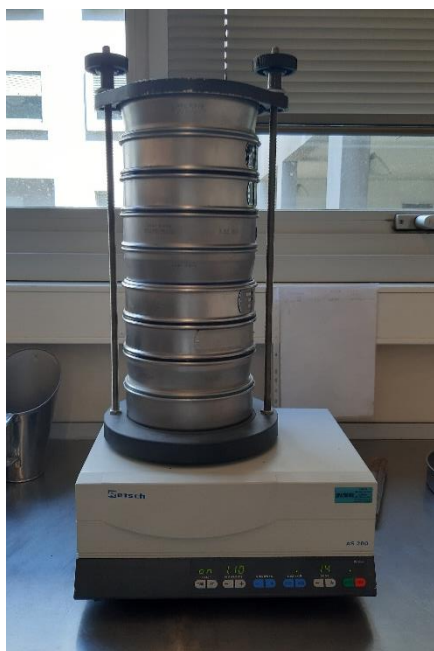


Figura 18- Série de Crivos utilizada na operação de crivagem

Uma vez que a crivagem via seca não é eficaz para calibres inferiores a 0,075 mm, devido à agregação das partículas, quer pela colmatação da rede durante o processo, procedeu-se à classificação das partículas via húmida por equivalência com recurso ao hidroclassificador Cyclosizer Warmar M6 (Figura 19). O cyclosizer foi apenas utilizado para classificar as partículas finas do material VEROLIBERATOR®, uma vez que posteriormente as classes inferiores a 0,075 mm seriam descartadas no processo de Flutuação por Espumas.



Figura 19- Cyclosizer Warmar M6

Para a realização dos ensaios em Cyclosizer foi arbitrado um tempo de classificação de aproximadamente 30 minutos, já que teoricamente a classificação deveria decorrer durante um tempo infinito. O circuito de classificação consiste no emparelhamento de cinco hidrociclones invertidos, instalados em série. Outros componentes completam o circuito: um rotâmetro graduado (L/min), uma bomba de água, reservatório de água para alimentação do sistema, manômetro interligado a tubulação de descarga da bomba, termómetro para determinação da temperatura da água do reservatório e temporizador (timer) (Fernando et al., 2007).

A fração grosseira, de calibre superior ao calibre de corte, resultante do processo de classificação em cada hidrociclone, é armazenada em câmaras de amostra (CA), situadas logo acima do apex dos hidrociclones (Figura 20). A fração fina é descarregada pelo vortex e alimenta o hidrociclone seguinte e, assim, sucessivamente.

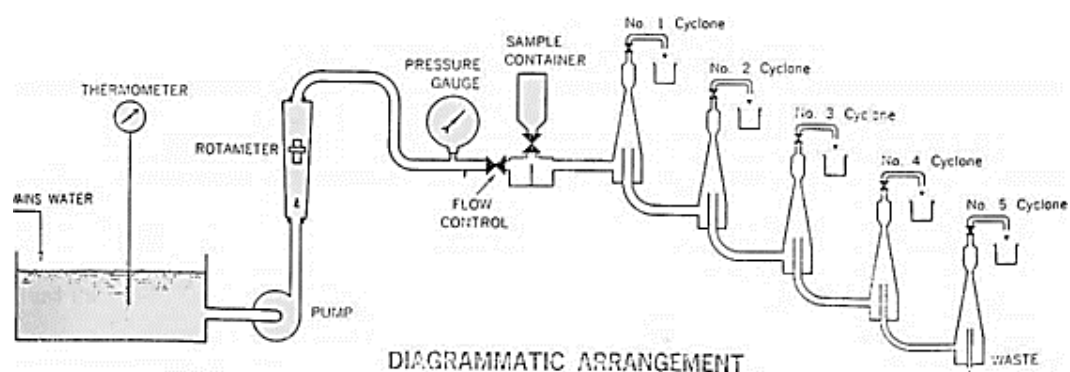


Figura 20- Esquema representativo do Cyclosizer (Futuro & Sousa, 2018)

1- Preparação da amostra para o Cyclosizer

- Distribuir o material, que ficou no infra crivo da classificação por crivagem (calibres inferiores a 0,075 mm), sobre um plástico dando-lhe uma forma grosseiramente circular;
- Com uma espátula, dividir o círculo em 4 partes iguais;
- Rejeitar dois quartos de círculo opostos;
- Os restantes quartos de círculo deverão ser misturados e de novo espalhados para reconstituir um novo círculo.
- Repetir os passos anteriores até que a amostra fique com as dimensões desejadas – 60 gramas;
- Misturar essa amostra com um pouco de água de modo a obter uma pasta;
- Retirar o porta-amostras do cyclosizer;
- Colocar a amostra cuidadosamente no porta-amostras e adicionar água até perfazer o seu volume total. Certifique-se que transferiu a totalidade da amostra;
- Fechar a válvula do porta-amostras e colocá-lo de novo no cyclosizer.

2- Distribuição da alimentação

- Com a válvula do porta-amostras e a válvula de controlo fechadas, ligar a água;
- Ligar a bomba tendo em atenção que o tanque deverá estar cheio de água;
- Abrir lentamente a válvula de controlo para que o ar seja expelido;
- Abrir a válvula de controlo completamente;
- Retirar o ar de cada um dos ciclones – começando no ciclone nº1 abrir lentamente a válvula do apex de modo a retirar o ar. Por vezes é difícil retirar o ar do nº2 ou 3 e nesse caso é usado um outro procedimento: fechar a válvula de controlo do apex e a válvula de controlo para permitir que o ar residual seja colhido no apex, abrindo de seguida ambas as válvulas completamente para que o ar seja expelido.

3- Processo de classificação – ciclonagem

- Após os 5min, fechar a válvula de controlo até o rotâmetro indicar o fluxo desejado (11,8 L/min) para a elutriação;
- Selecionar o tempo de elutriação, que deverá ser 30 minutos;
- Terminado o tempo de elutriação desligar o relógio e abrir completamente a válvula de controlo.

4- Colheita das amostras

- Começando no ciclone nº5, colocar um copo debaixo do tubo e abrir a válvula do apex descarregando assim os sólidos que estavam retidos na câmara do apex;
- Fechando a válvula de descarga (válvula do apex) do ciclone nº5 repetir o procedimento anterior para o ciclone nº4 e assim sucessivamente;
- Anotar a temperatura da água.

5- Quantificação das amostras

- Filtrar as amostras e secar;
- Pesar as amostras depois de secas (tendo em atenção o peso do papel de filtro);
- A quantidade de material de calibre inferior ao do ciclone nº 5 é calculada por diferença relativamente ao peso inicial da amostra que foi colocada no porta-amostra;

Os calibres de corte efetivos dos ciclones são obtidos a partir de valores “standards”, que foram determinados em condições ideais de funcionamento: temperatura e fluxo de água, para areias de quartzo bem calibradas e para uma duração do ensaio longa. Dado que as condições do ensaio não são as mesmas, será necessário determinar o calibre de corte de cada ciclone para as condições em que trabalhamos, recorrendo a um conjunto de fatores de correção (Equação 12) (Futuro & Sousa, 2018).

$$\text{Diâmetro real} = D_{\text{teórico}} * f_1 * f_2 * f_3 * f_4$$

Equação 12

Sendo:

$D_{\text{teórico}}$ – calibre teórico para as condições padrão

f_1 – fator de correção para a temperatura

f_2 – fator de correção para a densidade

f_3 – fator de correção para o fluxo

f_4 – fator de correção para o tempo

Tabela 9- Fatores de correção e respetivos calibres de corte dos hidrociclones que constituem o cyclosizer

<i>Ciclone</i>	Dteórico (microns)	Fator de Correção		Dreal (microns)
1	44	f_1	1,05	43
2	33	f_2	0,96	32
3	23	f_3	0,99	22
4	15	f_4	0,97	14,5
5	11	-	-	10,6

3.4. ENSAIOS DE FLUTUAÇÃO POR ESPUMAS

Para a obtenção de concentrados de Lepidolite foi necessário recorrer a operação de Flutuação por Espumas.

Inicialmente foi determinado o volume da célula de flutuação a utilizar, valor necessário para definir/calcular a massa de minério seco para satisfazer a percentagem de sólidos requerida - 30%, com base se dados bibliográficos, nomeadamente:

- FAME - Flexible and Mobile Economic Processing Technologies (2016)
- "Flotation of lithium ores to obtain high-grade Li₂O concentrates. Are there any mineralogical limitations?" (Ramos et al., 2019);
- "PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO DOS MINÉRIOS DE LÍTIO – Alguns Casos de Estudo em Portugal" (Amarante, M. M. A (LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia. I.P. et al., n.d.);
- "Obtenção de Concentrados de Lítio a partir de Diferentes Minérios Portugueses" (Sousa & Sousa, 2018);
- "Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Flotation of Industrial Minerals" (Bulatovic, 2010);
- "Flotação catiônica de alguns minerais de lítio" (Eduardo et al., n.d.);
- "Relatório do grupo de trabalho "Lítio" (Grupo de Trabalho Lítio, 2016)

Uma vez que as partículas ultrafinas podem sofrer arrastamento, acabando por flutuar de forma indiscriminada e gerando a produção de um concentrado contaminado por partículas de teor reduzido, foi necessário efetuar uma operação de desenlameamento, removendo as partículas de calibre inferior a 0,03 mm). O contrário também ocorre, ou seja, partículas graúdas não conseguem ser arrastadas pelas bolhas, devido a sua massa. Desta forma o calibre máximo de admissão à célula de flutuação foi fixado na classe 0,5 mm.

Os ensaios de Flutuação decorreram com base no seguinte procedimento:

- Homogeneizar da amostra;
- Pesar aproximadamente 520 g de minério seco;
- Colocar a amostra no interior da célula de flutuação e completar o seu volume com H₂O;
- Ajustar o agitador ao fundo da célula;
- Ligar o agitador;
- Medir o pH, com auxílio de um medidor de pH;
- Se necessário, corrigir o pH para o valor desejado (neste caso entre 3 e 3,5), com auxílio de Ácido Sulfúrico;
- Condicionamento #1: Adicionar o coletor, de acordo com a dosagem previamente definida (300 g/ton). Esperar aproximadamente 2 minutos;
- Abrir o caudal de ar até que seja gerado o colchão de espumas;
- Recolher o concentrado para um tabuleiro durante 30 s;
- Usando um novo tabuleiro recolher o concentrado durante um período - até 3 minutos;
- Desligar o caudal de ar;
- Medir novamente o pH e se necessário corrigir para o valor desejado;
- Condicionamento #2: Adicionar o coletor, de acordo com a dosagem de coletor (100 g/t). Esperar aproximadamente 2 minutos;
- Abrir novamente o caudal de ar;
- Flutuar até ao limite, recolhendo o flutuado para um tabuleiro;
- Desligar o caudal de ar e recolher o material que permaneceu na célula;
- Secar todos os produtos obtidos em estufa para posterior análise química;

Implementando o protocolo anteriormente descrito, foram obtidos três concentrados de Lepidolite para tempos de residência distintos:

a) Concentrado 1- Flutuação até aos 30 segundos: um concentrado rico em Lepidolite.

- b) Concentrado 2-** Flutuação entre 30 segundos e 3 minutos: um concentrado de teor em Lepidolite intermédio.
- c) Concentrado 3-** Flutuação até ao limite (bolhas transparentes ou esbranquiçadas): um concentrado pobre em Lepidolite.

