M 2026

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE RESÍDUOS MINEIROS

AUTOR: PEDRO SOUSA MEIXEDO SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM JULHO 2026

ORIENTADORA: PROFESSORA DOUTORA AURORA MAGALHÃES FUTURO DA SILVA
CO-ORIENTADOR: PROFESSOR DOUTOR RUI JORGE COELHO DE SOUSA

VALOR WASTE
CERENA Centro de Recursos Naturais e Ambiente
ERA-MIN 3
REPÚBLICA PORTUGUESA
fct Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE 2025/2026
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E GEORRECURSOS
Tel. +351-22-508 1901
memg@fe.up.pt

Editado por
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal
Tel. +351-22-508 1400
feup@fe.up.pt
http://www.fe.up.pt

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente - 2025/2026 - Departamento de Engenharia Civil e Georrecursos, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2026.

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

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

AGRADECIMENTOS ÀS ENTIDADES DE APOIO

Agradeço à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e à U&ID CERENA pela disponibilização das infraestruturas e recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho. Este trabalho foi financiado pela Unidade de Investigação UID/04028/2025 – Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA), através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P./MCTES, por fundos nacionais (DOI: https://doi.org/10.54499/UID/04028/2025).

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto ValorWaste - *Valorisation and Integration of Extractive Waste Towards the Sustainability of Raw Materials Industry* (Ref.ª ERA-MIN3/0002/2023), cofinanciado pela rede ERA-MIN3 e, a nível nacional, pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P./MCTES, através de fundos nacionais.

RESUMO

A crescente procura global por metais de base, como o cobre e o zinco, aliada às limitações da exploração de depósitos minerais, tem impulsionado a investigação de fontes de matérias-primas alternativas. Neste contexto, os resíduos de exploração mineira surgem como recursos estratégicos, permitindo a recuperação de metais remanescentes e a redução de passivos ambientais. A presente dissertação foca-se na valorização de uma amostra de resíduos de flutuação proveniente da mina de Neves-Corvo, caracterizada por uma matriz complexa com elevado teor de pirite e concentrações residuais de cobre e zinco, desenvolvida no âmbito do projeto europeu ValorWaste.

A rota processual estudada compreende três etapas sequenciais: flutuação por espumas, lixiviação oxidativa em meio sulfúrico e extração por solventes. A flutuação produziu um concentrado com teores médios de 2,73 % de zinco e 0,42 % de cobre, correspondendo a um enriquecimento de aproximadamente 2,0 vezes em zinco face ao resíduo de partida. A lixiviação oxidativa, conduzida com H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ e $AgNO_3$ como catalisador, atingiu recuperações de 83,5 % de Zn e 93,3 % de Cu no concentrado homogeneizado. Na extração por solventes, realizada com Acorga M5640 em querosene, o rácio aquoso/orgânico foi identificado como a variável determinante, permitindo atingir 86,1 % de extração de Cu e um coeficiente de seletividade β Cu/Zn de 12,13. Considerando as duas primeiras etapas, a recuperação global acumulada foi de aproximadamente 71,7 % para o Zn e 69,9 % para o Cu.

Complementarmente, foi desenvolvida uma abordagem exploratória de modelação preditiva, com recurso a *Ridge Regression* e *Random Forest*, validada por *Leave-One-Out Cross-Validation*, com o objetivo de hierarquizar a influência das variáveis operatórias em cada processo. Os resultados, de carácter indicativo dada a reduzida dimensão dos conjuntos de dados, apontam o Fe(III) e a Ag como as variáveis mais influentes na recuperação de Zn por lixiviação e a dosagem de espumante como a mais influente no teor do concentrado de flutuação. Globalmente, a rota demonstrou ser tecnicamente viável para a recuperação de Cu e Zn a partir do resíduo PT1, constituindo um contributo para o desenvolvimento de soluções de valorização de resíduos mineiros na Faixa Piritosa Ibérica.

Palavras-chave: resíduos mineiros, flutuação, lixiviação, extração por solventes, recuperação de metais, modelação preditiva.

ABSTRACT

The growing global demand for base metals such as copper and zinc, combined with the limitations of primary mineral deposit exploitation, has driven research into alternative raw material sources. In this context, mining tailings emerge as strategic resources, enabling the recovery of remaining metals and the reduction of environmental liabilities. This dissertation focuses on the valorisation of a flotation tailings sample from the Neves-Corvo mine, characterised by a complex matrix with high pyrite content and residual concentrations of copper and zinc, developed within the scope of the European ValorWaste project.

The processing route studied comprises three sequential stages: froth flotation, oxidative leaching in sulphuric acid medium, and solvent extraction. Flotation produced a concentrate with average grades of 2.73% zinc and 0.42% copper, corresponding to an enrichment of approximately 2.0 times in zinc relative to the original tailings. Oxidative leaching, conducted with H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ and $AgNO_3$ as catalyst, achieved recoveries of 83.5% Zn and 93.3% Cu from the homogenised concentrate. In the solvent extraction stage, performed with Acorga M5640 in kerosene, the aqueous-to-organic ratio was identified as the determining variable, allowing 86.1% Cu extraction and a Cu/Zn selectivity coefficient β of 12.13. Considering the first two stages, the cumulative overall recovery was approximately 71.7% for Zn and 69.9% for Cu.

Additionally, an exploratory predictive modelling approach was developed using *Ridge Regression* and *Random Forest*, validated by *Leave-One-Out Cross-Validation*, to rank the influence of operational variables in each process. The results, which are indicative given the small size of the datasets, point to Fe(III) and Ag as the most influential variables for Zn recovery in leaching, and to frother dosage as the most influential variable for flotation concentrate grade. Overall, the route proved technically feasible for the recovery of Cu and Zn from the PT1 tailings, contributing to the development of mining waste valorisation solutions in the Iberian Pyrite Belt.

Keywords: mining tailings, flotation, leaching, solvent extraction, metal recovery, predictive modelling.

CONTRIBUIÇÃO PARA OS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (ODS)

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas constituem um quadro global para alcançar um futuro melhor e mais sustentável para todos. Incluem 17 objetivos que visam enfrentar os desafios mais urgentes do mundo, como a pobreza, a desigualdade, as alterações climáticas, a degradação ambiental, a paz e a justiça.

O presente trabalho, ao desenvolver uma rota de recuperação de cobre e zinco a partir de resíduos de flutuação da mina de Neves-Corvo, contribui para o cumprimento de diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas. Em particular, destaca-se a valorização de resíduos mineiros como fonte secundária de matérias-primas, a mitigação do risco ambiental associado à drenagem ácida de minas e o contributo para o fornecimento de metais essenciais à transição energética. Foram selecionados os ODS para os quais as atividades desenvolvidas apresentam um contributo identificável, direto (ODS 9, 12 e 15) ou indireto (ODS 7), conforme detalhado na tabela seguinte.

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável mencionados têm as seguintes designações:

- ODS 7 - Garantir o acesso a fontes de energia fiáveis, sustentáveis e modernas para todos.
- ODS 9 - Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação.
- ODS 12 - Garantir padrões de consumo e de produção sustentáveis.
- ODS 15 - Proteger, restaurar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, travar e reverter a degradação dos solos e travar a perda de biodiversidade.

ODS	Objetivo	Contributo	Indicadores de desempenho e métricas
7	7.2	O cobre e o zinco são metais essenciais às tecnologias de energia renovável: o cobre em cabos, geradores e redes elétricas, e o zinco na proteção anticorrosiva das estruturas de aço de aerogeradores e painéis solares. A recuperação destes metais a partir de resíduos mineiros constitui uma fonte secundária que contribui, de forma indireta, para a expansão das energias renováveis.	7.2.1 Quota de energias renováveis no consumo total de energia final.
9	9.5	Desenvolvimento de metodologias inovadoras para recuperação de metais de base a partir de resíduos, integrando hidrometalurgia e modelação preditiva, no âmbito do projeto ValorWaste.	9.5.1 Despesas de I&D em % do PIB; 9.5.2 Investigadores por milhão de habitantes.
12	12.2	Valorização de resíduos como recurso secundário, com recuperações de 71,7% Zn e 69,9% Cu, reduzindo o volume depositado em bacias de resíduos.	12.2.1. Pegada material per capita; 12.2.2. Consumo interno de materiais per capita.
15	15.5	Redução da fração sulfuretada reativa nos resíduos, diminuindo o potencial de DAM e a mobilização de metais pesados nos ecossistemas da FPI.	15.5.1 Índice da Lista Vermelha.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS ÀS ENTIDADES DE APOIO i

RESUMO iii

ABSTRACT v

CONTRIBUIÇÃO PARA OS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (ODS) vi

ÍNDICE DE FIGURAS xii

ÍNDICE DE TABELAS xiv

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS xvi

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Motivação e relevância 1

1.2. Apresentação do Projeto 1

1.3. Objetivos da Dissertação 2

2. ESTADO DA ARTE 5

2.1. A Mina de Neves-Corvo e a Faixa Piritosa Ibérica 5

2.2. Resíduos Mineiros como Recurso Secundário 6

2.3. Minerais Críticos e Estratégicos 7

2.4. Métodos de Caracterização de Resíduos Mineiros 8

2.5. Processos Físicos 9

2.5.1. Flutuação 9

2.6. Processos Hidrometalúrgicos 10

2.6.1. Lixiviação 10

2.6.2. Extração por solventes 11

2.7. Modelação Preditiva de Processos 12

2.8. Tendências e Desafios Futuros 12

2.9. Síntese e Identificação de Lacuna 13

3. MATERIAIS E MÉTODOS 16

3.1. Material em Estudo 16

3.2. Caracterização do Material 16

3.2.1. Caracterização Física 17

3.2.2. Caracterização Química 17

3.2.3. Caracterização Mineralógica 18

3.2.4. Caracterização Microestrutural - SEM-EDS 19

3.3. Separação Gravítica 19

3.4. Ensaios de Flutuação 21

3.4.1. Equipamento e Reagentes 21
3.4.2. Fase Exploratória (trabalho anterior do projeto) 22
3.4.3. Procedimento Experimental 24
3.4.4. Campanha Experimental 24
3.4.5. Ensaio Cinético 25
3.4.6. Homogeneização do Concentrado 26
3.5. Lixiviação 27
3.5.1. Protocolo Base 27
3.5.2. Procedimento Experimental da Lixiviação 28
3.5.3. Fase Exploratória 29
3.5.3.1. Configuração do Número de Etapas 29
3.5.3.2. Ajuste das Condições de Referência 30
3.5.4. Campanha de Otimização das Condições de Lixiviação 31
3.5.5. Ensaios no Concentrado de Flutuação 31
3.6. Extração por Solventes 32
3.6.1. Protocolo Base 32
3.6.2. Procedimento Experimental 33
3.6.3. Desenho dos Ensaios 33
3.7. Modelação Preditiva 34
3.7.1. Abordagem Geral 34
3.7.2. Dados e Variáveis 35
3.7.3. Pré-processamento e Validação 37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
4.1. Flutuação 38
4.1.1. Efeito da Percentagem de Sólidos (F9–F13) 38
4.1.2. Efeito da dosagem de coletores (F14-F16) 39
4.1.3. Efeito do caudal de ar e do espumante (F17-F20) 42
4.1.4. Efeito do modo de adição dos reagentes (F21 a F23) 43
4.1.5. Síntese da campanha de flutuação 45
4.1.6. Ensaio cinético 47
4.1.7. Caracterização do concentrado homogeneizado 51
4.2. Lixiviação 53
4.2.1. Protocolos de lixiviação multietapa 53
4.2.2. Simplificação do protocolo de duas etapas para uma etapa única 55

4.2.3. Lixiviação em etapa única, estabelecimento das condições de referência 56
4.2.4. Campanha de otimização (série LE) 58
4.2.5. Ensaios de lixiviação no concentrado homogeneizado 63
4.2.6. Síntese da campanha de lixiviação 65
4.3. Extração por Solventes 67
4.3.1. Efeito do rácio A:O 67
4.3.2. Efeito da concentração de Acorga 68
4.3.3. Síntese da campanha de extração por solventes 69
4.4. Modelação Preditiva 70
4.4.1. Enquadramento e abordagem metodológica 70
4.4.2. Modelo de lixiviação 71
4.4.3. Modelo de flutuação 74
4.4.4. Síntese da modelação preditiva 78
4.5. Síntese da Rota Integrada 79
4.5.1. Desempenho sequencial da rota integrada 79
4.5.2. Análise custo-benefício da etapa de flutuação 80
4.5.3. Limitações e perspetivas futuras 82
5. CONCLUSÕES 83
5.1. Trabalho Futuro 85
REFERÊNCIAS 87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Vista da mina de Neves-Corvo, operada pela Somincor (Boliden), no Baixo Alentejo. Fonte: Jornal Económico (2018)..... 6
Figura 2 - Curvas de distribuição granulométrica do material PT1 obtidas por difração laser em quatro réplicas (A a D)..... 17
Figura 3 - Composição química do material PT1 (teores dos principais elementos e dos metais de interesse), determinada por FRX. Fonte: Deliverable D1.2 ValorWaste..... 18
Figura 4 - Composição mineralógica do material PT1 obtida por DRX com refinamento de Rietveld. Fonte: Deliverable D1.2 ValorWaste, análise realizada pela Secil..... 19
Figura 5 - Micrografias SEM (BSED) do material PT1, evidenciando as principais fases portadoras dos metais de interesse: um sulfureto de cobre (Z4, à esquerda) e a esfalerite (Z7, à direita); observa-se ainda uma partícula de galena (Z5). Fonte: Deliverable D1.2 ValorWaste, análise realizada no CEMUP..... 19
Figura 6 - Concentrador centrífugo Falcon utilizado nos ensaios de separação gravítica. 20
Figura 7 - Célula de flutuação laboratorial Outotec-GTK LabCell utilizada nos ensaios de concentração do material PT1..... 22
Figura 8 - Divisor rotativo de amostras Retsch PT 100 e alimentador vibratório Retsch DR 100..... 27
Figura 9 - Montagem experimental da lixiviação: reatores de fundo plano com coluna de condensação e agitador mecânico de haste, imersos no banho termostático a 80 °C, no interior da hotte..... 28
Figura 10 - Sistema de filtração a vácuo utilizado na separação sólido-líquido após a lixiviação. 29
Figura 11 - Teor de zinco em C1 em função da recuperação de zinco em C1 para os ensaios F9–F13 39
Figura 12 - Teor de zinco em C1 em função da recuperação de zinco em C1 para os ensaios F12 e F14–F16 41
Figura 13 - Teor de zinco em C1 em função da recuperação de zinco em C1 para os ensaios F12, F17, F18 e F20..... 43
Figura 14 - Teor de Zn no concentrado primário em função da recuperação de Zn no concentrado primário, para os ensaios F9 a F23 46