O grau de libertação das partículas irá influenciar o seu maior ou menor grau de flutuabilidade, e inevitavelmente o tempo de flutuação, isto é, partículas cujas superfícies sejam extremamente ricas em Lepidolite necessitarão de um reduzido tempo de flutuação (Concentrado 1). Com o avançar do tempo as bolhas vão carregar partículas cada vez mais pobres, ou seja, com uma riqueza intermédia (mistas) para os concentrados (Concentrado 2 e 3). Foram esses pressupostos que orientaram a colheita das espumas - a divisão em três tipos de concentrados, consoante a sua riqueza, com a expectativa de obter concentrados sucessivamente mais pobres no que diz respeito ao teor em Lítio.

Na Tabela 10 podemos verificar as condições base nos quais ocorreram os ensaios de flutuação.

Tabela 10- Parâmetros operacionais dos ensaios de bancada de Flutuação por Espumas

<i>Fração mássica de sólidos (%)</i>	30
<i>Volume da célula (L)</i>	1,4
<i>Densidade do minério (g/cm³)</i>	2,65
<i>Massa de minério seco (g)</i>	520
<i>pH da polpa</i>	3,4
<i>Condicionamento #1- Dosagem de coletor (g/t)</i>	300
<i>Condicionamento #2- Dosagem de coletor (g/t)</i>	100

Com base em estudos feitos anteriormente com minérios semelhantes aos que foram estudados no âmbito deste trabalho, a percentagem de sólidos adequada para efetuar os ensaios de flutuação é de 30%. No entanto, no decorrer dos ensaios exploratórios/preliminares, verificou-se que em determinadas situações havia uma grande quantidade de Lepidolite que, apesar de estar liberta, permanecia dentro da célula e que não era flutuada. Provavelmente este fenómeno ocorreu, pois durante a operação de flutuação, a percentagem de sólidos sofre uma redução devido à remoção do material flutuado e há adição de água para manutenção do nível da polpa. Como consequência a probabilidade de colisão entre as partículas e as bolhas diminui consideravelmente. Tendo em conta que a flutuação depende quer da probabilidade de adesão do coletor às partículas (função do grau de libertação da substância útil e da quantidade de coletor), quer da probabilidade de colisão dos grãos com as bolhas, isso significa que ao diminuir o número de colisões a quantidade

de material flutuado diminui. Para confirmar as suspeitas foram implementados alguns ensaios para testar a influência da variação da % de Sólidos na Flutuação, tendo sido testada uma margem de variação de 5% (25% e 35%). É importante referir que a variação da % de Sólidos foi exclusivamente efetuada na flutuação das amostras fragmentadas via VEROLIBERATOR®.

Alguns ensaios cinéticos foram também implementados, fazendo a recolha dos concentrados ao fim dos seguintes tempos de flutuação: 10 s, 30 s, 1 min, 3 min, e 5 min. Neste protocolo apenas foi efetuado o Condicionamento #1: Dosagem de coletor= 300 g/t. É de referir que o estudo cinético da flutuação da Lepidolite foi feito quer para o material fragmentado pelo VEROLIBERATOR® – amostra 1, quer o pelo material fragmentado pela via tradicional – amostra 2.

3.5. PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE QUÍMICA

Tendo em conta a gama de trabalho do equipamento de Fluorescência Raio-X (FRX), que apenas analisa elementos de massa atómica compreendida entre 4 (Berilo) e 92 (Urânio), e o facto do Li ser um elemento leve, de massa atómica igual a 3, não foi possível analisar o teor deste elemento na fase sólida. Por isso, a quantificação do Li nas amostras, foi feita na fase líquida por AAS, mas esta etapa foi antecedida por uma solubilização do material por digestão ácida.

Entende-se por digestão a decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos nos elementos que os constituem empregando ácidos e aquecimento. Os ácidos mais utilizados neste processo são: (i) o ácido sulfúrico (H_2SO_4) – que também apresenta um elevado poder oxidante, mas que tem o inconveniente de a sua cinética ser lenta; (ii) o ácido clorídrico (HCl) – que melhora a eficiência da digestão quando a amostra contém compostos inorgânicos ou constitui uma substância inorgânica, como por exemplo os minerais; (iii) o ácido fluorídrico (HF) - que prove principalmente a dissolução de materiais com sílica; (iv) o ácido nítrico (HNO_3) – para além de possuir também poder oxidante, os seus produtos de reação são geralmente nitratos metálicos facilmente solúveis.

Como já referido todas os produtos resultantes dos ensaios de concentração, bem como todas as frações granulométricas separadas na crivagem e hidrociclonagem, foram analisados por AAS, por isso foram objeto de uma digestão prévia, de acordo com o seguinte protocolo experimental:

- 1- Pesar 0,2 g de amostra;
- 2- Preparar um banho de areia;
- 3- Colocar a amostra num gobelé de teflon e “enterrá-lo” no banho de areia;
- 4- Adição de 2 mL de HF e 6 mL de HNO_3 ;
- 5- Esperar que a polpa vá à secura;

- 6- Repetir o tópico 4 e 5 pelo menos mais duas vezes;
- 7- Adicionar 6 mL de HCl e 6 mL de HNO_3 ;
- 8- Deixar a polpa ir à secura;
- 9- Por fim, retomar a amostra com 4 mL de HCl para um balão volumétrico de 10 mL;
- 10- Completar o balão com água destilada.



Figura 21- Processo de digestão das amostras.

É importante realçar que, nesta fase, o processo de solubilização das amostras é um processo extremamente moroso e que requer um elevado cuidado devido à periculosidade dos reagentes envolvidos, nomeadamente o ácido fluorídrico que provoca queimadura graves, mas que não são facilmente percebidas. No âmbito do trabalho desta dissertação, foram realizadas várias dezenas de digestões de amostras sólidas, aplicando um procedimento praticamente inovador nos laboratórios do DEM.

3.5.1. ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DO TEOR EM LI DAS AMOSTRAS

Após a digestão das amostras todos os compostos que a constituem encontram-se na fase aquosa, sendo por isso quantificar o Li no Espectrofotómetro de Absorção Atómica, de marca *Analytic Jena* 700 existente no DEM (Figura 22).

Os seus constituintes básicos deste equipamento incluem uma fonte de radiação, um sistema de atomização, um conjunto monocromador, um detetor e um processador (Krug et al., 2004), que passaremos a descrever muito sucintamente.

A fonte de radiação (lâmpada de cátodo oco -HCL) desencadeia a excitação dos elementos capazes de emitir radiação na região do visível ultravioleta do espectro eletromagnético (Krug et al., 2004). Uma vez que o elemento em análise é o Lítio, o cátodo é constituído pelo mesmo elemento. A atomização é efetuada a partir da chama gerada pela combustão de Azoto e Oxigénio. O atomizador tem como função “gerar átomos gasosos no estado fundamental, que absorverão a radiação de comprimento de onda característico proveniente da fonte de radiação, e consequentemente, determinar a concentração do elemento de interesse” (Krug et al., 2004).

A chama proveniente da combustão dos gases tem como finalidade transformar os iões e moléculas em átomos no estado fundamental (Krug et al., 2004).

O monocromador, através da utilização de uma rede de difração separa a linha espectral das outras linhas emitidas pela fonte de radiação.

A absorção da energia é medida e posteriormente enviada ao *software* que a converte em concentração dos elementos presentes na solução.

Todo o equipamento analítico trabalha dentro gamas ótimas de deteção dos elementos, não se devendo trabalhar abaixo do limiar de deteção da máquina, que varia de elemento para elemento, nem acima do limiar máximo. Como o teor das amostras era superior ao limiar de deteção foi necessário fazer a diluição das soluções aquosas obtidas pela digestão. Para a reta de calibração definida que respeitava o limiar de deteção do equipamento, foi necessário fazer a diluição das amostras para valores de 250 vezes.

A construção da reta foi feita usando 5 padrões que foram obtidos a partir uma solução mãe com concentração em lítio de 10 mg/L. A concentração em Li dos 5 padrões usados foi: 0 (solução branca); 0,05; 0,1; 0,3 e 0,5 mg/L.

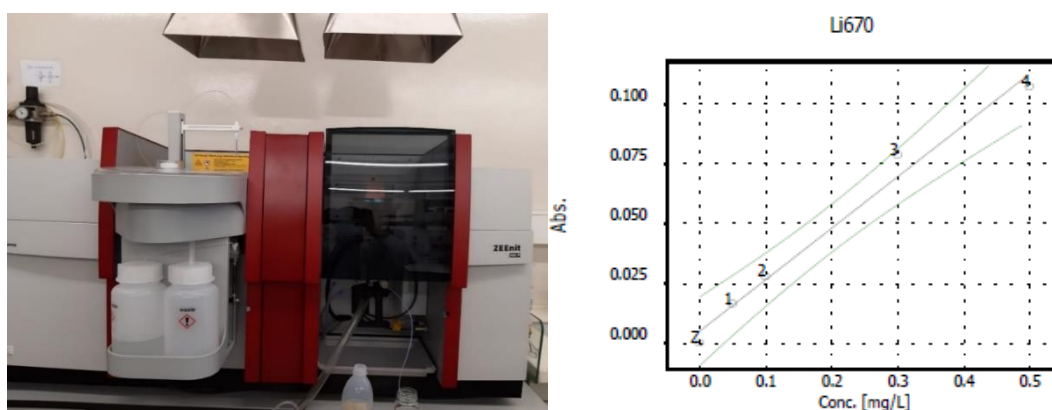


Figura 22 e 23- Espectrofotómetro de Absorção Atómica *Analytic Jena 700* sua curva de calibração utilizada.

3.6. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Na implementação e realização dos ensaios experimentais que foram levados a cabo durante a realização da dissertação foram utilizados os seguintes materiais:

- a) Separador JONES;
- b) Célula de flutuação;
- c) Balança de precisão;
- d) Placa de aquecimento (utilizada para aquecer o banho de areia);
- e) Gobelés teflon;
- f) Pipetas volumétricas e graduadas, de vários volumes;
- g) Pompete;
- h) Série de crivos de luz compreendida entre 19 e 0,075 mm, de acordo com a série de Tyler;
- i) Balões volumétricos (25, 50, 100 e 250 mL);
- j) Frascos de vidro (100 e 250 mL);
- k) Luvas;
- l) Pincéis;
- m) Tenaz;
- n) Tabuleiros em inox;
- o) Esguicho;
- p) Entre outros.

Na Tabela 11 estão representados os respetivos equipamentos utilizados e suas funcionalidades operacionais.

Tabela 11- Equipamentos utilizados e suas funcionalidades.

<i>Equipamento</i>	<i>Funcionalidade</i>
<i>Esquartelador Jones</i>	Divisão do material em duas amostras com as mesmas características: dimensão, granulometria e teor.
<i>Agitador RETSCH AS200</i>	Agitação da coluna de crivos utilizada na análise granulométrica por crivagem
<i>Cyclosizer Warmar M6</i>	Análise granulométrica das amostras com calibre inferior a 0,075 mm

<i>Mesa Wilfley</i>	Separação hidrogravítica de substâncias densas penalizantes realizada pré-flutuação
<i>Célula de flutuação</i>	Flutuação da substância útil
<i>FRX X-Met7500 Oxford Instruments</i>	Determinação do teor dos elementos presentes na amostra, incluindo os penalizantes. Nota: como referido anteriormente o Li não pode ser quantificado
<i>Moinho de Anéis SIEBTECHNIK</i>	Moagem ultrafina das amostras para posterior análise química
<i>Espectrofotómetro de Absorção Atômica (AAS)</i>	Determinação das concentrações em Li das soluções provenientes da digestão das amostras
<i>Britador de Maxilas</i>	Fragmentação graúda da amostra 2 na forma de “tal-qual”
<i>Moinho de rolos</i>	Redução significativa dos calibres originados pelo britador de maxilas. Moagem a calibres finos.

Ao longo da execução do trabalho experimental, foram usados os seguintes reagentes:

- Ácido Clorídrico, HCl - digestão das amostras e preparação de padrões para AAS;
- Ácido Nítrico, HNO₃ - digestão das amostras;
- Ácido Fluorídrico, HF - digestão das amostras;
- Ácido Sulfúrico, H₂SO₄ – regulador de pH usado no condicionamento da polpa de Flutuação por Espumas;
- Coletor, Flotigam EDA - promotor da flutuabilidade da Lepidolite, usado no condicionamento da polpa Flutuação por Espumas;

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na componente experimental da presente dissertação.

4.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA: FRAGMENTAÇÃO VEROLIBERATOR vs. FRAGMENTAÇÃO CONVENCIONAL

A primeira fase do trabalho consistiu na obtenção da distribuição granulométrica dos produtos de cada fragmentação. Tal como foi referido, procurou-se que as amostras fragmentadas pelas duas vias em estudo apresentassem a mesma repartição de calibres, ou seja que fossem similares quanto à sua composição granulométrica. É importante relembrar que o diagrama de fragmentação convencional foi regulado de forma a obter um produto de fragmentação semelhante ao obtido pelo VEROLIBERATOR®. Assim, foi necessário realizar alguns testes exploratórios utilizando várias regulações no moinho de rolos até definir a regulação ótima. Na Figura 24 é possível observar a sobreposição das curvas cumulantes e, conseqüentemente, o sucesso desta etapa do trabalho.

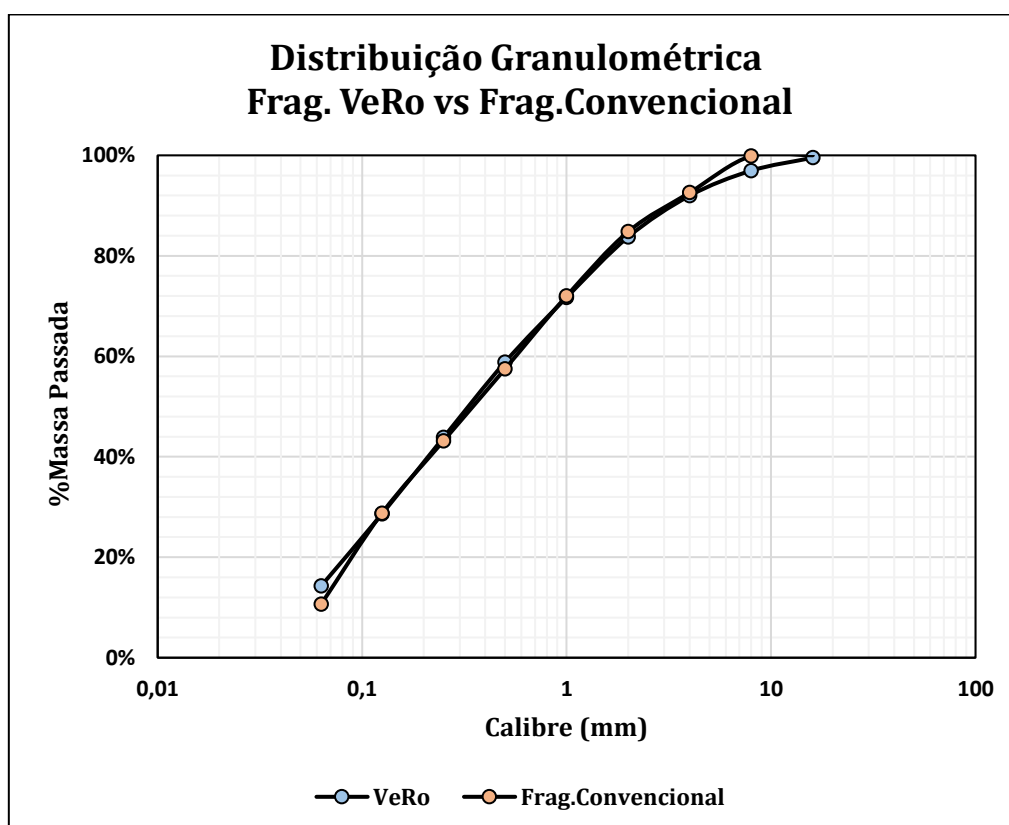


Figura 24- Comparação entre a distribuição granulométrica dos produtos descarregados pelos diferentes equipamentos fragmentadores: VEROLIBERATOR® vs. Fragmentadores Convencionais.

Como foi explicitado no capítulo 2.4, à distribuição granulométrica dos produtos fragmentados, que cumpram os postulados de Gaudin, é possível ajustar uma função analítica clássica, nomeadamente a de Schumann-Gaudin, a de Rosin-Rammler, ou a de Harris. Por essa razão, um dos objetivos deste trabalho passou pelo ajuste das ditas Leis Clássicas. Comparando os resultados verificou-se que o a repartição granulométrica obtida com o modelo de Harris [1] era a que mais se aproximava dos valores reais, ou seja, a que apresentava o melhor ajuste.

Para calibrar o modelo, e assim garantir a adesão da distribuição granulométrica previsional à realidade, foi utilizada a ferramenta SOLVER. A figura seguinte mostra a comparação entre a curva real e o modelo ajustado para a amostra fragmentada via VEROLIBERATOR® e a Figura 26 para a amostra fragmentada pela via convencional. Nas Tabela 12Tabela 13 é possível observar os parâmetros que conduziram à minimização dos desvios entre a curva teórica e a curva real. Importa que referir que a otimização foi realizada com recurso ao método dos mínimos quadrados.

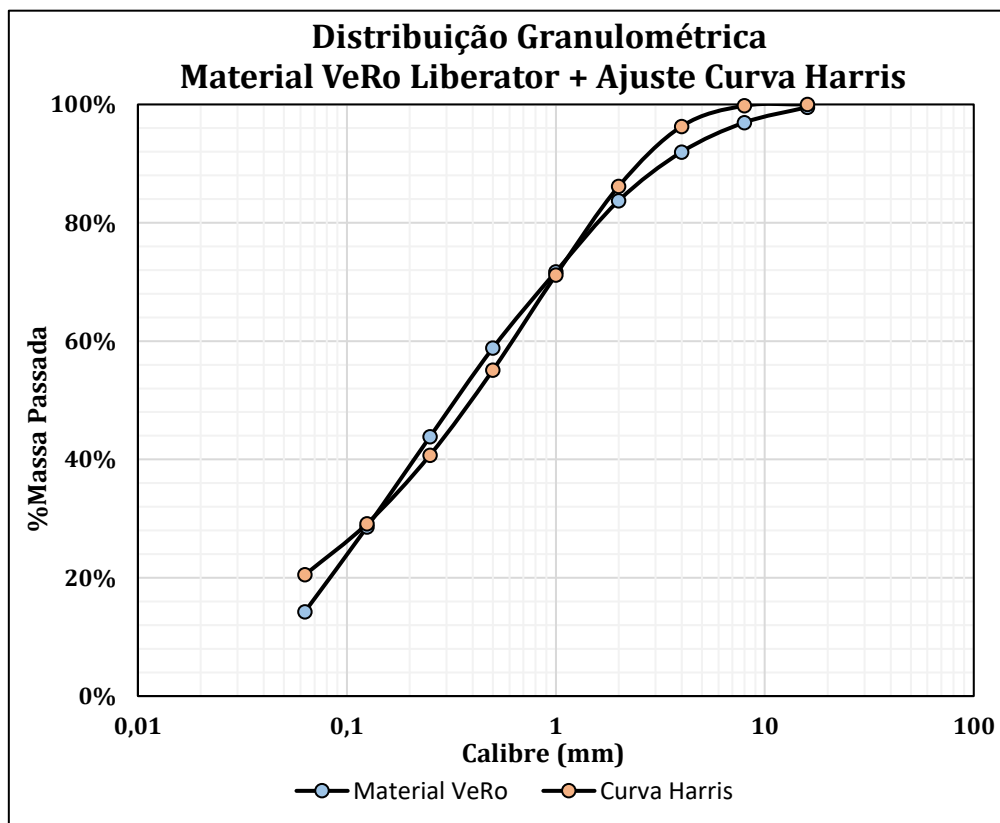


Figura 25- Análise granulométrica do produto fragmentado via VEROLIBERATOR® com ajuste da curva Harris.

Tabela 12-Parâmetros de ajuste da curva Harris para fragmentação via VEROLIBERATOR®

HARRIS	
Frag. VeRo	
<i>a</i>	16,00
<i>m1</i>	0,58
<i>m2</i>	5,55
<i>R</i>	0,995

A qualidade do ajuste pode ser confirmada pelo coeficiente de correlação, obtendo-se um valor próximo de 1.

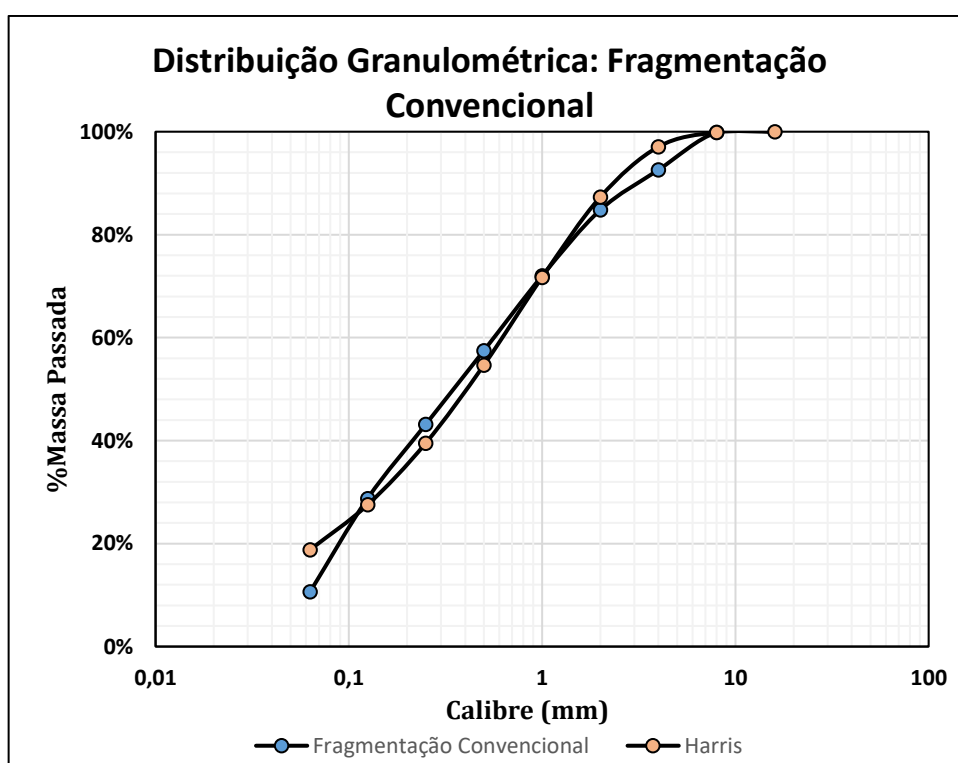


Figura 26- Análise granulométrica do produto fragmentado via fragmentação convencional com ajuste da curva Harris.

Tabela 13- Parâmetros de ajuste da curva Harris para fragmentação convencional.

HARRIS	
Frag. Convencional	
<i>a</i>	16,00
<i>m1</i>	0,62
<i>m2</i>	6,45
<i>R</i>	0,993

Tal como ocorreu no caso do material fragmentado no VEROLIBERATOR®, a curva de Harris adequa-se bem à distribuição granulométrica do material descarregado pelos fragmentadores convencionais, como podemos evidenciar pelo seu coeficiente de correlação (0,993).