Figura 15 - Recuperação cumulativa de Zn em função do tempo de flutuação: pontos experimentais (azul), ajuste ao modelo Fast & Slow (vermelho) e ajuste ao modelo Fast & Slow com R∞ (verde). 49
Figura 16 - Diagrama de Mayer do ensaio cinético de flutuação: recuperação cumulativa de Zn, Cu, Pb e Fe em função do rendimento ponderal cumulativo. 50
Figura 17 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios exploratórios de lixiviação multietapa. 54
Figura 18 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios exploratórios de isolamento da primeira etapa do protocolo de duas etapas. 56
Figura 19 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios de etapa única. 58
Figura 20 - Efeito da concentração de H_2SO_4 na recuperação de Zn e Cu. A condição de referência LE1.26.3 é assinalada. 59
Figura 21 - Efeito da concentração de Fe(III) na recuperação de Zn e Cu. A condição de referência LE1.26.3 é assinalada. 60
Figura 22 - Efeito da dosagem de Ag na recuperação de Zn e Cu. LA13.3 incluído como ponto intermédio adicional. 62
Figura 23 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios de lixiviação aplicados ao concentrado homogeneizado. 64
Figura 24 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Zn na lixiviação, segundo Ridge Regression e Random Forest. 72
Figura 25 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Cu na lixiviação. A distribuição uniforme das importâncias RF e os coeficientes Ridge próximos de zero refletem a ausência de variável dominante numa resposta de amplitude 0,74 p.p. 73
Figura 26 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Zn na flutuação. Barras a cinzento tracejado assinalam os coletores A e B, cuja importância não é interpretável. 75
Figura 27 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Cu na flutuação. 77
Figura 28 - Importância relativa das variáveis operacionais para o teor de Zn no concentrado de flutuação. 77
Figura 29 - Importância relativa das variáveis operacionais para o teor de Cu no concentrado de flutuação. 78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Condições operacionais do concentrador Falcon e resultados de massa e teor dos ensaios de separação gravítica do PT1. 20
Tabela 2 - Recuperação metálica (%) no concentrado do concentrador Falcon para o PT1, nas frequências de rotor de 20 Hz e 40 Hz. 20
Tabela 3 - Condições de referência estabelecidas na fase exploratória e adotadas como ponto de partida da campanha principal. 23
Tabela 4 - Condições operatórias dos ensaios da campanha principal de flutuação (F9 a F23), organizados por grupo de variável investigada. 25
Tabela 5 - Protocolo do ensaio cinético de flutuação. 26
Tabela 6 - Configuração dos protocolos de lixiviação multietapa, de duas etapas e de etapa única: meios reacionais, reagentes principais, relação sólido-líquido e duração por etapa. 30
Tabela 7 - Desenho da campanha de otimização da lixiviação: variável investigada e gama testada. 31
Tabela 8 - Condições dos ensaios de lixiviação no concentrado de flutuação. 32
Tabela 9 - Condições dos ensaios de extração por solventes. 33
Tabela 10 - Variáveis de entrada e de resposta, ensaios utilizados e ressalvas do modelo preditivo da flutuação. 35
Tabela 11 - Variáveis de entrada e de resposta, ensaios utilizados e ressalvas do modelo preditivo da lixiviação. 36
Tabela 12 - Teor e recuperação de zinco no concentrado primário (C1) e recuperação de ferro em C1, em função da percentagem de sólidos (ensaios F9–F13) 38
Tabela 13 - Teor e recuperação de zinco no concentrado primário (C1) e recuperação de ferro em C1, em função da dosagem de coletor (ensaios F12 e F14–F16) 40
Tabela 14 - Teor e recuperação de zinco no concentrado primário (C1), em função do caudal de ar e da dosagem de espumante (ensaios F12, F17, F18 e F20) 42
Tabela 15 - Condições e resultados do grupo F21 a F23 (fração C1). 44
Tabela 16 - Teores e recuperações de Zn e Fe das frações sucessivas do ensaio cinético 47
Tabela 17 - Parâmetros dos modelos Fast & Slow e Fast & Slow com R∞ ajustados aos dados do ensaio cinético. 49

Tabela 18 - Massas e teores das oito amostras homogeneizadas (AH1 a AH8), determinados por FRX. 52
Tabela 19 - Condições e resultados dos ensaios de lixiviação multietapa (LB12.2, LB25.2, LC24.2)..... 54
Tabela 20 - Resultados dos ensaios LB12.3 e LB19.3 (isolamento da 1.ª etapa do protocolo LB). 55
Tabela 21 - Resultados dos ensaios LA5.3 e LA13.3..... 57
Tabela 22 - Efeito da concentração de H_2SO_4 na recuperação de Zn e Cu. LE1.26.3 como condição de referência. 58
Tabela 23 - Efeito da concentração de $Fe_2(SO_4)_3$ na recuperação de Zn e Cu. LE1.26.3 como condição de referência. 60
Tabela 24 - Efeito da dosagem de Ag na recuperação de Zn e Cu. 61
Tabela 25 - Condições e resultados dos ensaios de lixiviação no concentrado..... 63
Tabela 26 - Concentrações de Zn e Cu no licor de lixiviação (1.ª etapa) determinadas por AAS, para os ensaios com dados disponíveis. 66
Tabela 27 - Efeito do rácio A:O na extração de Cu e Zn. Acorga = 20% (v/v) em todos os ensaios. 67
Tabela 28 - Efeito da concentração de Acorga na extração de Cu e Zn. 68
Tabela 29 - Métricas de desempenho por LOO-CV, modelo de lixiviação. 72
Tabela 30 - Importância das variáveis para a recuperação de Zn (lixiviação). 73
Tabela 31 - Variação das condições operacionais na campanha de flutuação. 74
Tabela 32 - Métricas de desempenho por LOO-CV, modelo de flutuação: amplitude observada, erro absoluto médio (MAE) e coeficiente de determinação (R^2) para Ridge Regression e Random Forest, por variável-resposta 75

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abreviaturas gerais

AAS - Espectrometria de Absorção Atómica (*Atomic Absorption Spectrometry*)

DAM - Drenagem Ácida de Minas (*Acid Mine Drainage*)

CRM - Matérias-Primas Críticas (*Critical Raw Materials*)

DECG - Departamento de Engenharia Civil e Georrecursos

DRX - Difração de Raios X

FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FPI - Faixa Piritosa Ibérica

FRX - Fluorescência de Raios X

LOO-CV - Validação Cruzada *Leave-One-Out* (*Leave-One-Out Cross-Validation*)

MAE - Erro Absoluto Médio (*Mean Absolute Error*)

p.p. - Pontos percentuais

RF - *Random Forest*

SEM-EDS - Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias (*Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive Spectroscopy*)

SX - Extração por Solventes (*Solvent Extraction*)

VMS - Sulfuretos Maciços Vulcanogénicos (*Volcanogenic Massive Sulfides*)

Notação dos ensaios e materiais

AH1–AH8 - Subamostras do concentrado homogeneizado (divisor rotativo Retsch PT100)

C1, C2 - Primeira e segunda fração de concentrado de flutuação

F9–F23 - Ensaios da campanha principal de flutuação

FCinética - Ensaio cinético de flutuação

LA - Série de ensaios de lixiviação em etapa única (ajuste das condições de referência)

LB - Série de ensaios de lixiviação em duas etapas

LC - Série de ensaios de lixiviação em três etapas

LE - Série de ensaios de lixiviação da campanha de otimização

PT1 - Material em estudo: resíduo sulfuretado da mina de Neves-Corvo

SX-1 a SX-5 - Ensaios da campanha de extração por solventes.

Símbolos e parâmetros

A:O - Razão entre fase aquosa e fase orgânica na extração por solventes

β - Coeficiente de seletividade Cu/Zn na extração por solventes

R^2 - Coeficiente de determinação

S/L - Razão sólido-líquido

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e relevância

O cobre e o zinco estão entre os metais de base cuja procura mais tem crescido, sustentados pela sua utilização em redes elétricas, eletrónica e nos equipamentos associados à transição energética (Chibesa et al., 2025). Esta dependência estrutural confere ao seu fornecimento uma dimensão económica e estratégica, num contexto em que a garantia de acesso a matérias-primas se tornou uma prioridade para as principais economias mundiais (Kursunoglu, 2025).

A obtenção destes metais a partir de depósitos primários enfrenta, contudo, limitações crescentes. O teor médio dos depósitos conhecidos tem vindo a diminuir, obrigando à exploração de jazigos mais profundos ou de menor qualidade, com o consequente aumento do consumo energético, dos custos operacionais e dos volumes de resíduos gerados (Ri et al., 2024). A esta pressão económica soma-se o impacto ambiental da atividade: a remoção intensiva de material e a ocupação de grandes áreas alteram os ecossistemas locais e fragmentam habitats. Este contexto torna o modelo extrativo tradicional progressivamente mais oneroso e difícil de sustentar.

Neste enquadramento, a valorização de fontes secundárias, como os resíduos mineiros, constitui uma alternativa com interesse estratégico. Embora apresentem, em geral, teores metálicos inferiores aos dos minérios primários, estes materiais oferecem vantagens práticas relevantes: já foram extraídos, transportados e moídos, o que reduz substancialmente os custos energéticos de fragmentação, e o histórico de processamento da mina fornece um conhecimento prévio das suas características químicas e mineralógicas. Em alguns casos documentados, os teores residuais aproximam-se dos de jazigos primários atualmente explorados, o que, aliado ao declínio do teor médio dos minérios, torna o seu reprocessamento progressivamente atrativo (Ri et al., 2024). Um material tradicionalmente classificado como passivo ambiental passa, deste modo, a ser encarado como recurso, prolongando o ciclo de vida dos recursos minerais e contribuindo para uma economia circular no setor extrativo.

1.2. Apresentação do Projeto

A presente dissertação insere-se no projeto europeu ValorWaste - *Valorisation and Integration of Extractive Waste Towards the Sustainability of Raw Materials Industry*

(Ref.ª ERA-MIN3/0002/2023), cofinanciado pela rede ERA-MIN3 e, a nível nacional, pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT). A coordenação é assegurada pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). O projeto tem como objetivo a valorização de resíduos da indústria extrativa, procurando converter materiais habitualmente classificados como passivos ambientais em recursos com valor acrescentado.

A abordagem do ValorWaste parte da amostragem e caracterização detalhada das propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos resíduos mineiros, etapa que fundamenta o desenvolvimento das rotas de valorização subsequentes. Estas rotas visam a recuperação seletiva de metais e o aproveitamento do material remanescente como matéria-prima para materiais de construção, reduzindo a deposição em bacias de resíduos. Complementarmente, o projeto integra a avaliação da sustentabilidade das soluções propostas segundo critérios ambientais, sociais e de governação, bem como a definição de modelos de gestão de recursos secundários à escala europeia. É neste primeiro eixo, a caracterização dos resíduos e o desenvolvimento de uma rota de recuperação de metais, que o presente trabalho se enquadra.

1.3. Objetivos da Dissertação

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a viabilidade técnica da recuperação de cobre (Cu) e zinco (Zn) a partir dos resíduos de flutuação da mina de Neves-Corvo, através do desenvolvimento e validação de uma rota de processamento sequencial que integra operações de concentração física e de metalurgia extrativa. Pretende-se, deste modo, transformar um resíduo mineiro complexo numa fonte secundária de matérias-primas.

Para a concretização deste objetivo, definiram-se as seguintes metas específicas:

- Avaliar a concentração das fases sulfuretadas por flutuação, otimizando as condições operatórias com vista a maximizar o teor e a recuperação de Zn no concentrado e a reduzir a massa de ganga encaminhada para as etapas seguintes.
- Estabelecer um protocolo de lixiviação ácida oxidativa e otimizar as suas principais variáveis, nomeadamente a concentração de reagentes, de forma a maximizar a solubilização de Cu e Zn.
- Aplicar a extração por solventes ao licor de lixiviação, avaliando o efeito do tipo e concentração de extratante e da razão entre fases na separação seletiva do cobre.