Analisando os valores dos parâmetros de ajuste verifica-se que o comportamento das curvas é muito similar, tal como esperado. Em termos do parâmetro escala – a, os valores são iguais, 16, o que significa que a amarração da curva à escala de calibres se faz no mesmo ponto, ou seja, que o calibre máximo de cada lote é o mesmo. Em relação aos parâmetros forma, m_1 e m_2 , embora não sejam os mesmos eles são próximos, o que significa que a forma do histograma dos produtos das duas fragmentações é semelhante, tal como seria de esperar.

4.2. DISTRIBUIÇÃO CALIBRE TEOR: FRAGMENTAÇÃO VEROLIBERATOR vs. FRAGMENTAÇÃO CONVENCIONAL

Como referido anteriormente para a determinação dos respetivos teores em Li das diversas classes granulométricas obtidas por crivagem e ciclonagem foi efetuada a digestão do material retido em cada crivo/ciclone. Posteriormente realizou-se a análise química do produto solubilizado no equipamento de Espectrometria de Absorção Atómica e no final a determinação do teor em Li de cada fração. Com este procedimento foi possível determinar o histograma calibre – teor das amostras. A sua representação gráfica encontra-se na Figura 27.

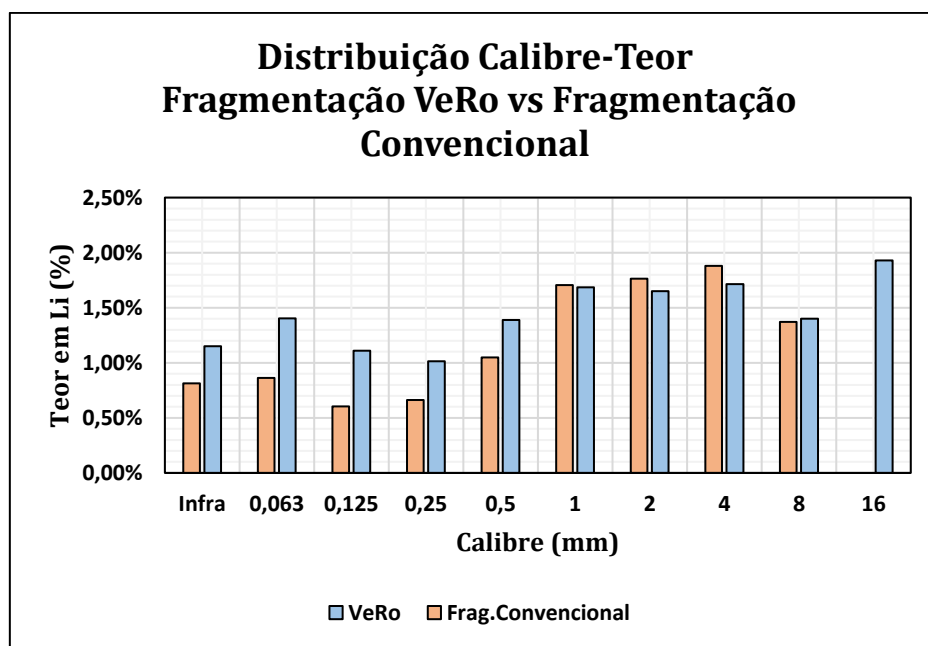


Figura 27- Distribuição Calibre-Teor dos diferentes materiais descarregados pelas diferentes tipologias

Verifica-se após a análise do gráfico, que há uma tendência para que as classes de calibre mais graúdas apresentem um teor em Li superior. Isto deve-se, certamente, ao facto de a Lepidolite apresentar uma estrutura micácea, o que lhe conferirá uma maior resistência à fragmentação quando comparada com a dos restantes minerais presentes na amostra, nomeadamente o quartzo e feldspato.

Esta análise permitiu também observar uma diferença significativa nos teores médios dos materiais, 1,30%Li para as amostras fragmentada via VEROLIBERATOR® e 1,04%Li para as amostras fragmentadas convencionalmente. Deste modo, importa destacar que fica comprometida a possibilidade de avaliar o impacto da fragmentação via VEROLIBERATOR® na eficiência da flutuação, uma vez que as metodologias concebidas para este efeito pressupõem a semelhança das amostras no que diz respeito à sua composição química. Para justificar esta diferença, foram colocadas três hipóteses: i) as amostras fragmentadas pelos dois métodos (VEROLIBERATOR® vs Fragmentação Convencional), embora possam ser provenientes da mesma zona do depósito, não apresentam composição mineralógica idêntica provocada por uma possível anomalia local; ii) segundo as indicações dados pelo parceiro responsável por esta tarefa, é possível que a amostra fragmentada pelo VEROLIBERATOR® possa ter sido contaminada por amostras anteriores, como resultado da má limpeza do equipamento; iii) como se verifica na Figura 27, a diferença entre as amostras ocorre principalmente nos calibres mais finos, o que sugere que, de alguma forma, durante o processo de fragmentação no VEROLIBERATOR® os minerais ganga (quartzo e feldspato) tenham sido pulverizados e perdidos durante a sua recolha/manuseamento, o que significa que, à luz desta teoria, a classe granulométrica infra deveria apresentar um teor substancialmente mais baixo.

Voltando à análise do gráfico, e não considerando a hipótese iii), é possível afirmar que a fragmentação convencional- amostra 2- pode até ter assumido um carácter discriminatório superior à do VEROLIBERATOR® - amostra 1. Por outro lado, dado o elevado teor em Lepidolite da amostra 1, o que significa uma menor quantidade de quartzo e feldspato, será mais difícil que ocorra a fragmentação discriminatória, obtendo como resultado um empobrecimento significativo das classes mais finas. Na amostra 2, como ainda existe uma quantidade substancial de quartzo e feldspato, o efeito discriminatório é mais evidente. Naturalmente, se considerarmos a hipótese iii), toda esta análise fica comprometida.

4.3. ENSAIOS DE FLUTUAÇÃO POR ESPUMAS

Uma vez que a proposta principal seria estudar a influência dos processos de fragmentação na flutuação de Lepidolite, sendo esta a etapa final na metodologia concebida nesta dissertação, foram executados alguns ensaios de flutuação em bancada, culminando com a realização de um ensaio cinético para cada uma das amostras.

4.3.1. FRAGMENTAÇÃO VIA VEROLIBERATOR®

No âmbito do estudo do processo de flutuação da amostra fragmentada via VEROLIBERATOR®, foram realizados três ensaios exploratórios de Flutuação por Espumas.

As condições do ensaio (Tabela 10) foram definidas tendo por base estudos anteriores. Uma vez que o ensaio VeRo_#F2 e VeRo_#F3 apresentaram as mesmas condições operacionais (ensaio duplicado para confirmação), apenas serão utilizados para efeito comparativo os ensaios VeRo_#F1 e VeRo_#F3.

O primeiro ensaio (Vero_#F1) foi efetuado contendo uma polpa com uma classe de calibres compreendida entre 0,03-0,5 mm. Após a operação de concentração, foram identificadas partículas de cor escura que contrastavam com a cor rosada característica da paragênese típica da Lepidolite. Um estudo rápido, levou à suspeita que essas partículas apresentariam possivelmente um caráter mais denso e que facilmente poderiam ser separadas tendo por base um processo de separação hidrogravítica. O surgimento desses penalizantes nas amostras podem ter por base uma contaminação originada pela má limpeza do VEROLIBERATOR® antes da fragmentação do material.

Acrescendo à problemática anterior, foi também identificada a presença de partículas finas nos produtos concentrados, o que poderia, por efeitos de arrastamento, causar a contaminação dos concentrados e consequentemente prejudicar a obtenção de teores elevados. Deste modo, optou-se por remover o material mais denso, recorrendo à mesa hidrogravítica (Wilfley Shaking Table). Assim, à cabeça da flutuação, foram removidos os minerais mais densos. Adicionalmente, pela sua configuração, a mesa hidrogravítica permitiu também a remoção de material ultrafino que, como referido anteriormente, pode colocar em causa a eficácia do processo de flutuação.

Com base na Figura 28 é possível avaliar a diferença entre os produtos antes da passagem do material na mesa (Figura 28 a)), após a passagem (Figura 28 b)), e o material denso escuro-penalizante (Figura 28 c)).



Figura 28- a) Material pré-mesa; b) material pós-mesa; c) material denso (penalizantes)

Fica assim explanada a diferença entre os ensaios **VeRo_#F1** e **VeRo_#F3**, nomeadamente a remoção das partículas penalizantes e o aumento da classe de calibres da polpa de flutuação (0,075- 0,5 mm).

Para medir a eficiência da separação é necessário recorrer a duas equações fundamentais: A que permite determinar o Rendimento Ponderal (**Rendimento Ponderal**(%) =

$$\frac{\text{Massa de concentrado obtido (C)}}{\text{Massa da alimentação ao processo (A)}} \times 100$$

Equação 13) e a Recuperação (ρ) (**Recuperação**

$$\rho = \frac{\text{Quantidade de metal recuperado no concentrado}}{\text{Quantidade de metal contido na alimentação}} \times 100$$

Equação 14). Determinado os seus

valores, é possível representar as respetivas Curvas de Mayer.

Os gráficos de Mayer na sua totalidade permitem avaliar a eficiência do processo de separação mineral, tendo por base a comparação das curvas experimentais com:

- A linha de **No-Upgrading**, na forma $y=x$. Esta linha representa o limiar da separabilidade, isto é, representa um processo no qual não se alcança um produto mais enriquecido na substância útil.
- A linha de **Ideal- Upgrading** ocorre quando $\rho = 100\%$ e $R_p = a$, em que a corresponde ao teor da polpa de alimentação. Esta linha representa uma separação perfeita, na qual o concentrado é apenas composto por substância útil e o estéril por substância ganga.

Assim, uma separação é tanto mais eficiente quanto maior for a proximidade da curva experimental com a linha de ideal-upgrading.

$$\text{Rendimento Ponderal}(\%) = \frac{\text{Massa de concentrado obtido (C)}}{\text{Massa da alimentação ao processo (A)}} \times 100$$

Equação 13

$$\text{Recuperação}(\rho) = \frac{\text{Quantidade de metal recuperado no concentrado}}{\text{Quantidade de metal contido na alimentação}} \times 100$$

Equação 14

Após os respetivos cálculos podemos traçar o gráfico de Mayer comparativo dos dois ensaios de flutuação (Figura 29).