- Desenvolver um modelo preditivo dos ensaios experimentais, com recurso a técnicas de aprendizagem automática, que permita relacionar as condições operatórias com o rendimento do processo e identificar e hierarquizar a influência relativa das variáveis operatórias sobre o desempenho de cada etapa.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. A Mina de Neves-Corvo e a Faixa Piritosa Ibérica

A mina de Neves-Corvo, explorada pela Somincor – Sociedade Mineira de Neves-Corvo, S.A., atualmente detida pelo grupo Boliden, localiza-se no Baixo Alentejo e insere-se na Faixa Piritosa Ibérica, uma das mais importantes províncias metalogénicas de sulfuretos a nível mundial, que se estende pelo sudoeste da Península Ibérica. Esta região caracteriza-se pela ocorrência de depósitos vulcanogénicos de sulfuretos maciços (VMS), cuja composição mineralógica é dominada pela pirite, com quantidades menores de esfalerite, galena e calcopirite, e teores acessórios de elementos como Cd, Ag, Co e terras raras (Fortes et al., 2021). Estes depósitos albergam algumas das maiores acumulações de sulfuretos polimetálicos do planeta, com destaque para os de cobre, zinco e chumbo.

Historicamente reconhecida como uma das principais produtoras mundiais de cobre de elevada qualidade, a mina tem vindo a diversificar a sua produção, reforçando a extração de zinco através de projetos de expansão como o *Zinc Expansion Project*. Esta escala de produção gera volumes expressivos de resíduos de flutuação. Devido à complexidade mineralógica dos sulfuretos maciços polimetálicos, a separação metalúrgica primária não é exaustiva, pelo que frações residuais de esfalerite e calcopirite, portadoras de zinco e cobre respetivamente, são encaminhadas juntamente com a pirite dominante para as bacias de resíduos. O material resultante é rico em pirite e contém ainda teores recuperáveis de Zn e Cu nas fases sulfuretadas não recuperadas, bem como outros elementos de interesse, como o Co e o Mn (Kalebic et al., 2022).



Figura 1 - Vista da mina de Neves-Corvo, operada pela Somincor (Boliden), no Baixo Alentejo. Fonte: Jornal Económico (2018).

Estes resíduos representam, por isso, uma potencial fonte secundária de matérias-primas. O interesse no seu aproveitamento tem crescido, sustentado tanto pela valorização económica dos metais contidos como pela mitigação do risco ambiental associado à drenagem ácida gerada pela oxidação dos sulfuretos residuais (Kursunoglu, 2025).

2.2. Resíduos Mineiros como Recurso Secundário

Os resíduos de processamento mineral correspondem à fração sólida residual que resta após a extração dos minerais de interesse económico. Na generalidade dos casos, são constituídos maioritariamente por óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio, com concentrações variáveis de metais não recuperados (Kursunoglu, 2025). No caso dos depósitos de sulfuretos maciços polimetálicos, como os da Faixa Piritosa Ibérica, a composição é dominada por sulfuretos, nomeadamente pirite, com quantidades residuais das fases portadoras dos metais de interesse não recuperados no processo primário. Representam um dos maiores fluxos de resíduos sólidos produzidos a nível mundial e exigem áreas extensas de deposição, com riscos de segurança associados, nomeadamente em caso de rotura de barragens (Kursunoglu, 2025).

Do ponto de vista ambiental, os resíduos sulfuretados constituem o caso mais problemático. A oxidação dos sulfuretos em contacto com o ar e a água origina drenagem ácida de minas (DAM, do inglês *Acid Mine Drainage*), caracterizada por pH reduzido e elevadas concentrações de metais pesados em solução, cuja mobilização para os recursos hídricos representa um risco documentado para os ecossistemas e para a saúde pública. Na Faixa Piritosa Ibérica, os lixiviados das explorações abandonadas transportam anualmente cargas significativas de metais para os sistemas hídricos recetores, ilustrando

a dimensão do passivo ambiental associado a esta tipologia de resíduos (Fortes et al., 2021).

Paralelamente, estes materiais encerram um potencial económico relevante enquanto fonte secundária de matérias-primas, como discutido na secção 1.1. É esta dualidade, passivo ambiental e recurso passível de valorização, que enquadra concetualmente o presente trabalho.

2.3. Minerais Críticos e Estratégicos

Na União Europeia, as matérias-primas críticas (CRM, *Critical Raw Materials*) são definidas pela Comissão Europeia com base em dois critérios quantitativos: a importância económica, que traduz o peso da matéria-prima nas cadeias de valor industriais europeias, e o risco de abastecimento, que reflete a concentração geográfica da produção mundial, a governança dos países produtores, a dependência de importações e as possibilidades de substituição e reciclagem. São consideradas críticas as matérias-primas que ultrapassam os limiares definidos para ambos os critérios. A lista é revista periodicamente e foi consagrada no Regulamento (UE) 2024/1252 (*Critical Raw Materials Act*), que distingue ainda um subconjunto de matérias-primas estratégicas, essenciais para as tecnologias da transição energética, digital e da defesa (Comissão Europeia, 2023; Regulamento (UE) 2024/1252).

A concentração geográfica da produção primária constitui o principal fator de risco das cadeias de abastecimento. Para um conjunto de matérias-primas críticas consideradas prioritárias, os três maiores produtores asseguram entre 73% e 98% da produção mundial, sendo a China o principal produtor de doze delas (Kursunoglu, 2025). Esta vulnerabilidade levou as principais economias a estabelecerem as suas próprias listas. Na União Europeia, o Regulamento (UE) 2024/1252 identifica 34 matérias-primas críticas, das quais 17 são também classificadas como matérias-primas estratégicas, pela sua importância para as tecnologias da transição energética, digital e da defesa. O cobre integra ambas as listas (Regulamento (UE) 2024/1252).

Neste enquadramento, os resíduos mineiros ganham relevância estratégica como fonte secundária. No caso dos resíduos de sulfuretos maciços da Faixa Piritosa Ibérica, a relevância é dupla: para além do cobre, matéria-prima crítica e estratégica, estes materiais contêm teores residuais de outros elementos de interesse, como o cobalto, também classificado como crítico, que não são recuperados no processamento primário (Fortes et

al., 2021). No material estudado, a análise por SEM-EDS confirmou ainda a presença de antimónio (secção 3.2.4), igualmente incluído na lista europeia de matérias-primas críticas. A flutuação e as técnicas hidrometalúrgicas, como a lixiviação, a extração por solventes e a permuta iónica, figuram entre os métodos mais utilizados no aproveitamento destes recursos (Kursunoglu, 2025).

2.4. Métodos de Caracterização de Resíduos Mineiros

A caracterização dos resíduos mineiros constitui uma etapa determinante na avaliação do seu potencial de reprocessamento, uma vez que as suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas condicionam diretamente a seleção das tecnologias de separação e de concentração adequadas. A abordagem consolidada na literatura (Dadzie et al., 2025) assenta na combinação de várias técnicas para uma caracterização exaustiva: a determinação da composição química global por fluorescência de raios X (FRX) e por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP), a análise mineralógica por difração de raios X (DRX) e a caracterização microestrutural por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Esta combinação é indispensável, dado que cada técnica responde a um objetivo de caracterização distinto (composição elementar, fases minerais presentes e associações e morfologia das partículas), e só o conjunto permite descrever o material de forma completa (Dadzie et al., 2025). A avaliação do grau de libertação a diferentes granulometrias é igualmente determinante na definição de estratégias de pré-concentração de minérios de baixo teor (Sousa et al., 2020).

Para além da identificação das fases minerais e da composição elementar, a caracterização do grau de libertação mineral revela-se crítica na previsão do comportamento do material nas etapas de separação. Sistemas de análise mineralógica automatizada, como o QEMSCAN, permitem quantificar as associações entre os minerais portadores dos metais de interesse e a ganga, informação que a análise química global não fornece. Em resíduos de flutuação de cobre, este tipo de análise demonstrou que a calcopirite se encontra frequentemente apenas parcialmente libertada e aprisionada em óxidos de ferro e silicatos, o que condiciona diretamente a viabilidade técnica da sua recuperação (Dadzie et al., 2025).

2.5. Processos Físicos

2.5.1. Flutuação

A flutuação por espumas é um processo de separação físico-química baseado nas diferenças de hidrofobicidade superficial entre partículas minerais. Mediante a adição de reagentes específicos, designados coletores, as fases de interesse tornam-se seletivamente hidrofóbicas, aderindo às bolhas de ar geradas na polpa e ascendendo na espuma, onde são recolhidas. Esta seletividade torna a flutuação particularmente adequada à concentração de fases sulfuretadas a partir de resíduos, permitindo separar os minerais portadores dos metais de interesse da ganga e produzir um concentrado que serve de alimentação às etapas metalúrgicas subsequentes (Marcin et al., 2025). Em resíduos polimetálicos, o zinco é recuperado a partir da esfalerite (ZnS), o chumbo da galena (PbS) e o cobre da calcopirite ($CuFeS_2$), sendo possível obter concentrados enriquecidos nestes metais mesmo a partir de materiais de baixo teor (Marcin et al., 2025).

O principal desafio na flutuação de resíduos sulfuretados reside na separação seletiva das fases de interesse relativamente à pirite, habitualmente o sulfureto dominante. A depressão da pirite é conseguida em meio alcalino, tipicamente por adição de cal, que promove a formação, na superfície do mineral, de camadas de hidróxidos de ferro que o tornam hidrofílico (passivação superficial), inibindo a adsorção do coletor e reduzindo a sua flutuabilidade (Chibesa et al., 2025). Nestas condições, os coletores atuam preferencialmente sobre a esfalerite e a calcopirite, permitindo a sua recolha seletiva enquanto a pirite é encaminhada para o rejeitado. O controlo do pH constitui, por isso, a variável determinante do compromisso entre a recuperação dos metais de interesse e a rejeição do ferro. Em minérios sulfuretados complexos da Faixa Piritosa Ibérica, como o de Aljustrel, o desempenho da flutuação diferencial depende do grau de libertação mineral e da seleção dos reagentes, o que reforça a importância de uma caracterização prévia do material (Sousa et al., 2017).

A granulometria do material condiciona igualmente o desempenho do processo. Partículas demasiado grosseiras apresentam baixas taxas de recuperação, por insuficiente adesão dos reagentes e reduzida probabilidade de colisão com as bolhas, enquanto as partículas ultrafinas favorecem a formação de espumas estáveis e aderem às bolhas independentemente da sua composição mineral, comprometendo a seletividade da separação (Cotrina-Teatino et al., 2025). Este constrangimento é particularmente

relevante no caso de resíduos de flutuação, caracterizados por granulometrias muito finas, e justifica a adoção de procedimentos de desenlameamento prévios à flutuação, destinados a remover a fração mais fina que penaliza a seletividade do processo.

2.6. Processos Hidrometalúrgicos

2.6.1. Lixiviação

A lixiviação ácida constitui a via mais estabelecida na hidrometalurgia de resíduos, sustentada pela sua eficiência na dissolução de metais base e pela acessibilidade económica do ácido sulfúrico enquanto agente lixiviante (Maltrana & Morales, 2023). A eficácia do processo não depende apenas do reagente utilizado: a granulometria do material, a razão sólido-líquido, a temperatura e o potencial redox do sistema são variáveis determinantes, cujo ajuste condiciona tanto o rendimento de extração como a seletividade metálica (Maltrana & Morales, 2023).

A seleção do agente lixiviante é orientada pelo compromisso entre eficiência de extração, seletividade e custo. O ácido sulfúrico reúne estas condições no tratamento de resíduos, tendo-se demonstrado, na comparação com um vasto conjunto de agentes inorgânicos e orgânicos, capaz de extrair cerca de 91% do zinco de um resíduo de flutuação com elevada seletividade face ao chumbo, que permanece na fase sólida (Hussaini et al., 2021). Esta capacidade de solubilizar seletivamente os metais de interesse, deixando parte das impurezas no resíduo, simplifica as etapas de purificação subsequentes. A procura de agentes lixiviantes alternativos, mais seletivos e com menor impacto ambiental, constitui uma linha de investigação ativa na hidrometalurgia, como ilustrado em estudos sobre a dissolução de metais com reagentes alternativos aos convencionais (Sousa et al., 2018; Sousa et al., 2022).

No caso dos sulfuretos, a simples acidificação não é suficiente para promover a dissolução, sendo necessária a presença de um agente oxidante que decomponha a estrutura do mineral. Diferentes oxidantes têm sido estudados neste contexto, entre os quais o oxigénio, o peróxido de hidrogénio e os iões férricos (Karppinen et al., 2024). O ião férrico (Fe^{3+}) desempenha esse papel na lixiviação da esfalerite em meio sulfúrico, oxidando o sulfureto e libertando o zinco para a solução, enquanto contribui para a remoção da camada de enxofre elementar que se forma à superfície do mineral durante a reação e que, ao atuar como barreira à difusão dos reagentes (passivação), limita a extensão da dissolução (Zhang et al., 2024). A distinta reatividade dos vários sulfuretos

face a estes oxidantes condiciona a seletividade global do processo, na medida em que minerais como a pirite e a calcopirite apresentam maior resistência à dissolução do que a esfalerite (Karppinen et al., 2024).

2.6.2. Extração por solventes

A extração por solventes (SX) constitui a etapa de purificação e concentração que se segue à lixiviação, atuando sobre o licor de lixiviação com o objetivo de isolar seletivamente os metais de interesse a partir de uma matriz aquosa complexa. O processo assenta na transferência reversível de iões metálicos da fase aquosa para uma fase orgânica imiscível, constituída por um extratante diluído num solvente apolar. A reversibilidade da reação permite, numa etapa posterior de re-extração, recuperar o metal numa solução aquosa concentrada e purificada, adequada à electrodeposição ou a outras operações de acabamento (Tanaydın & Demirkıran, 2020).