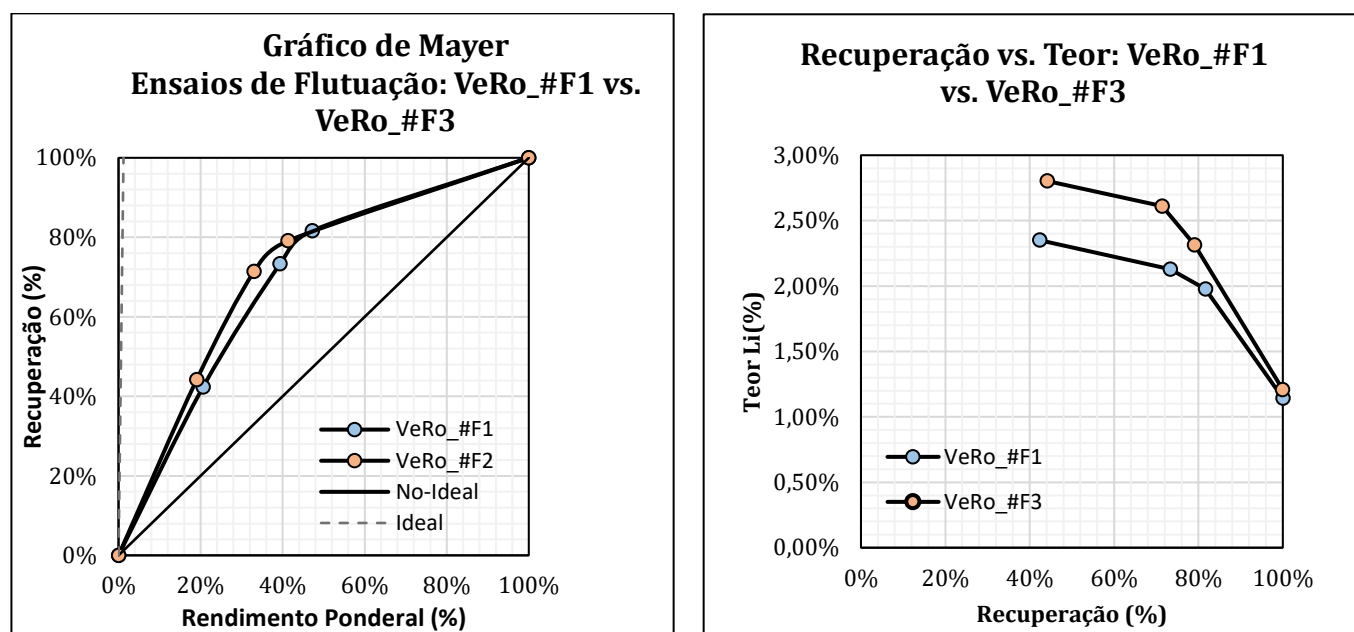


Figura 29 e 30- Gráfico de Mayer comparativo entre os ensaios de flutuação VeRo_#1 e VeRo_#3 (esquerda) e gráfico comparativo Recuperação x Teor Li dos ensaios VeRo_#1 e VeRo_#3 (direita).

Apesar da diferença ser reduzida, é possível observar uma maior proximidade da curva experimental do ensaio VeRo_#F3 à linha de Ideal-Upgrading. A tabela seguinte conjuga os resultados laboratoriais dos ensaios efetuados.

É possível observar que os valores de recuperação são semelhantes em ambos os ensaios. No entanto, no caso do ensaio VeRo_#F3, esta recuperação é alcançada com um menor rendimento ponderal (79% em vez de 82%), e por consequência, o teor do concentrado é superior (2,31% em vez de 1,98%).

Tabela 14- Resultados dos ensaios de flutuação VeRo_#F1 e VeRo_#F3

		Massa (g)	Teor em Li (%)	Rp (%)	Rec (%)	Rp. Acum (%)	Rec. Acum (%)	Teor Acum (%)
Ensaio VeRo_#F1	Conc.1 (30s)	102	2,35%	21%	42%	21%	42%	2,35%
	Conc.2 (30s-3min)	93	1,89%	19%	31%	39%	73%	2,13%
	Conc. 3 (Limite)	39	1,21%	8%	8%	47%	82%	1,98%
	Estéril	261	0,40%	53%	18%	100%	100%	1,14%
		495						
Teor de alimentação (%)	1,14%							
Ensaio VeRo_#F3	Conc.1 (30s)	90	2,80%	19,07%	44,23%	19,07%	44,23%	2,80%
	Conc.2 (30s-3min)	66	2,35%	13,98%	27,19%	33,05%	71,41%	2,61%
	Conc. 3 (Limite)	39	1,13%	8,26%	7,70%	41,31%	79,11%	2,31%
	Estéril	277	0,43%	58,69%	20,89%	100,00%	100,00%	1,21%
		472						
Teor de alimentação (%)	1,21%							

Em jeito de conclusão, é possível afirmar que a remoção das partículas penalizantes e o aumento do calibre de corte na operação de desenlameamento conduziram a uma melhoria no processo de flutuação, nomeadamente na obtenção dos teores mais elevados, como é o caso do teor acumulado no ensaio Vero_#F3 que apresenta 2,31%Li face aos 1,98%Li do ensaio VeRo_#F1. O que confirma a teoria de que os finos arrastavam partículas não desejadas para os produtos concentrados e as partículas penalizantes reduziam o seus teores, pois, aparentemente, apresentavam tendência para flutuar juntamente com a lepidolite. O rendimento ponderal do ensaio VeRo_#F1 apresenta resultados mais elevados, justamente pelo facto de que na sua polpa de alimentação estavam contidas partículas finas (0,075-0,03 mm) que eram substancialmente flutuadas.

Apesar do principal objetivo deste trabalho passar pela comparação entre a eficiência de flutuação entre duas amostras fragmentadas recorrendo a métodos distintos, esta é também uma importante contribuição, pois demonstra a importância/impacto das operações de remoção do material denso à cabeça da flutuação. Importa também destacar que não foi feita qualquer otimização do processo de separação hidrográvica, pelo que se pode ainda preconizar um maior impacto desta operação se realizada sob condições operatórias ideais.

No ponto de vista de teores, o gráfico da Figura 31 apresenta a relação entre a recuperação e o teor obtido nos produtos concentrados (acumulados).

Outro estudos incluídos na análise da eficiência da flutuação quando aplicada ao material fragmentado pelo VEROLIBERATOR® foi a variação da % de sólidos. Tal como explicado anteriormente, verificou-se que uma fração substancial de Lepidolite não era flutuada e abandonava a célula de flutuação na forma de estéril. Um dos fatores pensados para justificar esse acontecimento prende-se com a redução da % de Sólidos durante o processo, o que poderá ser ainda mais impactante quando se trata de um minério de teor elevado, existindo uma grande quantidade de material a flutuar.

A partir da % de Sólidos “standard” (30%), foi efetuada uma variação de 5%. Assim foram efetuados ensaios com 25 e 35 % de Sólidos. Os condicionamentos nos dois ensaios apresentaram as mesmas condições dos efetuados no ensaio VeRo_#F3 (Tabela 10). Na Figura 31 e na Tabela 15, podemos verificar a comparação entre as curvas de Mayer dos respetivos ensaios e os resultados globais da operação.

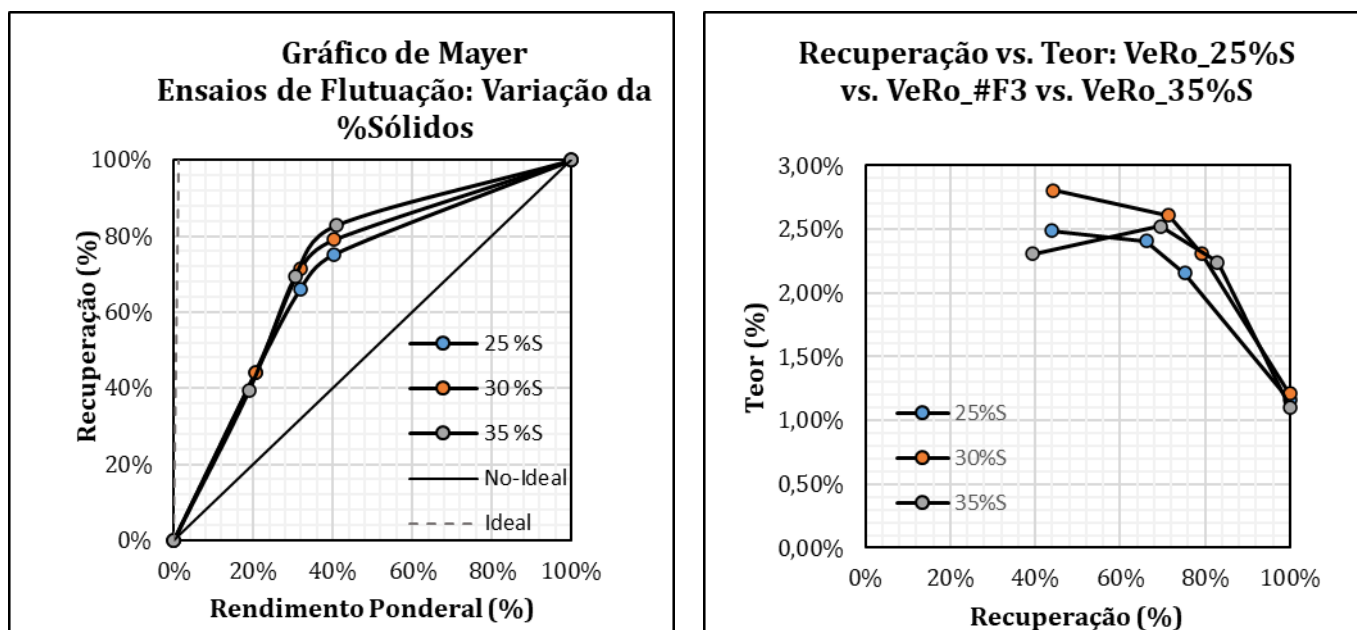


Figura 31 e 32- Gráfico de Mayer comparativo entre os ensaios de flutuação VeRo_#3 (30%S), VeRo_25%S e VeRo_35%S (esquerda) e sua comparação entre recuperação teor em Li (direita).

De leitura imediata, podemos verificar uma maior eficiência de concentração no ensaio VeRo_35%S, uma vez que a sua curva está mais próxima da linha de Ideal-Upgrading. Tal fenômeno ocorre uma vez que temos uma maior quantidade de minério na célula de flutuação, e desta forma há um maior contacto entre as partículas e as bolhas de ar, conseguindo flutuar mais material até à superfície do colchão de espumas. A diferença entre a eficiência dos ensaios acentua-se à medida que o tempo de flutuação aumenta, o que confirma as suspeitas sobre a ineficácia deste tipo de ensaios em minérios de teor elevado (no que diz respeito ao mineral portador da substância útil). Após um determinado tempo de flutuação, a célula apresenta uma % de Sólidos bastante baixa, uma vez que grande parte do material já flutuou.

A

Tabela 15 também dá uma excelente leitura das diferenças dos ensaios VeRo_35%S e VeRo_25%S. Os resultados do ensaio referente a % de sólidos de 30% (VeRo_#F3) estão contidos na Tabela 14.

Tabela 15- Resultados dos ensaios de Flutuação com variação da % de Sólidos do material VEROLIBERATOR®

		Massa (%)	Teor em Li (%)	Qt . Li (g)	Rp (%)	Rec. (%)	Rp Acum (%)	Rec. Acum (%)	Teor Acum (%)
Ensaio VeRo_25%S	Conc.1 (30s)	83	2,49%	2,07	20%	44%	20%	44%	2,49%
	Conc.2 (30s-3min)	46	2,26%	1,04	11%	22%	32%	66%	2,41%
	Conc. 3 (Limite)	35	1,23%	0,43	9%	9%	40%	75%	2,16%

	Estéril	242	0,48%	1,16	60%	25%	100%	100%	1,16%
		406		4,7					
Teor de alimentação (%)	1,16%								
Ensaio VeRo_35%S	Conc.1 (30s)	113	2,31%	2,61	18,90%	39,45%	18,90%	39%	2,31%
	Conc.2 (30s-3min)	69	2,87%	1,98	11,54%	30,03%	30,43%	69%	2,52%
	Conc. 3 (Limite)	62	1,42%	0,88	10,37%	13,37%	40,80%	83%	2,24%
	Estéril	354	0,32%	1,13	59,20%	17,15%	100,00%	100%	1,10%
		598		6,61					
Teor de alimentação (%)	1,10%								

No gráfico da Figura 31 está representada a relação entre a recuperação do metal os seus respetivos teores. Os concentrados do ensaio VeRo_#F3 apresentam um maior teor.