A seleção do extratante é a decisão determinante do processo, por condicionar tanto a eficiência como a seletividade da extração. Na recuperação de cobre a partir de licores sulfatados, os extratantes de tipo oxima são os mais utilizados, atuando por um mecanismo de troca catiónica em que o cobre é complexado pela molécula orgânica com libertação de protões para a fase aquosa (Nozari & Azizi, 2020). Entre estes, distinguem-se as cetoximas, as aldoximas e as suas formulações modificadas, comercializadas sob designações como Acorga e LIX (Mahmoudi et al., 2020). A dependência do mecanismo em relação à concentração de protões leva a que o pH da fase aquosa seja a variável de controlo central: a extração de cobre é favorecida a valores de pH baixos, o que permite separá-lo seletivamente de impurezas como o ferro (Nozari & Azizi, 2020).

A eficiência da extração é ainda governada pela concentração de extratante, pela razão entre as fases aquosa e orgânica e pelo tempo de contacto. Utilizando Acorga M5640 em querosene, demonstrou-se ser possível extrair cerca de 92% do cobre de um licor sulfatado em condições moderadas de pH 2,5 e razão aquosa/orgânica 1:1, verificando-se que o aumento destes parâmetros para além do ótimo não se traduz em ganhos adicionais de extração (Nozari & Azizi, 2020). Esta existência de condições ótimas, a partir das quais o desempenho estabiliza, é característica dos sistemas de extração por solventes e orienta o planeamento experimental na definição das condições operatórias (Tanaydın & Demirkıran, 2020).

2.7. Modelação Preditiva de Processos

A aplicação de modelos de aprendizagem automática à previsão de rendimentos metalúrgicos em função das condições operatórias constitui uma das fronteiras mais ativas da hidrometalurgia. Estes modelos permitem relacionar as variáveis de processo com os resultados de extração sem exigir a formulação prévia de um modelo mecanístico, revelando-se úteis na identificação dos fatores mais influentes e na orientação do planeamento experimental. Em contextos de recuperação de metais a partir de recursos secundários, foi demonstrada a capacidade destes sistemas para prever a eficiência de lixiviação com exatidão apreciável e para hierarquizar a importância relativa das variáveis, identificando, por exemplo, a concentração de sílica como o fator determinante na lixiviação de terras raras a partir de resíduos (Nguyen et al., 2025).

A seleção do algoritmo é condicionada pela natureza e dimensão do conjunto de dados. Os métodos de conjunto (*ensemble*) baseados em árvores de decisão, como o *Random Forest* e as suas variantes, têm demonstrado elevada capacidade preditiva na modelação de propriedades de resíduos mineiros, sem assumir relações lineares entre as variáveis, e permitem quantificar a contribuição de cada fator para o resultado (Feng et al., 2025). Em conjuntos de dados de menor dimensão, característicos da fase laboratorial de desenvolvimento de processos, os modelos de regressão linear regularizada oferecem, em contrapartida, maior estabilidade e interpretabilidade, sendo menos suscetíveis a sobreajustamento. A escolha entre estas abordagens reflete o compromisso entre a flexibilidade do modelo e a robustez face à escassez de dados.

O valor destes modelos não se esgota na previsão pontual dos resultados. A análise das superfícies de resposta geradas permite identificar zonas operatórias de interesse sem recorrer a ensaios adicionais, e ferramentas de explicabilidade, como os valores de Shapley (SHAP, *SHapley Additive exPlanations*), asseguram que a contribuição de cada variável permaneça transparente e interpretável (Nguyen et al., 2025). À medida que o volume de dados experimentais aumenta, a fiabilidade das previsões tende a melhorar, o que torna esta abordagem tanto um instrumento de apoio à decisão imediata como um investimento metodológico para fases posteriores do trabalho (Feng et al., 2025).

2.8. Tendências e Desafios Futuros

O setor mineiro atravessa um período de transformação impulsionado pela convergência entre a digitalização e as exigências de sustentabilidade, frequentemente

enquadrado no conceito de quarta revolução industrial aplicada à indústria extrativa (Nwaila et al., 2022). Neste contexto, a valorização de recursos secundários, como os resíduos de extração, deixa de ser encarada como uma atividade marginal e passa a integrar-se numa lógica de economia circular, em que parte das matérias-primas é obtida por reprocessamento e reciclagem, reduzindo a dependência da extração primária (Blengini et al., 2019). Esta mudança de perspetiva estende-se à própria conceção das instalações de resíduos: o seu planeamento passa a considerar, desde a origem, a recuperação futura de metais e a reutilização dos materiais, e não apenas a sua deposição segura (Edraki et al., 2014).

Esta transição coloca desafios que ultrapassam a dimensão técnica. Do ponto de vista tecnológico, os resíduos de flutuação apresentam granulometrias muito finas, fases portadoras dos metais de interesse parcialmente libertadas e teores reduzidos, o que obriga ao desenvolvimento de processos adaptados a estas características e não simplesmente transpostos do tratamento de minérios primários (Falagán et al., 2017; Dadzie et al., 2025). A crescente incorporação de análise de dados e de modelos preditivos no desenvolvimento e otimização de processos exige, por sua vez, profissionais com competências híbridas, capazes de operar na intersecção entre o processamento mineral e a ciência de dados (Nwaila et al., 2022). Por fim, a procura crescente de metais para a transição energética aumenta a pressão sobre territórios já afetados pela atividade mineira, o que torna a redução do consumo de água, energia e reagentes, bem como a aceitação social das operações, condições indispensáveis à viabilidade de qualquer nova rota de valorização (Lèbre et al., 2020).

2.9. Síntese e Identificação de Lacuna

A revisão da literatura evidencia que o reprocessamento de resíduos mineiros tem registado avanços significativos na última década, sustentados pelo declínio do teor dos jazigos primários e pela procura crescente de metais críticos e estratégicos (Falagán et al., 2017; Blengini et al., 2019; Kursunoglu, 2025). Os progressos verificam-se em várias frentes: nas técnicas de caracterização, que permitem hoje avaliar não só a composição, mas também o grau de libertação mineral (Dadzie et al., 2025); nos processos de flutuação e lixiviação, cuja eficiência e seletividade têm sido sistematicamente otimizadas (Maltrana e Morales, 2023; Cotrina-Teatino et al., 2025); e, mais recentemente, na aplicação de modelos preditivos ao desenvolvimento de processos (Feng et al., 2025; Nguyen et al., 2025).

Um aspeto constante na literatura é o reconhecimento de que nenhuma técnica isolada é suficiente para responder à heterogeneidade e à complexidade dos resíduos sulfuretados. A combinação sequencial de operações de concentração física e de metalurgia extrativa, apoiada numa caracterização exaustiva do material, tem sido apontada como uma via promissora para maximizar a recuperação metálica (Falagán et al., 2017; Kursunoglu, 2025). A viabilidade económica destas rotas não depende, contudo, apenas do desempenho técnico. É igualmente condicionada por fatores externos, como o preço dos metais, os custos de energia e de reagentes e o enquadramento regulamentar (Blengini et al., 2019; Lèbre et al., 2020). Acresce que a maioria dos estudos aborda estas operações de forma isolada ou, quando as integra, fá-lo em contextos mineralógicos distintos do presente caso de estudo.

No caso específico da Faixa Piritosa Ibérica, a investigação tem privilegiado a caracterização do risco ambiental associado à drenagem ácida de minas e à mobilidade de contaminantes (Nieto et al., 2007; Fortes et al., 2021), com menor enfoque no desenvolvimento de rotas completas de valorização metálica. A recuperação simultânea de cobre e zinco a partir dos resíduos de flutuação de Neves-Corvo, através de uma rota sequencial que integre flutuação, lixiviação e extração por solventes, não se encontra documentada na literatura consultada. É para colmatar esta lacuna que a presente dissertação pretende contribuir. Adicionalmente, desenvolveu-se um modelo preditivo a partir dos dados experimentais obtidos, com o objetivo de identificar as variáveis operatórias com maior influência em cada etapa e de apoiar o planeamento de ensaios futuros, reduzindo a dependência de uma otimização exclusivamente por tentativa e erro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material em Estudo

O material estudado consiste num resíduo sulfuretado proveniente do circuito de flutuação da unidade de processamento da mina de Neves-Corvo, no Baixo Alentejo, disponibilizado no âmbito do projeto ValorWaste. Designado internamente por PT1, corresponde ao rejeitado do circuito primário de flutuação, obtido após a extração do concentrado de calcopirite. Em consequência da seletividade desse circuito, que retém preferencialmente o cobre, o resíduo é dominado pela pirite e retém teores residuais de esfalerite, galena e calcopirite não recuperados no processo industrial.

O material foi recebido em estado fresco e húmido, tendo sido submetido a uma preparação prévia antes de qualquer ensaio. A secagem foi realizada em estufa a 200 °C durante 8 horas, seguida de arrefecimento durante 4 horas. A desagregação decorreu em moinho de bolas a 60 rpm durante 32 minutos, com inversão do sentido de rotação a cada 4 minutos, utilizando 3,14 kg de bolas de aço para 8 kg de material e o tambor inclinado a 45°. A totalidade do material foi posteriormente passada num peneiro de 1,18 mm, para confirmar a desagregação completa.

Após a preparação, o material foi homogeneizado e dividido em alíquotas de aproximadamente 1 kg com recurso a um divisor de Jones. Para as análises granulométricas e químicas, duas dessas alíquotas foram subdivididas em dezasseis sub-amostras de 120 g, utilizando um separador rotativo automático. Este procedimento assegurou a representatividade e a homogeneidade das amostras utilizadas nas etapas subsequentes de caracterização e ensaio.

3.2. Caracterização do Material

A preparação e a caracterização física, química e mineralógica do material PT1 descritas nas secções 3.1 e 3.2 foram realizadas no âmbito da Tarefa 1.1 do projeto ValorWaste, antes do início desta dissertação, por diferentes parceiros do projeto, encontrando-se compiladas no Deliverable D1.2. Os resultados são aqui apresentados como ponto de partida para o planeamento e a interpretação dos ensaios desenvolvidos neste trabalho. Os ensaios de flutuação, lixiviação e extração por solventes, bem como as respetivas análises químicas, foram realizados pelo autor.

3.2.1. Caracterização Física

A distribuição granulométrica foi determinada por difração laser, num equipamento Malvern Mastersizer 2000 com unidade de dispersão Hydro G, utilizando água como meio dispersante. A análise foi realizada em quatro réplicas (A, B, C e D) de sub-amostras do material, cujas curvas se apresentam na Figura 2, correspondendo os valores característicos indicados à média das quatro determinações. Os resultados médios revelaram um material de granulometria muito fina, com D_{10} de 2,99 µm, D_{50} de 19,11 µm e D_{90} de 141,00 µm. Esta finura extrema é característica dos resíduos de flutuação de sulfuretos maciços e constitui um dos principais condicionantes tecnológicos do processo de valorização, ao limitar a seletividade das operações de concentração.

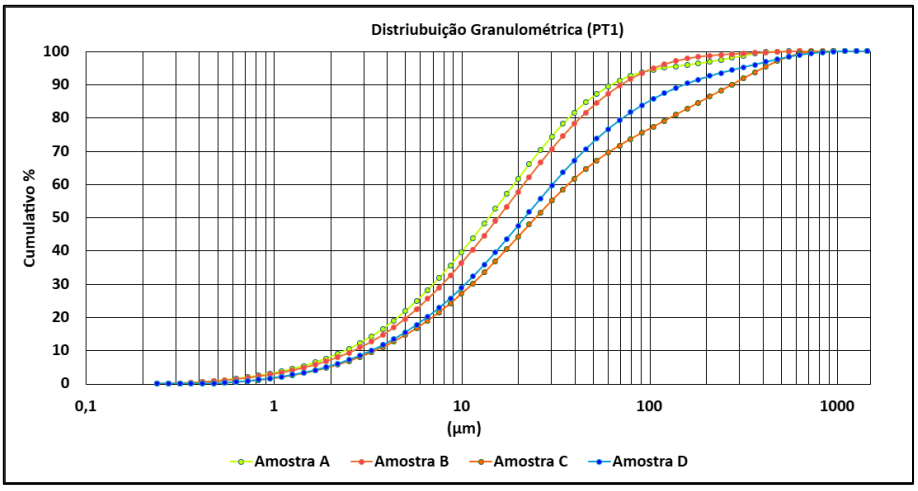


Figura 2 - Curvas de distribuição granulométrica do material PT1 obtidas por difração laser em quatro réplicas (A a D).

A caracterização granulométrica por Cyclosizer confirmou esta tendência, mostrando que cerca de 72% do material se encontra na fração inferior a 7,83 µm. A análise química das frações individuais revelou que os teores de Zn, Pb e Cu diminuem com a redução da dimensão das partículas, sendo mais elevados nas frações grosseiras, enquanto o Fe não evidencia variação significativa entre frações.

3.2.2. Caracterização Química

A composição química global do material PT1 foi determinada no âmbito do projeto ValorWaste por fluorescência de raios X (FRX), tendo os teores dos metais de interesse (Zn, Pb e Cu) sido confirmados por espectrometria de absorção atómica (AAS), após digestão ácida total das amostras. Os detalhes dos procedimentos analíticos encontram-se descritos no Deliverable D1.2 do projeto. Os elementos maioritários são o ferro e o enxofre, coerentes com o predomínio da pirite, seguidos de silício, alumínio,

cálcio e magnésio. Entre os metais de interesse económico, destacam-se o zinco, o chumbo e o cobre, com presença menor de arsénio. Os teores obtidos pelas duas técnicas analíticas apresentam boa concordância, o que confere fiabilidade à caracterização química de referência do material.

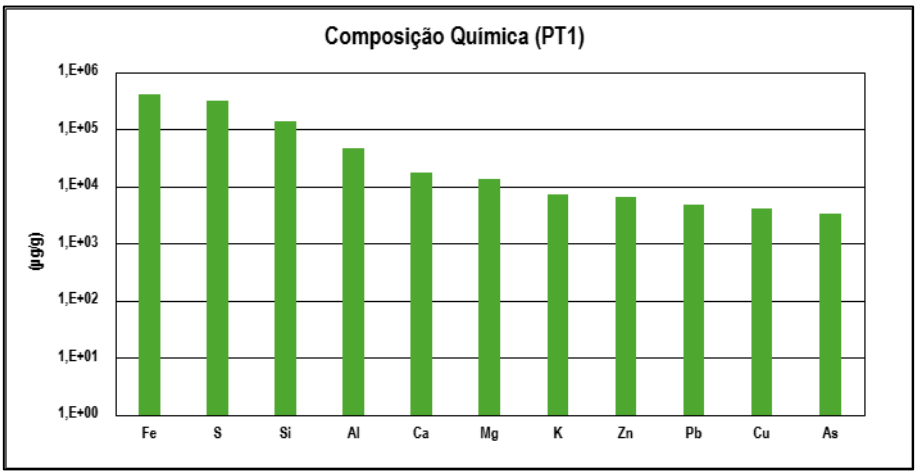


Figura 3 - Composição química do material PT1 (teores dos principais elementos e dos metais de interesse), determinada por FRX. Fonte: Deliverable D1.2 ValorWaste.

3.2.3. Caracterização Mineralógica

A composição mineralógica foi determinada por difração de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld, análise realizada pela Secil no âmbito do projeto ValorWaste (Deliverable D1.2). A pirite é a fase largamente dominante, representando cerca de 60% do material, seguida de quartzo, calcite e filossilicatos como a clorite e a caulinite. Os minerais portadores dos metais de interesse, nomeadamente a esfalerite e a calcopirite, ocorrem em quantidades reduzidas. Este predomínio da pirite reflete a seletividade do circuito industrial da mina, que retém preferencialmente a calcopirite no concentrado e encaminha os restantes sulfuretos para o rejeitado, e estabelece o principal desafio do trabalho: a separação das fases de interesse relativamente a uma matriz maioritariamente piritosa.

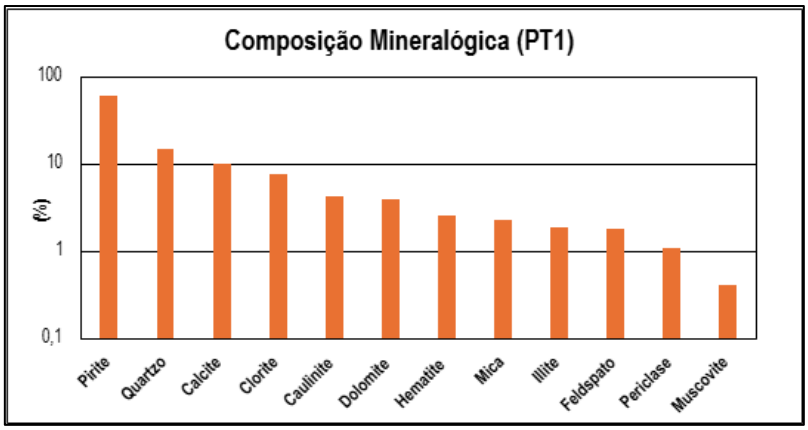


Figura 4 - Composição mineralógica do material PT1 obtida por DRX com refinamento de Rietveld. Fonte: Deliverable D1.2 ValorWaste, análise realizada pela Secil.

3.2.4. Caracterização Microestrutural - SEM-EDS

A análise por microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de dispersão de energias (SEM-EDS), realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) no âmbito do projeto ValorWaste (Deliverable D1.2), confirmou a presença de sulfuretos contendo Cu, Fe, Zn, Pb, Sb e As, e revelou partículas de chumbo dispersas em pequena quantidade e teores reduzidos de cobre, em consonância com os valores obtidos por FRX e AAS. A morfologia observada é consistente com o material ultrafino já caracterizado, com tendência para a formação de aglomerados.

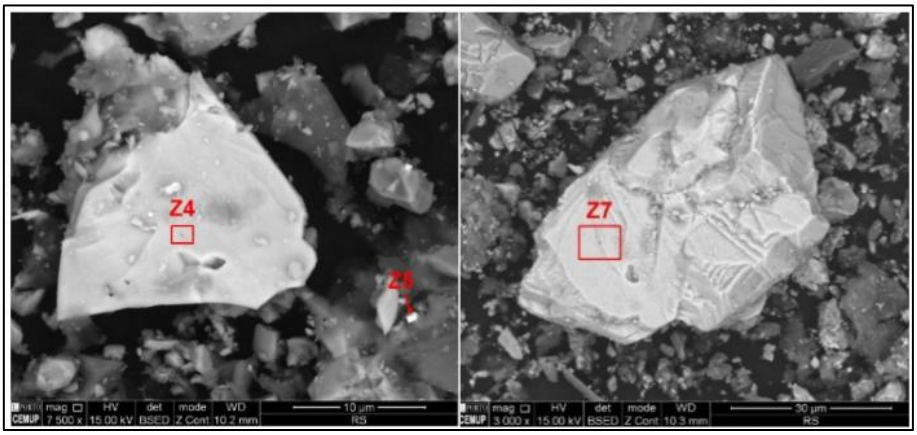


Figura 5 - Micrografias SEM (BSED) do material PT1, evidenciando as principais fases portadoras dos metais de interesse: um sulfureto de cobre (Z4, à esquerda) e a esfalerite (Z7, à direita); observa-se ainda uma partícula de galena (Z5). Fonte: Deliverable D1.2 ValorWaste, análise realizada no CEMUP.

3.3. Separação Gravítica

Antes da adoção da flutuação como processo principal de concentração, foi avaliada a viabilidade da separação gravítica como via alternativa para o material PT1. Esta técnica explora as diferenças de densidade entre as partículas minerais de interesse e a ganga, e foi testada num concentrador centrífugo Falcon, equipamento que gera forças

centrífugas elevadas para intensificar a separação. Estes ensaios não integram o trabalho experimental desta dissertação: foram realizados no âmbito do projeto ValorWaste, em trabalho anterior ao início da presente dissertação, e são aqui apresentados por fundamentarem a escolha da flutuação como processo de concentração.



Figura 6 - Concentrador centrífugo Falcon utilizado nos ensaios de separação gravítica.

Processaram-se 2 kg de material em polpa com 25% de sólidos, a uma taxa de fluidização de 7 L/min e 1,5 bar, durante 15 minutos, tendo-se realizado dois ensaios a frequências de rotor distintas, 20 Hz e 40 Hz. A composição química dos concentrados obtidos foi determinada por FRX.

Tabela 1 - Condições operacionais do concentrador Falcon e resultados de massa e teor dos ensaios de separação gravítica do PT1.

Frequência (Hz)	Massa (g)	Teor (%)			
		Fe	Zn	Pb	Cu
Alimentação	2000	34,19	1,35	0,64	0,35
Concentrado 20 Hz	18,95	35,46	1,30	0,41	0,39
Concentrado 40 Hz	43,12	35,19	1,40	0,33	0,48

Tabela 2 - Recuperação metálica (%) no concentrado do concentrador Falcon para o PT1, nas frequências de rotor de 20 Hz e 40 Hz.

Frequência (Hz)	Metal (%)			
	Fe	Zn	Pb	Cu
Concentrado 20 Hz	0,97	1,11	0,59	1,06

Concentrado 40 Hz	2,30	2,80	1,24	2,99

Os resultados demonstraram que, embora o aumento da frequência de rotor de 20 para 40 Hz produzisse uma recuperação metálica duas a três vezes superior, os valores absolutos permaneceram muito baixos, não excedendo 3% para nenhum dos metais de interesse. A ausência de enriquecimento significativo é atribuída à granulometria ultrafina do material e à reduzida diferença de densidade entre os sulfuretos presentes, fatores que limitam estruturalmente a eficácia da separação gravítica. Por esta razão, a via gravítica foi afastada, tendo o trabalho experimental sido direcionado para a flutuação por espumas como processo principal de concentração.

3.4. Ensaios de Flutuação

3.4.1. Equipamento e Reagentes

Os ensaios de flutuação foram realizados numa célula de flutuação laboratorial Outotec-GTK LabCell, equipada com célula de 2 L, rotor do tipo OK com 45 mm de diâmetro e estator compatível, e sistema automático de raspagem de espuma. A velocidade de agitação foi fixada em 1300 rpm, de acordo com os parâmetros recomendados pelo fabricante para este volume de célula. O caudal de ar foi controlado por rotâmetro, tendo sido utilizado a 2 L/min nos ensaios iniciais e aumentado para 5 L/min em ensaios selecionados. O pH da polpa foi monitorizado por elétrodo introduzido na célula durante o ensaio.



Figura 7 - Célula de flutuação laboratorial Outotec-GTK LabCell utilizada nos ensaios de concentração do material PT1.

O sistema de coletores adotado consistiu no Aerophine 3418A, um ditiofosfinato (Coletor A), em combinação com o Aerofloat 208, um ditiofosfato (Coletor B). Na fase exploratória foram ainda testados o Aerofloat 407 e o Aerofloat 412 como coletores secundários alternativos, os quais, por apresentarem desempenho inferior, não foram utilizados na campanha principal. Como espumante recorreu-se ao Aerofroth 65, e a regulação do pH foi assegurada por adição de cal (CaO) em suspensão aquosa, com o objetivo de elevar o pH natural da polpa até ao valor alvo de cada ensaio e promover a depressão da pirite.

Dada a reduzida quantidade de reagentes envolvida à escala laboratorial, os reagentes líquidos foram doseados por gotas, com recurso a pipetas.

3.4.2. Fase Exploratória (trabalho anterior do projeto)

A campanha de flutuação desenvolvida nesta dissertação partiu de uma fase exploratória conduzida por investigadores do projeto ValorWaste sobre o mesmo material PT1, organizada em dois momentos sucessivos. Os respetivos resultados são apresentados de forma sumária, com o objetivo de contextualizar o ponto de partida da campanha principal, não constituindo objeto de análise deste trabalho.

O primeiro momento teve como propósito avaliar a viabilidade do processo e identificar as condições de pH mais favoráveis. Estabeleceu-se que a flutuação por espumas é tecnicamente viável para o PT1, apesar da sua granulometria ultrafina, desde que precedida de um procedimento de desenlameamento destinado a remover a fração mais fina que penaliza a seletividade. Verificou-se ainda que o pH é a variável de maior impacto na seletividade entre o ferro e o zinco, com valores iguais ou superiores a 10 a favorecerem a depressão da pirite, e o pH 12 a revelar-se a condição mais favorável à recuperação seletiva do zinco.

O segundo momento, que precedeu diretamente o presente trabalho, centrou-se na seleção do sistema de coletores e na otimização da percentagem de sólidos. Entre as combinações testadas, o par Aerophine 3418A e Aerofloat 208 revelou desempenho metalúrgico superior ao dos coletores secundários alternativos, tendo sido adotado como sistema de referência. O aumento da percentagem de sólidos até cerca de 43% demonstrou melhorar o teor de zinco no concentrado, estabelecendo-se igualmente como condição de partida.

Estas duas fases fixaram o conjunto de condições de referência a partir do qual se estruturou a campanha principal, sintetizadas na Tabela 3. Subsistiam, contudo, aspetos por esclarecer: o efeito do caudal de ar e da dosagem de espumante não fora sistematicamente investigado, a influência da dosagem individual de cada coletor permanecia por quantificar, e não existia um estudo cinético nas condições otimizadas que permitisse caracterizar a dinâmica da flutuação e sustentar a sua modelação. Foi a partir destas lacunas que se definiu a campanha experimental descrita na secção seguinte.

Tabela 3 - Condições de referência estabelecidas na fase exploratória e adotadas como ponto de partida da campanha principal.

Parâmetro	Condição de referência
pH da polpa	12
Sistema de coletores	Aerophine 3418A (A) + Aerofloat 208 (B)
Percentagem de sólidos	43 %
Preparação prévia	Desenlameamento
Espumante	Aerofroth 65
Regulador de pH	Cal (CaO)

3.4.3. Procedimento Experimental

Cada ensaio de flutuação foi precedido de uma operação de desenlameamento, destinada a remover a fração ultrafina que compromete a seletividade do processo. Para o efeito, pesaram-se 600 g de material, que foram colocados num balde com 4 L de água e agitados. Após um período de repouso de 15 minutos, a água sobrenadante, contendo as partículas finas em suspensão, foi removida até se atingir a percentagem de sólidos pretendida para o ensaio.

O material desenlameado foi transferido para a célula de flutuação, onde se procedeu ao ajuste do pH. Após a leitura do pH natural da polpa, adicionou-se cal de forma progressiva, alternando adição, agitação e leitura, até se atingir o valor alvo de pH 12. Estabilizado o pH, iniciou-se a adição dos reagentes. No procedimento inicialmente adotado, os coletores foram adicionados em primeiro lugar, seguindo-se um período de condicionamento de 3 minutos sob agitação, após o qual se adicionou o espumante e se ligou simultaneamente o arejamento. Este procedimento foi posteriormente modificado num dos grupos de ensaios, com a adição simultânea de coletores e espumante, conforme descrito na secção seguinte.