Uma quantidade superior de minério no interior da célula de flutuação pode arrastar para o concentrado substâncias pobres em Lepidolite, reduzindo o seu teor, mas em contrapartida, aumentado a sua recuperação, como é o caso do ensaio VeRo_35%S. O contrário também ocorre, ou seja, no ensaio com 25% de Sólidos, as bolhas podem não arrastar na proporção desejada as partículas de Lepidolite, não obtendo bons resultados a nível de teor e recuperação. Destaque para o facto de que o ensaio VeRo_30%S permitiu obter teores de concentrado substancialmente superiores aos restantes ensaios. Também é importante destacar que no ensaio VeRo_35%S, apesar de ter sido obtida uma maior recuperação, foi incorporado no concentrado uma maior quantidade de gangas, o que culminou com uma redução substancial do teor do concentrado. Tendo em consideração estes dados, optou-se por prosseguir os trabalhos aplicando uma percentagem de sólidos de 30%.

Por último, foi executado um ensaio cinético de flutuação, que consiste na colheita de concentrados de flutuação em vários períodos de tempo, permitindo avaliar a forma como evolui a recuperação de Lepidolite ao longo do tempo.

O ensaio cinético deu-se com uma % de Sólidos de 30%, um pH de 3,4 e foi efetuado apenas um condicionamento com uma dosagem de coletor de 300 g/t.

Os respetivos tempos de residência foram: 10s, 30s, 1min, 3min e 5min. Após a recolha dos concentrados para os diversos tempos de residência anteriormente referidos, podemos traçar a representação gráfica (Figura 33) que relaciona o tempo com a recuperação do metal.

Posteriormente, serão ajustados modelos matemáticos aos dados experimentais para verificar a eficiência dos seus ajustes. Foi utilizado o modelo Fast & Slow, com e sem recuperação limite, e o modelo Retangular. O objetivo principal é verificar qual das três variações matemáticas se ajusta melhor ao ensaio cinético efetuado na prática.

Os parâmetros dos modelos foram ajustados aplicando o método dos mínimos quadrados e a ferramenta SOLVER. A Tabela 16 apresenta tais parâmetros, além dos valores das recuperações quer experimental, quer as teóricas gerada pelos modelos.

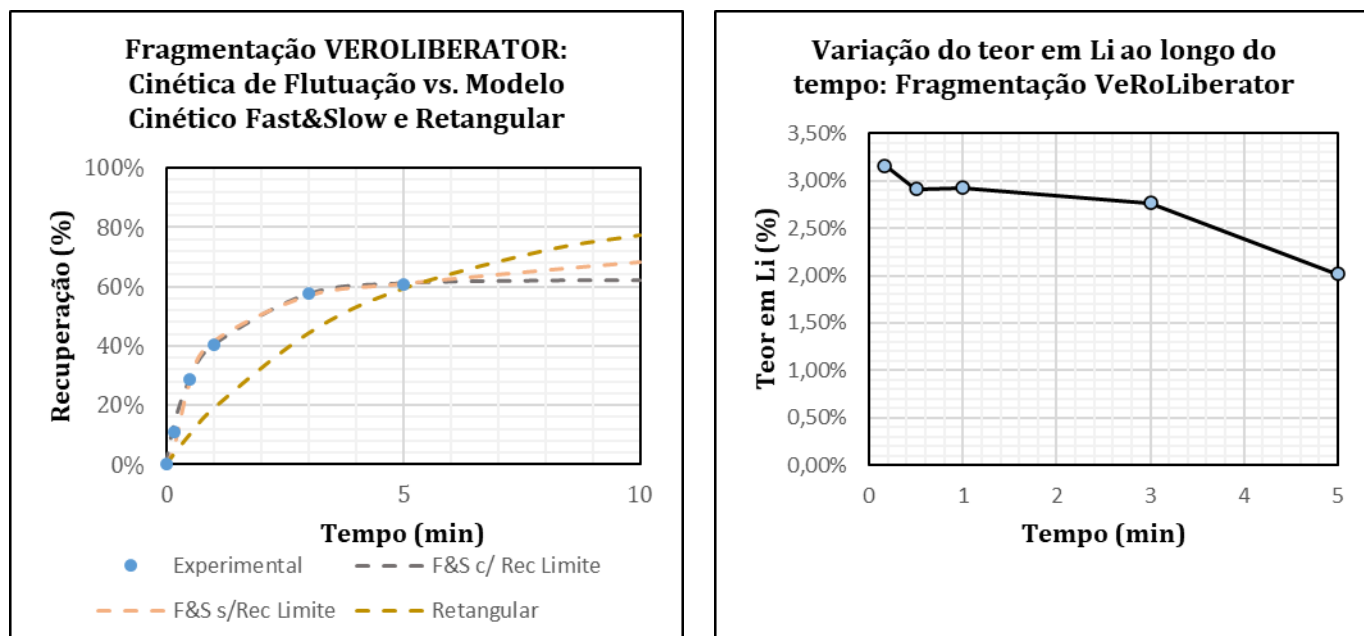


Figura 33 e 34- Representação gráfica do ensaio cinético para o material fragmentado via VEROLIBERATOR® comparativamente aos modelos matemáticos cinéticos (esquerda) e a evolução do teor em Li ao longo do tempo do modelo cinético para as amostra fragmentada via VEROLIBERATOR® (direita).

Tabela 16- -Dados referentes ao ensaio cinético e ao ajuste do modelo matemático Fast & Slow do material fragmentado via VEROLIBERATOR®.

<i>Tempo, min</i>	Rec. Exp. Acum (%)	Recuperação F&S (%)	Desvio	Rec. F&S c/ Rec Lim(%)	Desvio	Rec. Retangular (%)	Desvio
0,17	10,97%	5,72%	2,76E-03	13,81%	8,07E-04	3,62%	5,39E-03
0,5	28,65%	27,56%	1,19E-04	28,64%	1,19E-08	10,17%	6,39E-05
1	40,31%	41,53%	1,48E-04	40,34%	6,40E-08	18,98%	9,35E-03
3	57,58%	56,94%	4,03E-05	57,43%	2,37E-06	44,27%	1,57E-03
5	60,72%	60,98%	6,65E-06	61,02%	9,16E-06	59,37%	3,19E-04
			0,00031				1,20E-05
							0,0113
		KF	1,43			KF	4,33
		KS	0,04			KS	0,77
		FF	0,52			FF	0,16
		R	0,998			R ∞	62,00%
						R	0,999
						Kmáx	0,44
						R	0,941

Na tabela anterior, podemos constatar que, a partir do somatório dos desvios, e o coeficiente de correlação, o ajuste foi bem efetuado para o modelo Fast & Slow com e sem recuperação limite. A representação gráfica da Figura 33 corrobora a conclusão efetuada.

Quer o modelo Fast & Slow com e sem recuperação limite ajustam-se na perfeição ao ensaio cinético experimental. O modelo retangular apresenta uma disparidade significativa de ajuste, pelo que não deve ser levado em consideração na conjuntura em análise.

Tendo em conta os parâmetros do modelo Fast & Slow com recuperação limite, destacamos os respetivos valores do Ff% que corresponde à fração de partículas com velocidade de flutuação rápida (“fast”) na polpa de alimentação (Ff=0,16). Tal parâmetro evidencia que temos uma baixa percentagem de partículas a flutuar com velocidade elevada, mas que em contrapartida flutuam rapidamente devido ao seu KF elevado (Kf=4,33).

O gráfico também demonstra uma tendência de estagnação do valor da recuperação no ajuste do Fast & Slow com recuperação limite, uma vez que, como o nome indica os valores das recuperações calculados nunca devem ultrapassar o valor da recuperação limite.

O modelo Retangular apresentou um ajuste não tão favorável para o ensaio em questão, tal conclusão é corroborada pelo valor da velocidade máxima, $K_{\text{máx}} = 0,44$, que comparativamente as velocidades do modelo Fast & Slow é muito reduzida. Não que o modelo Retangular genericamente apresente uma pior desenvoltura de ajuste, mas para a conjuntura em questão os seus resultados não foram adequados.

O gráfico confirma o cenário expectável, isto é, a tendência do teor diminuir à medida em que a recuperação aumenta, visto que são flutuadas partículas cada vez mais pobres em Lepidolite, ou por alguma ineficiência do processo podem também flutuar outros constituintes que venham empobrecer o processo. Destaque para o facto de que durante os 3 minutos iniciais, a redução do teor ser praticamente insignificante. Após este período, o teor começa a diminuir abruptamente, indicando a flutuação de outros minerais juntamente com a lepidolite ou, eventualmente, de mistos pobres.

Após conseguir descrever com maior pormenor de que forma o processo de concentração do material fragmentado via VEROLIBERATOR® vai ser efetuada a análise dos ensaios de flutuação (em bancada e cinético) do material fragmentado convencionalmente.

3.1.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DAS DISTINTAS TIPOLOGIAS DE FRAGMENTAÇÃO

Em linha com o que foi dito anteriormente, com este trabalho pretendia-se também avaliar o impacto da fragmentação através do VEROLIBERATOR® na eficiência da flutuação. No entanto, devido à diferença entre os teores das amostras 1 e 2, este objetivo ficou naturalmente

comprometido. De qualquer forma, optou-se por realizar um ensaio de flutuação com o material fragmentado pela via convencional.

Os ensaios de flutuação por espumas do material fragmentado através dos fragmentadores convencionais decorrem tendo por base as mesmas condições operacionais dos ensaios anteriormente referidos do VEROLIBERATOR®: 30% de Sólidos, pH=3,4, Dosagem de coletor (300 g/t e 100 g/t, tempos de residência= 30s, 1min, 3min e flutuação até ao limite.

Foi executado um ensaio de flutuação (Conv_#F1) que apresentava um teor de alimentação aproximadamente 0,8%Li. Na realização do ensaio do material da fragmentação convencional, não foram variados quaisquer parâmetros operacionais.

Uma vez que é necessário compreender a eficiência do processo ao longo do tempo, foi também executado um ensaio cinético, e o ajuste de modelos matemáticos como o modelo Fast & Slow e Retangular, como podemos ver evidenciado na Figura 35. Com base nos parâmetros da Tabela 16 e da representação gráfica referida anteriormente, podemos afirmar que tal como aconteceu com o material VEROLIBERTOR® os modelos Fast & Slow com e sem recuperação limite ajustam-se com elevado rigor à curva experimental do ensaio cinético realizado. Neste caso, há pouca disparidade de ajuste relativamente ao modelo Fast & Slow com e sem recuperação limite, dado a proximidade dos seus parâmetros K_f , K_s e F_f . Porém, tal como ocorreu no ensaio cinético da amostra 1, será analisado o modelo Fast & Slow com recuperação limite.