A recolha do concentrado foi feita por raspagem automática da espuma, em intervalos regulares de seis segundos, com início logo que o colchão de espuma atingia o nível de recolha. O concentrado foi obtido em duas frações sucessivas. A primeira fração (C1) foi recolhida ao longo de sete minutos. Findo esse período, procedeu-se a um reforço de reagentes, quando aplicável ao ensaio, seguido de novo condicionamento de 3 minutos sob agitação, após o qual se recolheu a segunda fração (C2) durante oito minutos, perfazendo um tempo total de recolha de quinze minutos.

Concluída a flutuação, as frações de concentrado (C1 e C2) e o estéril foram recolhidos em tabuleiros e secos em estufa. Após a secagem, cada produto foi acondicionado em sacos devidamente identificados com a designação da fração (C1, C2 ou estéril), a data e o número do ensaio. A composição química de cada produto foi posteriormente determinada por fluorescência de raios X (FRX).

3.4.4. Campanha Experimental

A campanha experimental principal teve um objetivo duplo: otimizar as condições operatórias da flutuação e produzir concentrado em quantidade e teor suficientes para alimentar os ensaios de lixiviação subsequentes. Para este segundo propósito, definiu-se

como critério mínimo de aceitação um teor de zinco no concentrado primário igual ou superior a 2%, abaixo do qual o concentrado seria considerado inadequado como alimentação à etapa hidrometalúrgica.

A campanha compreendeu quinze ensaios (F9 a F23), organizados em quatro grupos de acordo com a variável operatória investigada. As condições comuns a todos os ensaios, herdadas da fase exploratória, foram o pH 12, o sistema de coletores Aerophine 3418A e Aerofloat 208, a percentagem de sólidos de referência e o desenlameamento prévio, fazendo-se variar em cada grupo o parâmetro em estudo enquanto os restantes se mantinham nos valores de referência.

O primeiro grupo (F9 a F13) investigou o efeito da percentagem de sólidos em polpa, na gama de 43% a 47%. O segundo grupo (F14 a F16) avaliou a influência da dosagem individual de cada coletor, reduzindo de forma independente a quantidade do Coletor A e do Coletor B relativamente à dosagem de referência. O terceiro grupo (F17 a F20) incidiu sobre o caudal de ar, aumentado de 2 para 5 L/min, e sobre a dosagem de espumante. O quarto grupo (F21 a F23) examinou o efeito do modo de adição dos reagentes, comparando a adição sequencial dos coletores seguida do espumante com a sua adição simultânea. As condições operatórias detalhadas de cada ensaio encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições operatórias dos ensaios da campanha principal de flutuação (F9 a F23), organizados por grupo de variável investigada.

Grupo	Ensaios	Variável investigada	Condições testadas
1	F9–F13	Percentagem de sólidos	43%, 45%, 47%
2	F14–F16	Dosagem individual de cada coletor	Redução de 8 para 6 gotas (A ou B)
3	F17–F20	Caudal de ar e espumante	Ar 5 L/min; espumante 10 e 12 gotas
4	F21–F23	Modo de adição de reagentes	Adição sequencial ou simultânea

3.4.5. Ensaio Cinético

Para caracterizar a dinâmica da flutuação e sustentar a subsequente modelação, foi conduzido um ensaio cinético dedicado nas condições identificadas como mais favoráveis ao longo da campanha: pH 12, 43% de sólidos, caudal de ar de 5 L/min, agitação a 1300 rpm e adição simultânea de reagentes. O material foi previamente desenlameado segundo o procedimento descrito anteriormente.

O ensaio distingue-se dos restantes pelo modo de recolha e pela adição escalonada de reagentes. Em vez das duas frações habituais, o concentrado foi recolhido em seis frações sucessivas (C1 a C6), agrupadas em três blocos, com intervalos de tempo progressivamente maiores. Cada bloco foi iniciado com uma nova adição de coletores e espumante, de dosagem crescente entre blocos, com o objetivo de mobilizar sucessivamente as partículas de menor flutuabilidade. Esta estratégia permite distinguir as frações de flutuação rápida, recolhidas nos primeiros minutos, das de flutuação lenta, e quantificar a recuperação associada a cada regime cinético. O detalhe das dosagens e dos tempos de recolha por bloco e fração apresenta-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Protocolo do ensaio cinético de flutuação.

Bloco	Coletor A (gotas)	Coletor B (gotas)	Espumante (gotas)	Fração	Tempo (min.)	Tempo acumulado (min)
1	8	8	12	C1	1	1
				C2	2	3
2	10	10	4	C3	4	7
				C4	2	9
3	12	12	12	C5	3,5	12,5
				C6	4,5	17,5

Cada fração foi recolhida em tabuleiro próprio, seca em estufa, acondicionada e identificada, seguindo o mesmo procedimento de tratamento e análise por FRX aplicado aos restantes ensaios. A determinação dos teores em cada fração ao longo do tempo permitiu construir as curvas de recuperação cumulativa que fundamentam a modelação cinética apresentada no capítulo seguinte.

3.4.6. Homogeneização do Concentrado

O concentrado destinado aos ensaios de lixiviação foi constituído pela reunião das frações de flutuação que satisfizeram o critério de teor mínimo de 2% de zinco, correspondentes maioritariamente às primeiras frações (C1) e, quando aplicável, às segundas frações (C2) dos ensaios da campanha. As frações selecionadas foram agrupadas num único lote.

Numa primeira abordagem, procedeu-se a uma homogeneização manual do lote. Este método revelou-se insuficiente para garantir a uniformidade da amostra, tendo a variabilidade daí resultante comprometido um dos ensaios de lixiviação realizados com esse material. Por esta razão, adotou-se um procedimento de homogeneização mecânica, com recurso a um divisor rotativo de amostras Retsch PT 100, alimentado por um

alimentador vibratório Retsch DR 100. O material foi processado três vezes no divisor, de forma a assegurar a sua homogeneização, e subsequentemente dividido em oito subamostras (AH1 a AH8), acondicionadas em recipientes identificados.



Figura 8 - Divisor rotativo de amostras Retsch PT 100 e alimentador vibratório Retsch DR 100

Cada subamostra foi caracterizada por fluorescência de raios X (FRX), com o objetivo de determinar os teores de referência da alimentação aos ensaios de lixiviação no concentrado. Estava igualmente prevista a determinação dos teores por digestão ácida seguida de espectrometria de absorção atómica (AAS), a qual não pôde ser concretizada por indisponibilidade do equipamento.

3.5. Lixiviação

3.5.1. Protocolo Base

Os ensaios de lixiviação foram conduzidos segundo um protocolo de lixiviação oxidativa em meio sulfúrico, desenvolvido por Fernandes (2021) no âmbito de uma dissertação de mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente na FEUP, e adaptado ao longo do presente trabalho. O sistema recorre ao ácido sulfúrico como agente lixiviante, aos iões férricos como oxidante primário dos sulfuretos e a iões prata como catalisador, com o objetivo de promover a dissolução da esfalerite e da calcopirite. A adição de prata (o catalisador) destina-se a superar a resistência da calcopirite à lixiviação,

decorrente da formação de camadas passivadoras na sua superfície, favorecendo a dissolução do cobre por mediação galvânica.

As condições operatórias são definidas por quatro variáveis principais: a relação sólido-líquido, a concentração de ácido sulfúrico, a concentração de iões férricos e a dosagem de prata. A concentração de ácido sulfúrico e a de iões férricos são expressas em g/L, e a dosagem de prata em mg de Ag por kg de sólido. Os ensaios decorreram sob agitação constante 300 rpm, a 80 °C e à pressão atmosférica, sendo o resíduo final submetido a uma lavagem com água destilada.

3.5.2. Procedimento Experimental da Lixiviação

A solução lixiviante foi preparada por dissolução dos reagentes sólidos na fração líquida, constituída por água destilada e ácido, assegurando-se a transferência quantitativa do soluto para o reator. A lixiviação decorreu num reator de fundo plano graduado de 500 mL, vedado e equipado com agitador mecânico de haste e coluna de condensação, esta destinada a limitar as perdas por evaporação.



Figura 9 - Montagem experimental da lixiviação: reatores de fundo plano com coluna de condensação e agitador mecânico de haste, imersos no banho termostático a 80 °C, no interior da hotte.

O reator foi imerso em banho termostático a 80 °C, sob agitação constante de 300 rpm, durante 6 horas, à pressão atmosférica. A separação sólido-líquido foi efetuada por filtração a vácuo, através de membrana de 0,22 µm. O resíduo foi subsequentemente

lavado com água destilada, à temperatura ambiente e sob agitação constante de 300 rpm, durante 30 minutos, seguindo-se nova filtração nas mesmas condições, com vista à recuperação do metal residual em solução.



Figura 10 - Sistema de filtração a vácuo utilizado na separação sólido-líquido após a lixiviação.

O resíduo final foi seco em estufa e caracterizado por fluorescência de raios X (FRX). O licor, após diluição, foi analisado por espectrometria de absorção atómica (AAS) para quantificação dos metais em solução. Todos os ensaios decorreram em hotte.

3.5.3. Fase Exploratória

3.5.3.1. Configuração do Número de Etapas

A configuração inicial, em três etapas, associava a dissolução seletiva dos diferentes metais a meios distintos. A primeira etapa, em meio sulfúrico com ácido sulfúrico e sulfato de ferro, destinava-se à dissolução do zinco. A segunda etapa mantinha o meio sulfúrico, com adição de nitrato de prata como catalisador da dissolução do cobre. A terceira etapa, em meio clorídrico com ácido clorídrico, cloreto férrico e cloreto de sódio, visava a mobilização do chumbo e a recuperação de parte da prata, que poderia ser introduzida na etapa anterior ou a que eventualmente existisse na alimentação. A configuração em duas etapas resultou da fusão das duas primeiras num único passo sulfúrico, com ácido sulfúrico, sulfato de ferro e nitrato de prata em simultâneo, seguido da etapa clorídrica. A configuração em etapa única eliminou o passo clorídrico,

concentrando o processo na dissolução do zinco e do cobre em meio sulfúrico oxidante. As condições das três configurações apresentam-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Configuração dos protocolos de lixiviação multietapa, de duas etapas e de etapa única: meios reacionais, reagentes principais, relação sólido-líquido e duração por etapa.

Configuração	Etapa	Meio	Reagentes principais	S/L	Duração (h)
3 etapas	1ª	Sulfúrico	$H_2SO_4;\ Fe_2(SO_4)_3$	0,06	6
	2ª	Sulfúrico	$H_2SO_4;\ Fe_2(SO_4)_3; AgNO_3$	0,06	6
	3ª	Clorídrico	$HCl; FeCl_3; NaCl$	0,12	2
2 etapas	1ª	Sulfúrico	$H_2SO_4;\ Fe_2(SO_4)_3; AgNO_3$	0,06	6
	2ª	Clorídrico	$HCl; FeCl_3; NaCl$	0,12	2
Etapa única	1ª	Sulfúrico	$H_2SO_4;\ Fe_2(SO_4)_3; AgNO_3$	0,12	6

A comparação entre as três abordagens conduziu à adoção da lixiviação em etapa única como base para a campanha de otimização, por razões de eficiência experimental discutidas no capítulo seguinte.

3.5.3.2. Ajuste das Condições de Referência

Estabelecida a configuração de etapa única, procedeu-se ao ajuste das condições de base a partir das quais se estruturaria a campanha de otimização. Um primeiro ajuste incidiu sobre a massa de sólidos, aumentada de 20 para 40 g, mantendo a relação sólido-líquido, com o objetivo de assegurar massa de licor e de resíduo suficiente para as análises subsequentes. Avaliou-se ainda o efeito da duplicação das concentrações de ácido sulfúrico e de sulfato de ferro relativamente ao protocolo base, num ensaio conduzido para verificar a sensibilidade da dissolução ao reforço do agente lixiviante e do oxidante.

Nesta fase registaram-se dois ensaios com erro na dosagem de nitrato de prata, na qual a quantidade administrada excedeu em cerca de dez vezes o valor previsto no protocolo. Os ensaios são reportados com a dosagem efetivamente aplicada, e o seu efeito sobre a recuperação é analisado no capítulo seguinte, por comparação direta com os ensaios equivalentes conduzidos com a dosagem corrigida.

O ensaio realizado em etapa única, com 40 g de sólidos e as dosagens de referência do protocolo, foi adotado como condição de referência para a campanha de otimização, na qual cada parâmetro foi variado individualmente a partir deste ponto de partida.

3.5.4. Campanha de Otimização das Condições de Lixiviação

A campanha de otimização teve como objetivo avaliar a influência das principais variáveis do processo na dissolução do zinco e do cobre, partindo do ensaio de referência estabelecido na fase exploratória. A metodologia adotada consistiu na variação individual de cada parâmetro, mantendo os restantes nos valores de referência, de modo a isolar o efeito de cada variável sobre a recuperação metálica.

Os ensaios foram conduzidos em etapa única, com 40 g de sólidos e nas condições operatórias de referência do procedimento, fazendo-se variar três parâmetros: a concentração de ácido sulfúrico, a concentração de iões férricos e a dosagem de nitrato de prata. As gamas testadas para cada variável apresentam-se na Tabela 7. A análise dos licores foi realizada por espectrometria de absorção atómica (AAS), permitindo a quantificação das recuperações por balanço mássico em solução.

Tabela 7 - Desenho da campanha de otimização da lixiviação: variável investigada e gama testada.

Variável investigada	Valor Referência	Gama testada
Concentração de H_2SO_4	40 g/L	30 – 50 g/L
Concentração de iões Fe(III)	70 g/L	60 – 80 g/L
Dosagem de $AgNO_3$	1500 mg/kg	1000 – 2000 mg/kg

3.5.5. Ensaios no Concentrado de Flutuação

Após a otimização das condições com o resíduo tal qual, o protocolo de lixiviação foi aplicado ao concentrado de flutuação, com o objetivo de avaliar o seu desempenho sobre um material enriquecido nos metais de interesse. Estes ensaios seguiram o

procedimento experimental descrito anteriormente, diferindo no material de alimentação e, num dos casos, nas dosagens de reagentes.

Os dois primeiros ensaios foram conduzidos nas condições correspondentes ao valor superior das gamas de otimização, com concentração de iões férricos de 80 g/L e dosagem de prata de 2000 mg Ag/kg. Um deles utilizou material flutuado antes da homogeneização em divisor de amostras e o outro a subamostra homogeneizada AH1, permitindo avaliar o efeito da homogeneização mantendo as demais condições constantes. Num terceiro ensaio, conduzido sobre a subamostra AH1, as dosagens de iões férricos e de prata, identificadas como as variáveis mais influentes na campanha de otimização, foram aproximadamente duplicadas, tendo a concentração de ácido sulfúrico sido apenas ligeiramente aumentada, de 40 para 45 g/L, com o objetivo de avaliar se a maior carga metálica do concentrado, relativamente ao resíduo tal qual, exige uma disponibilidade acrescida de reagentes para atingir recuperações equivalentes. As condições dos ensaios apresentam-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições dos ensaios de lixiviação no concentrado de flutuação.

Ensaio	Material	H_2SO_4 (g/L)	Fe(III) (g/L)	Ag (mg/kg)
LE5.16.4.C	Flutuado não homogeneizado	40	80	2000
LE5.23.4.C	Concentrado homogeneizado (AH1)	40	80	2000
LE7.23.4.C	Concentrado homogeneizado (AH1)	45	155	3900

3.6. Extração por Solventes

3.6.1. Protocolo Base

A extração por solventes foi aplicada aos licores de lixiviação com o objetivo de extrair o cobre da fase aquosa sulfatada e de avaliar o comportamento do sistema extratante face ao zinco copresente no licor. O sistema recorre a um extratante do tipo hidroxioxima, o Acorga M5640, diluído em querosene, que constitui a fase orgânica. A fase aquosa corresponde ao licor de lixiviação, utilizado diretamente e sem ajuste prévio de pH ou de composição. O processo baseia-se na transferência dos iões metálicos da fase

aquosa para a fase orgânica por contacto entre as duas fases imiscíveis, seguida da sua separação.

3.6.2. Procedimento Experimental

A fase orgânica foi preparada por mistura do Acorga M5640 com querosene, nas proporções definidas para cada ensaio, sob agitação magnética durante 5 minutos, de modo a assegurar a homogeneização do extratante no diluente. O contacto entre as fases foi realizado numa ampola de decantação, onde se combinaram a fase orgânica e o licor de lixiviação, procedendo-se à agitação manual durante 3 minutos. Concluído o contacto, a ampola foi colocada em suporte e as fases deixadas em repouso até separação completa, após o que a fase aquosa foi recolhida pela abertura inferior.

O volume de fase aquosa foi mantido constante em 50 mL, ajustando-se o volume de fase orgânica em função da razão entre fases pretendida para cada ensaio. A quantificação foi efetuada por análise da fase aquosa antes e após o contacto, por espectrometria de absorção atómica (AAS), determinando-se a extração do cobre e do zinco por diferença relativamente às respetivas concentrações no licor inicial. Não foi realizada etapa de re-extração.

3.6.3. Desenho dos Ensaios

A campanha de extração por solventes foi estruturada para avaliar a influência de duas variáveis principais no desempenho do sistema: a concentração de extratante na fase orgânica e a razão entre as fases aquosa e orgânica. Mantendo constante o volume de fase aquosa em 50 mL, fez-se variar a concentração de Acorga M5640 entre 10% e 30% (em volume) e a razão aquoso/orgânico entre 1:1 e 1:3. As condições dos seis ensaios apresentam-se na Tabela 9.

O desenho experimental permite isolar o efeito de cada variável: os ensaios 1 a 3 avaliam o efeito da concentração de extratante a razão constante (1:1), enquanto os ensaios 4 a 6 avaliam o efeito da razão entre fases.

Tabela 9 - Condições dos ensaios de extração por solventes.

Ensaio	Razão A:O	Acorga (% vol.)	V. aquosa (mL)	V. querosene (mL)	V. Acorga (mL)
1	1:1	10	50	45	5

2		20		40	10
3		30		35	15
4	1:3	20		120	30
5	1:2	20		80	20
6		10		90	10

3.7. Modelação Preditiva

3.7.1. Abordagem Geral

A modelação preditiva teve como objetivo identificar e hierarquizar a influência das variáveis operatórias sobre o desempenho dos processos de flutuação e de lixiviação. Dada a reduzida dimensão amostral disponível, com catorze ensaios na flutuação e sete na lixiviação, a modelação assumiu um carácter exploratório, orientado para a compreensão da importância relativa de cada variável, e não para a previsão quantitativa fiável dos resultados. Este enquadramento é determinante para a interpretação dos modelos e condiciona o alcance das conclusões que deles se podem extrair.

Foram construídos dois modelos independentes, um para cada processo, que não se combinam por operarem sobre conjuntos de variáveis distintos. Dentro de cada processo, cada variável-resposta foi modelada separadamente. Cada resposta foi abordada por dois algoritmos de natureza matemática distinta: *Ridge Regression* e *Random Forest*. A opção por dois algoritmos assentes em lógicas diferentes, uma linear regularizada e outra baseada na partição recursiva dos dados, permite uma verificação cruzada da robustez das conclusões, na medida em que a convergência dos dois métodos na identificação das variáveis mais influentes constitui um indício de fiabilidade mais forte do que o resultado de qualquer um deles isoladamente.

A *Ridge Regression* é uma regressão linear com regularização, na qual um termo de penalização limita a magnitude dos coeficientes, prevenindo o sobreajustamento que uma regressão linear simples sofreria com um número reduzido de observações. Este método fornece coeficientes com sinal, indicativos da direção do efeito de cada variável. *Random Forest* constitui um método de agregação que combina múltiplas árvores de decisão, cada uma treinada sobre subconjuntos dos dados e das variáveis, sendo a previsão final obtida pela média das árvores. Esta agregação reduz a variância e o risco de

sobreajustamento, e fornece uma medida da importância de cada variável independente da obtida pela regressão. Ambos os algoritmos são adequados a conjuntos de dados de pequena dimensão, precisamente por incorporarem mecanismos de controlo do sobreajustamento.

3.7.2. Dados e Variáveis

No modelo da flutuação, consideraram-se como variáveis de entrada as cinco condições operatórias controladas ao longo da campanha: a percentagem de sólidos, o número de gotas de cada um dos dois coletores, o número de gotas de espumante e o caudal de ar. Como variáveis-resposta, modelaram-se separadamente a recuperação e o teor de zinco e de cobre no concentrado. Utilizaram-se os catorze ensaios da campanha F9 a F23 com condições registadas, tendo sido excluído o ensaio F19 por não dispor de registo das condições de entrada.

Tabela 10 - Variáveis de entrada e de resposta, ensaios utilizados e ressalvas do modelo preditivo da flutuação.

Variáveis de entrada	• % sólidos • coletor A • coletor B • espumante • caudal de ar
Variáveis de resposta	• Recuperação de Zn • Recuperação de Cu • Teor em Zn • Teor em Cu
Ensaios usados	14 (F9 a F23)
Exclusões	F19 (sem condições registadas)
Ressalva	Coletores A e B não interpretáveis (variação num único ensaio)

A este propósito importa declarar uma limitação relativa às variáveis de entrada. Os dois coletores mantiveram-se numa dosagem constante de oito gotas durante quase toda a campanha, tendo cada um variado apenas num único ensaio. Em consequência, a importância que os modelos lhes atribuem não é interpretável, uma vez que o seu efeito se encontra confundido com as particularidades desse ensaio isolado. As variáveis com variação efetiva ao longo da campanha, e, portanto, passíveis de interpretação, são a

percentagem de sólidos, a dosagem de espumante e o caudal de ar. Os coletores foram, ainda assim, mantidos no modelo, por decisão de preservar a fidelidade às condições efetivamente controladas, com a ressalva devidamente documentada.

No modelo da lixiviação, as variáveis de entrada foram as três condições variadas na campanha de otimização: a concentração de ácido sulfúrico, a concentração de iões férricos e a dosagem de prata. As variáveis-resposta, modeladas separadamente, foram a recuperação de zinco e a de cobre. Utilizaram-se os sete ensaios conduzidos sobre o resíduo PT1, correspondentes ao ponto de referência e à campanha de otimização. Foram excluídos os ensaios realizados sobre o concentrado de flutuação, por possuírem uma alimentação de composição distinta, cuja inclusão num conjunto de dados desta dimensão comprometeria a validade do modelo.

Tabela 11 - Variáveis de entrada e de resposta, ensaios utilizados e ressalvas do modelo preditivo da lixiviação.

Variáveis de entrada	• Concentração de H_2SO_4(g/L) • Concentração de iões Fe(III) (g/L) • Dosagem de Ag (mg Ag/kg)
Variáveis de resposta	• Recuperação de Zn • Recuperação de Cu
Ensaios usados	7 (referência + LE1 a LE6)
Exclusões	Ensaio com concentrado (C)
Ressalva	Sem interações (desenho um-fator-de-cada-vez)

Duas particularidades do conjunto de dados da lixiviação condicionam a interpretação. Por um lado, o desenho experimental, do tipo um-fator-de-cada-vez em torno de um ponto central, não contém combinações cruzadas das variáveis, pelo que os modelos não podem captar eventuais efeitos de interação entre elas. Por outro, a recuperação utilizada como variável-resposta foi a determinada por balanço de massa a partir da fluorescência de raios X, na qual os teores da alimentação e do resíduo final são ambos obtidos pela mesma técnica. Esta métrica foi adotada em detrimento da recuperação calculada a partir do licor, uma vez que esta última combina o teor da alimentação, determinado por fluorescência de raios X, com o teor do licor, determinado por espectrometria de absorção atómica, resultando a incompatibilidade entre as duas técnicas em valores de recuperação por vezes superiores a 100%.

3.7.3. Pré-processamento e Validação

Após as exclusões descritas, todos os ensaios utilizados dispunham de dados completos, não tendo sido necessário qualquer tratamento de valores em falta. As variáveis de entrada foram sujeitas a normalização, subtraindo-se a cada uma a respetiva média e dividindo-se pelo desvio-padrão, de modo que todas passassem a partilhar a mesma escala. Este procedimento foi aplicado apenas à *Ridge Regression*, uma vez que as variáveis apresentam ordens de grandeza muito distintas e o termo de regularização penalizaria de forma desigual variáveis de escalas diferentes. A normalização torna ainda os coeficientes comparáveis entre si. No caso de *Random Forest*, a normalização é dispensável, dado que o método assenta unicamente em comparações de limiar, insensíveis à escala das variáveis.

A normalização foi integrada no procedimento de validação de forma a ser recalculada apenas com os dados de treino de cada partição, nunca com o ensaio reservado para teste, evitando assim a contaminação da avaliação por informação proveniente dos dados de teste.

O desempenho dos modelos foi avaliado por validação cruzada do tipo *Leave-One-Out*. Neste procedimento, e para um conjunto de N ensaios, realizam-se N iterações, sendo em cada uma reservado um único ensaio para teste e utilizados os restantes $N-1$ para treino, de modo que cada ensaio é testado exatamente uma vez por um modelo que não o utilizou no treino. Esta estratégia é a mais adequada a conjuntos de dados de pequena dimensão, por maximizar o aproveitamento dos dados disponíveis e proporcionar uma avaliação sem enviesamento otimista. Importa, contudo, reconhecer a sua limitação: com um número de ensaios tão reduzido, a métrica de desempenho agregada permanece instável, constituindo o *Leave-One-Out* a melhor ferramenta disponível para esta dimensão amostral, mas não um substituto da escassez de dados.

A avaliação do desempenho foi realizada por este procedimento de validação, ao passo que a leitura da importância das variáveis e dos coeficientes foi efetuada num modelo treinado sobre o conjunto completo de ensaios, prática que permite validar o desempenho por validação cruzada e, simultaneamente, extrair a importância das variáveis aproveitando a totalidade dos dados disponíveis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Flutuação

4.1.1. Efeito da Percentagem de Sólidos (F9–F13)

O primeiro grupo de ensaios avaliou o efeito da percentagem de sólidos na polpa sobre o desempenho da flutuação, mantendo constantes as restantes condições operatórias. Testaram-se valores de 43%, 45% e 47%, com o objetivo de identificar a condição que melhor conciliasse o teor e a recuperação de zinco no concentrado primário. Os resultados apresentam-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Teor e recuperação de zinco no concentrado primário (C1) e recuperação de ferro em C1, em função da percentagem de sólidos (ensaios F9–F13)

Ensaio	Sólidos (%)	pH natural	Teor de Zn em C1 (%)	Rec. de Zn em C1 (%)	Rec. Fe em C1 (%)
F9	47	5,9	3,12	52,5	29,2
F10		5,5	3,85	33,0	12,4
F11	45	6,1	2,53	51,7	29,4
F12	43	6,0	3,13	70,6	41,6
F13		6,5	2,60	45,3	21,6

Todos os ensaios produziram concentrados com teor de zinco superior ao critério mínimo de 2%, confirmando a adequação das condições de base à preparação de alimentação para a lixiviação. A análise comparativa revela um comportamento não monotónico em função da percentagem de sólidos. Os ensaios a 47% (F9 e F10) produziram teores de zinco elevados, mas recuperações díspares entre si (52,5% e 33,0%), enquanto a redução para 45% (F11) não se traduziu numa melhoria clara do desempenho. O melhor compromisso entre teor e recuperação registou-se a 43% de sólidos, no ensaio F12, que atingiu a recuperação de zinco mais elevada do grupo (70,6%) com um teor de 3,13%.