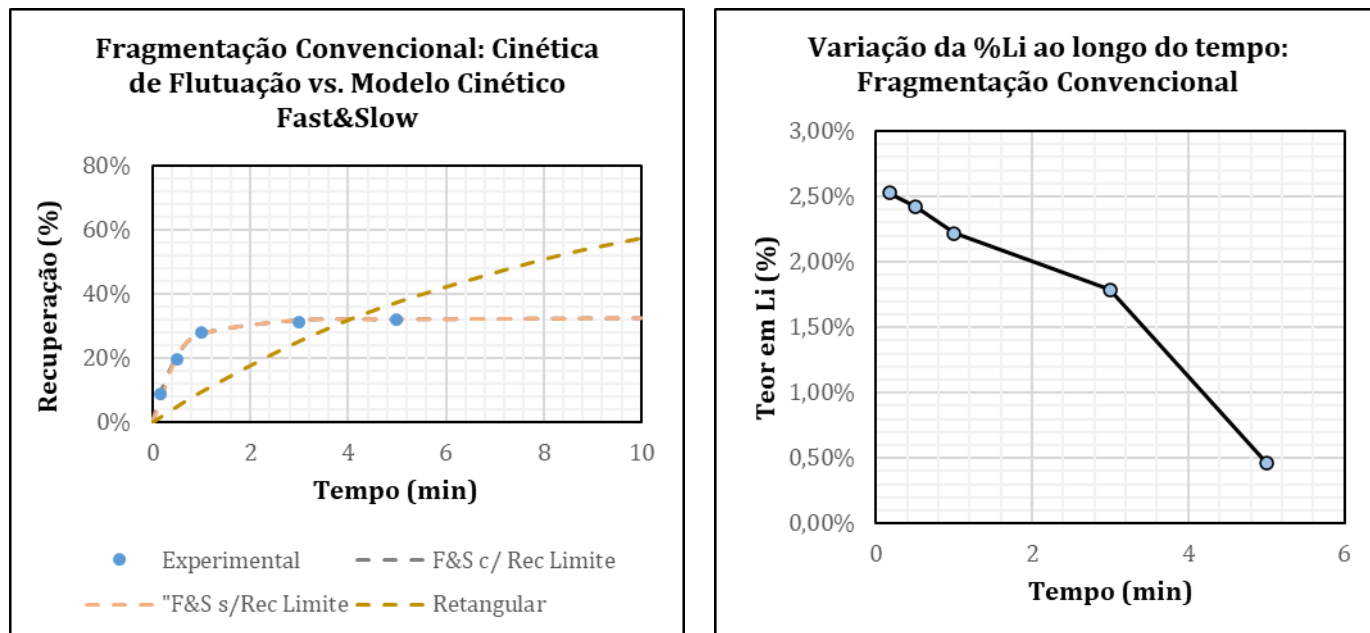


Figura 35 e 36- Representação gráfica do ensaio cinético para o material fragmentado via fragmentação convencional comparativamente aos modelos matemáticos cinéticos (esquerda) e a evolução do teor em Li ao longo do tempo do modelo cinético para as amostra fragmentada via fragmentação convencional (direita)

Tabela 17- Dados referentes ao ensaio cinético e ao ajuste do modelo matemático Fast & Slow do material fragmentado via fragmentadores

<i>Tempo, min</i>	Rec. Experimental Acumulada (%)	Recuperação F&S (%)	Desvio	Rec. F&S c/ Rec Lim(%)	Desvio	Retangular Rec (%)	Desvio
0,17	8,84%	6,32%	6,35E-04	9,23%	8,07E-04	1,73%	5,05E-03
0,5	19,85%	20,18%	1,07E-05	20,18%	1,19E-08	4,98%	1,49E-03
1	28,00%	27,52%	2,23E-05	27,53%	6,40E-08	9,63%	1,05E-02
3	31,43%	31,78%	1,20E-05	31,78%	2,37E-06	25,41%	6,71E-04
5	32,17%	32,02%	2,18E-06	32,02%	9,16E-06	37,57%	3,77E-03
4,71E-05				4,7E-05		1,64E-02	
KF		2,03	KF		2,03	Kmáx	0,21
KS		0,001	KS		0,003	R	0,811
FF		0,32	FF		0,32		
R		0,9977	R ∞		63,1%		
			R		0,999		

Pelo valor da velocidade da família fast $K_f=2,03$, podemos constatar que a velocidade de flutuação dessa família é razoavelmente elevada, contrariamente as partículas slow, que apresentam uma velocidade (K_s) muito reduzida, $K_s=0,003$. A Tabela 17 também indica que há uma quantidade significativa de partículas da família slow no seio da polpa de alimentação ($F_s=1-F_f=0,68$).

O facto dos seus coeficientes de correlação estarem próximos de 1 o ajuste pode ser considerado perfeito. Em contrapartida, o modelo retangular nessa situação apresenta um péssimo desempenho de ajuste, e não pode ser considerado como um modelo válido, para o ensaio em análise. Também evidenciado pelo reduzido valor do parâmetro $K_{máx}$.

Obtemos então um aumento da recuperação com o avançar do tempo, porém, não obtemos elevadas recuperações. Ao fim de 5 minutos a recuperação é de aproximadamente 32%, mantendo-se aproximadamente constante a partir daí. Uma vez que após a análise da Figura 35 recuperação limite baixa indica que a cinética de flutuação é demasiado lenta, logo, não obtemos recuperações razoáveis, o que poderá indicar que haverá uma elevada competitividade pelas bolhas entre a Lepidolite e outros constituintes da polpa. Poderíamos aumentar a dosagem de coletor, para assim aumentar um pouco a recuperação mineral do ensaio em questão.

No que diz respeito à variação do teor ao longo do processo, verifica-se uma redução abrupta ao longo do processo, indicando claramente que existem outras substâncias minerais a flutuar juntamente com a lepidolite e, para além disso, poderá indicar uma libertação muito ineficiente do material.

Concluindo a metodologia experimental concebida no âmbito desta dissertação, é possível proceder à comparação entre o processo de flutuação aplicado às duas amostras em estudo.

A polpa de alimentação do ensaio VeRo_#F3 apresenta um teor em Li de aproximadamente 1,21%, enquanto a do ensaio Conv_#F1 apresenta um teor em Li de 0,80%.

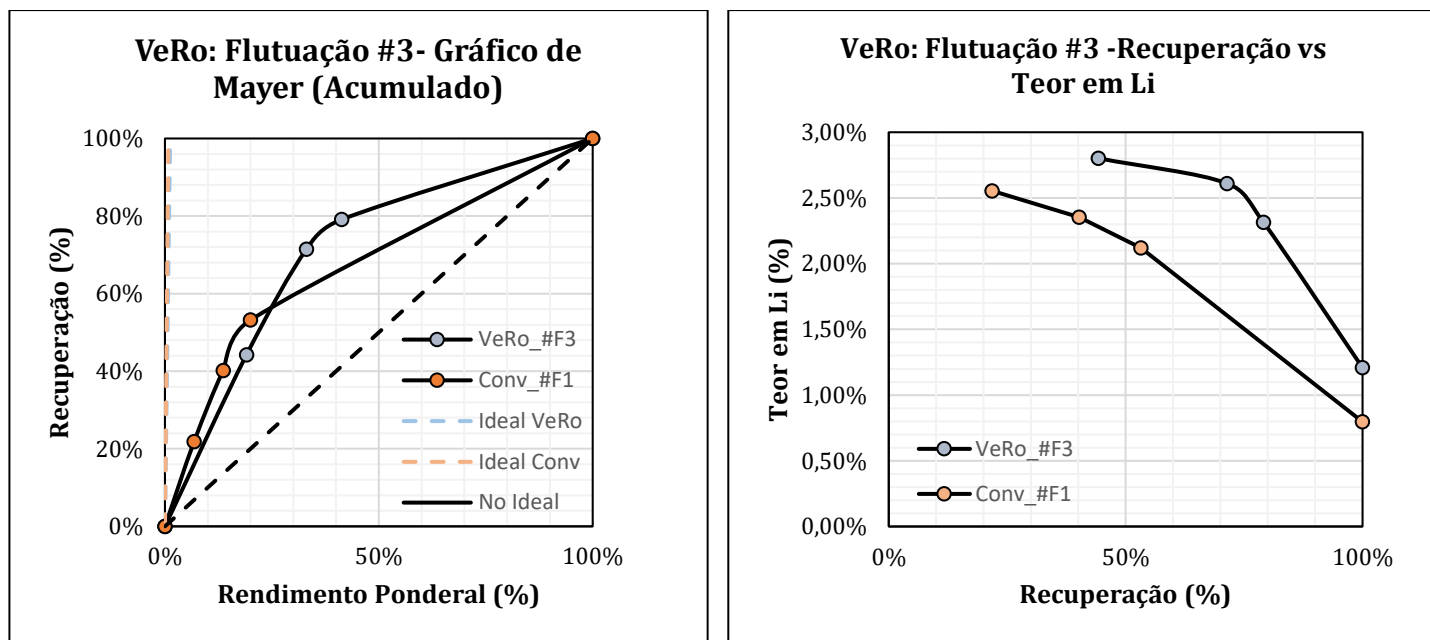


Figura 37 e 38- Gráfico de Mayer comparativo entre os ensaios de flutuação VeRo_#3 e Conv_#F1 (esquerda) e sua comparação da recuperação e teor em Li (direita).

Tabela 18- Resultados dos ensaios de flutuação Conv_#F1

	Produto	Massa(g)	Teor em Li (%)	Qt. Li (g)	Rp (%)	Rec (%)	Rp Acum. (%)	Rec Acum. (%)	Teor Acum. (%)
Conv_#F1	Conc.1 (30s)	33	2,55%	0,84	6,80%	21,82%	6,80%	21,82%	2,55%
	Conc.2 (30s-3min)	33	2,15%	0,71	6,80%	18,39%	13,61%	40,20%	2,35%
	Conc. 3	31	1,62%	0,50	6,39%	13,00%	20,00%	53,21%	2,12%
	Estéril	388	0,47%	1,81	80,00%	46,79%	100,00%	100,00%	0,80%
		485		3,86					
	Teor de alimentação (%)	0,80%							

Assegurado que as condições operacionais dos ensaios foram as mesmas, a metodologia culmina com a comparação entre as curvas de Mayer de ambas as amostras estudadas. De notar que, dado a discrepância entre os teores de alimentação das polpas de flutuação, foi necessário traçar duas curvas de Ideal-Upgrading para que fosse possível analisar com maior rigor as curvas de Mayer.

Um fator responsável por essa discrepância pode estar relacionado com uma possível ineficiência da operação de concentração para o ensaio da amostra 2, devido à existência de uma quantidade superior de outros tipos de partículas que estão a competir com a Lepidolite. É importante destacar que a amostra 1, apresenta um teor de 1,21%Li, o que significa aproximadamente 33% de Lepidolite. No caso da amostra 2, esta apresenta um teor de 0,8%Li, representado aproximadamente 22% de Lepidolite. Assim, na amostra 2 existe um maior potencial para existir competição durante o processo de flutuação.

Uma vez que foi efetuado um ensaio cinético para cada tipo de material, podemos também verificar as suas respetivas curvas comparativas.

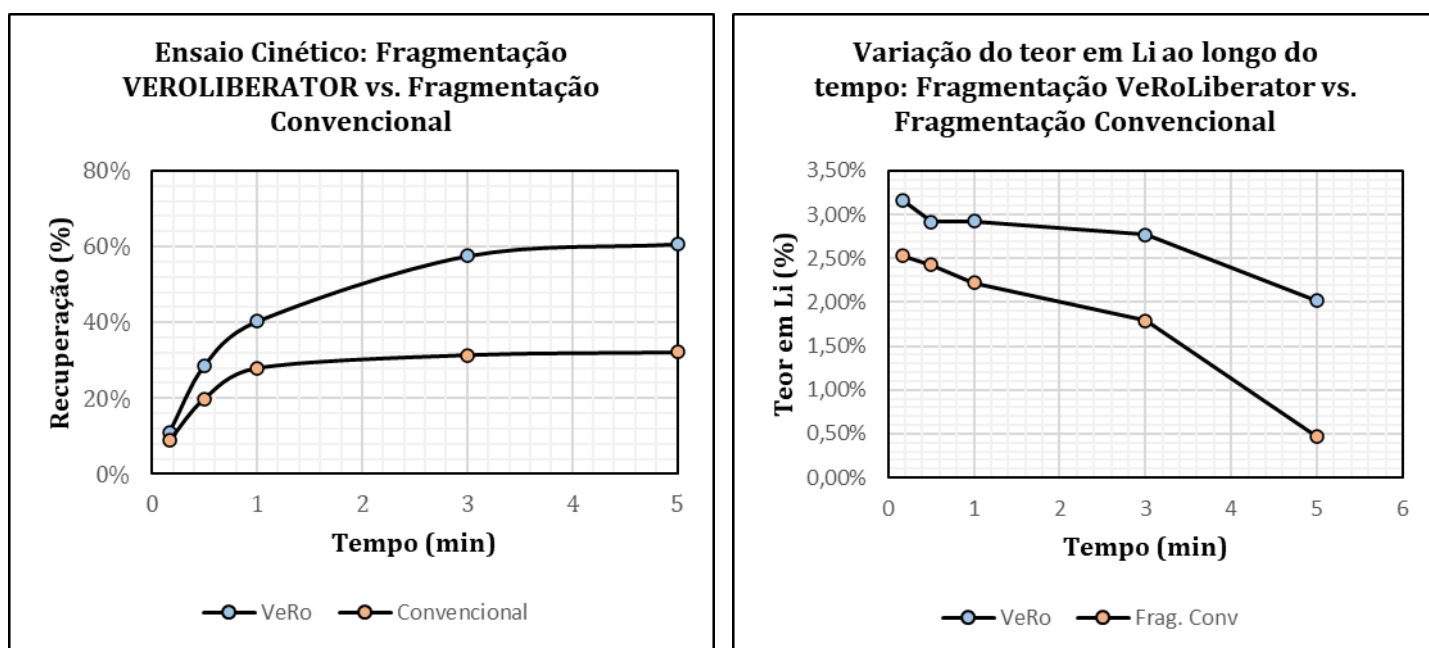


Figura 39 e 40- Gráfico comparativo entre os ensaios cinéticos das duas tipologias (esquerda) de fragmentação em estudo evolução do teor em Li ao longo do tempo (direita).

Com base no gráfico da Figura 39, evidenciamos que o material VEROLIBERATOR® apresenta uma maior recuperação ao fim dos 5 minutos de ensaio (recuperação = 62,72%) comparativamente ao material fragmentado convencionalmente (recuperação=32,17%). Uma discrepância muito significativa no que diz respeito a sua análise comparativa. A cinética mais lenta do ensaio cinético da amostra 2, poderia ser aumentada com uma maior adição de coletor no condicionamento. Torna-se premente, nesta fase, reforçar que esta comparação foi feita apenas com carácter demonstrador, visto que a maior parte das conclusões que se poderiam obter, ficaram comprometidas pela diferença significativa no teor das amostras estudadas.

4. CONCLUSÕES

4.1. CONCLUSÕES FINAIS

A presente dissertação tinha como objetivo principal comparar em termos da influência na eficiência no processo de concentração de flutuação por espumas dois tipos de tipologias de fragmentação de partículas minerais: Fragmentação via VEROLIBERATOR® e Fragmentação Convencional (Britador de Maxilas e Moinho de Rolos).

O VEROLIBERATOR® é apresentado ao mercado como uma tecnologia inovadora que promete revolucionar o processamento mineral, uma vez que a sua utilização reduz os custos energéticos do processo de cominuição e o seu funcionamento não requer o consumo de água no seu exercício. Em contrapartida atualmente a indústria não está desvinculada dos fragmentadores convencionais que representam um elevado custo energético operacional.

A metodologia comparativa entre as seguintes tipologias de fragmentação tem início com os ensaios de análise granulométrica por crivagem do material fragmentado via VEROLIBERATOR® foi possível afinar os fragmentadores convencionais até obtermos uma curvas granulométricas semelhantes. Para intensificar a análise anteriormente descrita, foram também efetuados ajustes do modelo matemático de Harris. Os parâmetros de forma (m_1 e m_2) de ambos os modelos, uma vez que são próximos, comprovaram que de facto os ajustes foram aceitáveis e que as curvas são totalmente sobreponíveis.

Determinada a sua composição granulométrica, seguiu-se a análise química para determinação do respetivo teor em lítio das diferentes classes granulométricas. Uma vez que o os equipamentos fornecidos pelo DEM não permitiam determinar o teor em lítio das amostras sólidas, foi necessário efetuar a morosa operação de solubilização das amostras e posterior análise dos produtos solubilizados no equipamento de espectrometria de absorção atómica.

A análise AAS demonstrou que havia alguma discrepância de teores entre as classes das diferentes amostras possivelmente originada por um processo de amostragem pouco rigoroso. O facto anteriormente referido prejudicou o principal objetivo presente dissertação, uma vez que a maior disparidade de teores das amostras dá-se nas classes granulométricas que constituem a alimentação ao processo de flutuação (em média 0,4%).

Outro fator relevante foi a ocorrência de partículas penalizantes na amostra 1, que influenciavam negativamente a eficiência da flutuação, como foi evidenciada na comparação entre os ensaios VeRo_#F1 e VeRo_#F3. A remoção dos penalizantes e das partículas finas foram fulcrais para obtermos melhores resultados em termos de recuperação da nossa substância útil (Rec VeRo_#F3= 79,11%).

Outro parâmetro testado também nos ensaios de flutuação da amostra VEROLIBERATOR® diz respeito à variação da % Sólidos. A partir de uma % Sólidos “standard” de 30%, foi variado

realizadas variações de 5%, isto é, 35% e 25%. O ensaio Vero_35%S apresentou um melhor resultado relativamente aos demais, à nível de recuperação (Rec=82%).

Para tentar perceber o processo de flutuação ao longo do tempo, foram também efetuados ensaios cinéticos em ambas as amostras. O ensaio cinético da amostra VEROLIBERATOR® apresentou uma cinética mais rápida agregada a uma recuperação mais elevada. O modelo cinético Fast & Slow com recuperação limite foi o que sofreu um melhor ajuste matemático aos dados experimentais em ambas as amostras. Os seus parâmetros matemáticos (K_f , K_s , F_f e R_∞) puderam evidenciar que no ensaio cinético da amostra 2, possivelmente havia uma competição pelas bolhas de ar entre a Lepidolite e outros constituintes da polpa, reduzindo a sua cinética agregada a uma baixa recuperação (aproximadamente 32%).

Em suma, apesar do objetivo principal da dissertação não ser efetuado concretamente devido ao problema de disparidade entre amostras, a implementação da metodologia comparativa foi bem executada, sendo possível recolher conclusões importantes.

4.2. TRABALHO FUTURO

Uma vez que o VEROLIBERATOR® é apresentado como uma alternativa aos fragmentadores convencionais, a variação do estudo efetuado poderá ter um elevado interesse para a indústria mineira. No ponto de vista de trabalhos futuros, uma abordagem interessante passava pela análise comparativa quer em termos energéticos, quer em termos de consumo de água, entre o VEROLIBERATOR® e os fragmentadores convencionais e qual o seu impacto à nível industrial.

Outra variação de estudo também poderá passar pela análise da eficiência do VEROLIBERATOR® nos processos de concentração de outros tipos de minérios, nomeadamente os sulfuretos polimetálicos tão presentes em território nacional.

REFERÊNCIAS

- Amarante, M. M. A (LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia. I.P., U., Noronha, J. A. (FEUP – F. de E. da U. P. – D. M., Botelho de Sousa, A. M. (LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia. I.P., U., &)Machado Leite, M. R. (LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia. I.P., U. (n.d.). *PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO DOS MINÉRIOS DE LÍTIO – Alguns Casos de Estudo em Portugal*.
- Borg, G., Scharfe, F., & Lempp, C. (2017). Five Years of Innovative VeRo Liberator® Comminution – From Invention to Industrial-scale Pilot Phase Testing. *Physical Separation 2017, June*.
- Borg, G., Scharfe, F., Lempp, C., & Kamradt, A. (2020). Overcoming breakage-inefficiency by high-velocity impact comminution - The VeRo Liberator® technology. *World of Mining - Surface and Underground*, 72(3), 147–156.
- Borg, G., Scharfe, O., & Kamradt², A. (2015). Breaking down comminution barriers -new dimensions of particle size reduction and liberation by VeRo Liberator®. *International Comminution and Classification Congress 2015: Advances in Comminution and Classification, January*, 277–289.
- Braga, P. F. A., & Sampaio, J. A. (2008). *Lítio: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações*. (pp. 585–603). <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1115/1/26.LITIO.pdf>
- Bulatovic, S. M. (2010). Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Flotation of Industrial Minerals. In *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice* (Vol. 3, Issue April).
- Calero, M. (2001). *Froth flotation : kinetic models based on chemical analogy*. 40, 269–275.
- Eduardo, G., Valadão, S., Eduardo, A., Peres, C., Costa, H., & Literatura, R. D. A. (n.d.). *Flotação catiônica de alguns minerais de lítio*.
- European Commission. (2020). Critical Raw Materials Factsheets (2020). In *Critical Raw Materials Factsheets*. <https://doi.org/10.2873/92480>
- Farinha Ramos, J. (2010). Aplitopegmáticos com mineralizações de metais raros de Seixo Amarelo-Gonçalo. O Recurso Geológico. In *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História* (pp. 121–130).
- Fernando, P., Braga, A., Jean, H., & Couto, B. (2007). Capítulo IV – Ensaio De Classificação Granulométrica Por Meio De Cicloclassificador. *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais* – CETEM/MCT.

- http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/1021/Cap_4_Ensaio_de_Cicloclassificação_Granulométrica_por_meio_de_Cicloclassificador.pdf?sequence=1
- Fuerstenau, D. W., & Urbina, R. H. (2018). Flotation Fundamentals. *Reagents in Mineral Technology*, 1–38. <https://doi.org/10.1201/9780203741214-1>
- Futuro, A., & Sousa, R. (2018). *Análise granulométrica em CYCLOSIZER*.
- Grupo de Trabalho Lítio. (2016). *Relatório do grupo de trabalho “Lítio.”* 1–171.
- Hocking, M., Kan, J., Young, P., Terry, C., & Begleiter, D. (2016). *Deutsche Bank Market Research - Lithium 101*. <http://www.metalstech.net/wp-content/uploads/2016/07/17052016-Lithium-research-Deutsche-Bank.compressed.pdf>
- Karrech, A., Azadi, M. R., Elchalakani, M., Shahin, M. A., & Seibi, A. C. (2020). A review on methods for liberating lithium from pegmatites. *Minerals Engineering*, 145(October 2019), 106085. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106085>
- Krug, J. F., Nóbrega, J. A., & de Oliveira, P. V. (2004). Espectrometria de Absorção Atômica. *Espectrometria de Absorção Atômica*, 40. https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4292094/mod_resource/content/1/Apostila_AAS-parte_1.pdf
- Machado Leite, M. R. (1989). *Tratamento de matérias primas e resíduos* (p. 182).
- Machado Leite, M. R. (1992). *Concentração de Minérios por Flutuação*.
- Machado Leite, M. R. (2007a). *MODELAGEM DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO* (pp. 56–76).
- Machado Leite, M. R. (2007b). *OPTIMIZAÇÃO DE CIRCUITOS E PROCESSOS, ALGUNS MODELOS DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS em PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS* (pp. 1–32).
- Noronha, J. L. A. de. (2010). *Viabilidade Técnica Da Valorização De Um Minério De Amblygonite Da Argemela Através De Flutuação Por Espumas* [Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59034/1/000145416.pdf>
- Ramos, V., Sousa, R., Guedes, A., Botelho de Sousa, A., Noronha, F., & Machado Leite, M. (2019). Flotation of lithium ores to obtain high-grade Li₂O concentrates. Are there any mineralogical limitations? *International Journal of Mining, Materials and Metallurgical Engineering*, 5. <https://ijmmme.avestia.com/2019/002.html>
- Sousa, A. B. De, & Sousa, R. (2018). *Obtenção de Concentrados de Lítio a partir de Diferentes Minérios Portugueses*. 95–112.