A comparação entre os ensaios F12 e F13, conduzidos nas mesmas condições nominais, evidencia uma diferença assinalável na recuperação de zinco (70,6% contra 45,3%). Esta variabilidade entre ensaios nominalmente idênticos é atribuída à heterogeneidade do material entre lotes e à variabilidade natural do processo, e sublinha a necessidade de replicação para a validação estatística dos resultados, aspeto que a

dimensão da campanha não permitiu desenvolver de forma exaustiva. O pH natural da polpa, medido no início de cada ensaio antes da correção com cal, foi registado para cada ensaio como forma de acompanhar a variabilidade entre lotes de material.

A relação entre o teor e a recuperação de zinco, que traduz o compromisso central do processo de concentração, apresenta-se na Figura 11.

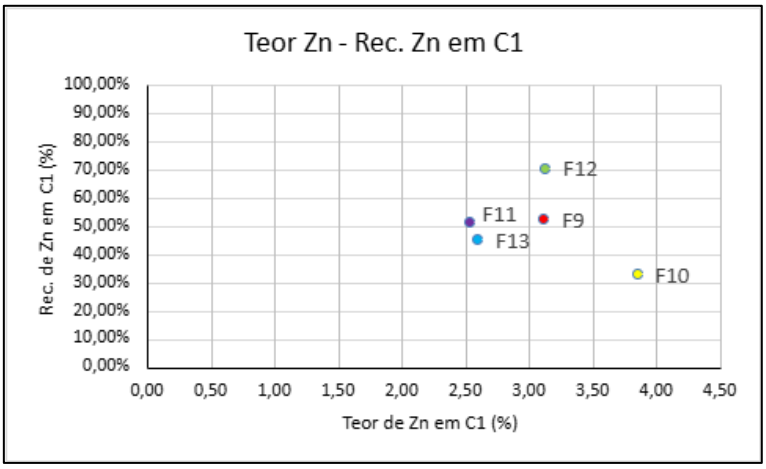


Figura 11 - Teor de zinco em C1 em função da recuperação de zinco em C1 para os ensaios F9–F13

A distribuição dos pontos no plano teor-recuperação confirma a posição favorável do ensaio F12, que se destaca no domínio de maior recuperação sem penalização do teor. O ensaio F10, embora apresente o teor mais elevado do grupo (3,85%), fá-lo à custa da recuperação mais baixa (33,0%), o que ilustra o compromisso característico entre as duas métricas. Com base nestes resultados, a percentagem de sólidos de 43% foi adotada como condição de referência para os grupos de ensaios subsequentes.

4.1.2. Efeito da dosagem de coletores (F14-F16)

Fixadas as condições que produziram o melhor compromisso teor-recuperação (43% de sólidos, referência F12), avaliou-se a sensibilidade do sistema à dosagem dos dois coletores utilizados, o Aerophine 3418 (coletor A, um dialquilditiofosfinato) e o Aerofloat 208 (coletor B, um ditiofosfato), ambos aplicados a 8 gotas nos ensaios de referência. Em todos os ensaios a polpa foi corrigida com cal até pH próximo de 12, condição em que a flutuação foi conduzida. No ensaio F14 reduziu-se o coletor A para 6 gotas, mantendo o coletor B em 8; no F15 inverteu-se a alteração, reduzindo o coletor B para 6 gotas e mantendo o A em 8; no F16 repuseram-se ambos em 8 gotas, servindo de

ensaio de controlo às condições de F12 e F13. Os teores e recuperações no primeiro concentrado (C1) reúnem-se na Tabela 13

Tabela 13 - Teor e recuperação de zinco no concentrado primário (C1) e recuperação de ferro em C1, em função da dosagem de coletor (ensaios F12 e F14–F16)

Ensaio	Coletor A (gotas)	Coletor B (gotas)	pH natural	Teor Zn C1 (%)	Rec. Zn C1 (%)	Rec. Fe C1 (%)
F12 (ref.)	8		6,0	3,13	70,6	41,6
F14	6	8	6,3	2,21	54,4	29,9
F15	8	6	5,3	7,15	10,7	1,7
F16	8		4,9	7,07	8,9	1,4

A redução do coletor A (F14) degradou simultaneamente as duas métricas, baixando a recuperação de Zn de 70,6% para 54,4% e o teor de 3,13% para 2,21%, o que exclui esta alteração como benéfica: menos coletor não se traduziu numa fração mais seletiva, apenas numa flutuação globalmente menos eficaz. A redução do coletor B (F15) e o ensaio de controlo (F16) produziram um comportamento distinto e mais informativo. O teor de Zn no C1 subiu para valores acima de 7%, os mais elevados de toda a campanha, mas à custa de um colapso da recuperação para cerca de 10% e de uma massa recolhida no primeiro concentrado reduzida a poucos gramas (7,2 g em F15 e 4,9 g em F16, contra 142 g em F12). Este padrão é característico de uma flutuação que praticamente não arrancou: apenas as partículas mais ricas e naturalmente hidrofóbicas reportaram ao concentrado antes de o processo se extinguir, o que explica em simultâneo o teor anormalmente alto e a recuperação residual.

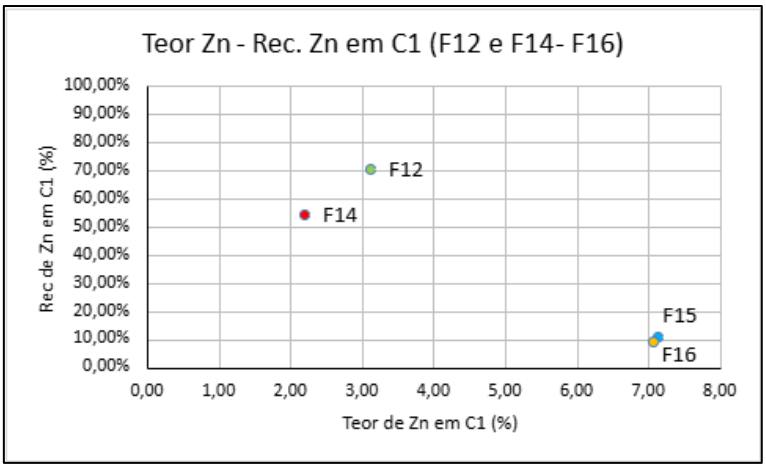


Figura 12 - Teor de zinco em C1 em função da recuperação de zinco em C1 para os ensaios F12 e F14–F16

A recuperação de ferro manteve-se baixa em toda a série, de 41,6% em F12 a 1,4% em F16. Este comportamento é coerente com a depressão da pirite pela cal no meio alcalino em que a flutuação decorreu, favorável à seletividade Zn/Fe pretendida (Yuan et al., 2022).

A redução da massa de concentrado e da recuperação de Zn nos ensaios F15 e F16 não pode ser atribuída a uma única causa. Os resultados sugerem a contribuição combinada de dois fatores: por um lado, a menor dosagem de coletor B em F15, que poderá ter sido insuficiente para tornar hidrofóbica uma fração representativa da esfalerite; por outro lado, a heterogeneidade do material entre lotes, previamente discutida na Secção 4.1.1. Esta hipótese é sustentada pelo desempenho de F16, que, embora formalmente idêntico a F12 e F13, reproduziu o fraco desempenho de F15 em vez dos resultados obtidos em F12. Não sendo possível isolar a contribuição individual de cada fator com os dados disponíveis, considera-se que a dosagem reduzida de coletor e a variabilidade da alimentação poderão ter atuado no mesmo sentido, penalizando a recuperação de Zn.

Globalmente, a variação da dosagem dos coletores em torno das condições de referência de 8 gotas não proporcionou melhorias úteis relativamente ao ensaio F12. A diminuição da dosagem de qualquer um dos coletores deslocou o sistema para condições de maior teor, mas com recuperações insuficientes para suportar a sua aplicação prática na rota de recuperação. Por esse motivo, manteve-se a dosagem de 8 gotas para ambos coletores nos grupos experimentais seguintes, passando a otimização a incidir sobre o caudal de ar e a dosagem do espumante nos ensaios F17-F20.

4.1.3. Efeito do caudal de ar e do espumante (F17-F20)

Após a definição da dosagem de ambos os coletores em 8 gotas, o grupo seguinte incidiu sobre as variáveis hidrodinâmicas da flutuação, em particular o caudal de ar e a dosagem de espumante, Aerofroth 65. Tendo como referência o ensaio F12, o caudal de ar foi aumentado de 2 para 5 L/min em todos os ensaios deste grupo, e a dosagem de espumante foi ajustada entre 10 e 12 gotas, comparativamente às 8 gotas utilizadas nas condições de referência. As restantes condições operatórias, incluindo a percentagem de sólidos de 43% e a correção com cal até pH próximo de 12, foram mantidas constantes.

Embora o ensaio F19 tenha produzido resultados analíticos, as respetivas condições de operação não ficaram documentadas, impedindo a sua comparação direta com os restantes ensaios. Assim, este ensaio foi excluído da análise comparativa. Os resultados obtidos no primeiro concentrado, C1, apresentam-se na Tabela 14

Tabela 14 - Teor e recuperação de zinco no concentrado primário (C1), em função do caudal de ar e da dosagem de espumante (ensaios F12, F17, F18 e F20)

Ensaio	Ar (L/min)	Espumante (gotas)	Teor Zn C1 (%)	Rec. Zn C1 (%)	Rec. Fe C1 (%)
F12 (ref.)	2	8	3,13	70,6	41,6
F17	5	12	6,64	36,1	6,6
F18		10	1,80	38,0	19,4
F20		12	8,51	33,5	3,6

O aumento do caudal de ar penalizou a recuperação de zinco em todos os ensaios, que baixou de 70,6% na referência para a gama dos 33-38%. O efeito é coerente com uma flutuação mais turbulenta e menos seletiva a 5 L/min, em que o arrastamento mecânico e a menor estabilidade da espuma reduzem a captação efetiva da esfalerite.

A dosagem de espumante determinou o comportamento do teor: às 12 gotas (F17 e F20) obtiveram-se os teores de zinco mais elevados, 6,64% e 8,51%, mas com massas de concentrado reduzidas (26,4 g e 19,9 g), ao passo que às 10 gotas (F18) a espuma recolheu massa comparável à referência (120,0 g), com teor a cair para 1,80%. Confirma-se assim o compromisso teor-recuperação já identificado nos grupos anteriores, aqui governado pela dosagem de espumante.

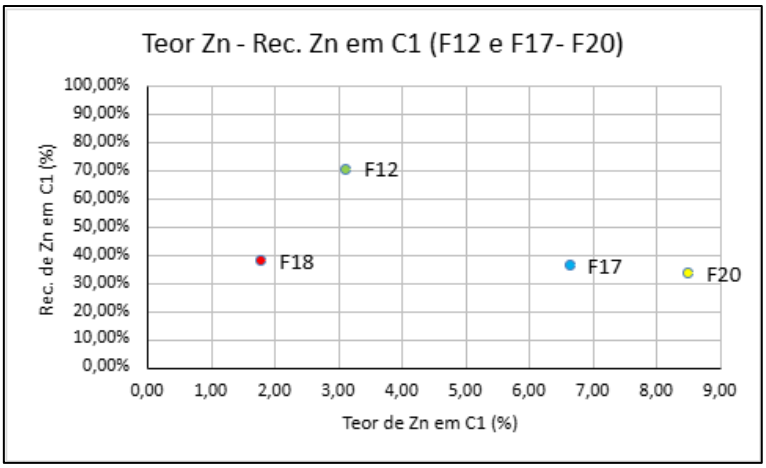


Figura 13 - Teor de zinco em C1 em função da recuperação de zinco em C1 para os ensaios F12, F17, F18 e F20

A recuperação de ferro seguiu igualmente uma tendência decrescente, diminuindo de 41,6% na referência F12 para valores entre 3,6 e 19,4% neste grupo de ensaios. Este comportamento é compatível com a depressão da pirite pela cal em meio alcalino e reforça a seletividade Zn/Fe sob estas condições conforme descrito por Yuan et al. (2022). Apesar da melhoria relativa na rejeição de Fe, nenhuma das condições testadas superou o compromisso global obtido no ensaio padrão F12, sobretudo devido à penalização da recuperação de Zn. Ainda assim, o caudal de ar de 5 L/min foi mantido nos ensaios seguintes, por ter proporcionado uma operação mais estável. Em contrapartida, retomou-se a dosagem mais baixa de espumante, transferindo-se a otimização para o modo de adição de reagentes nos ensaios F21-F23.

4.1.4. Efeito do modo de adição dos reagentes (F21 a F23)

Nos ensaios do grupo anterior observou-se uma camada de espuma pouco desenvolvida, caraterizada por bolhas pouco consistentes e por uma altura reduzida na célula, apesar da elevada dosagem de espumante e do caudal de ar de 5 L/min. Considerou-se, por isso, a hipótese de que o intervalo entre a adição do espumante e o início do arejamento, definido pelo protocolo sequencial - adição dos coletores, condicionamento durante 3 minutos, adição do espumante e posterior arejamento - pudesse ser insuficiente para assegurar a dispersão homogénea do espumante na polpa. Assim, nos ensaios F21 a F23 os coletores e o espumante passaram a ser adicionados em simultâneo, seguindo-se um único período de condicionamento de 3 minutos antes do arejamento. Esta alteração teve como objetivo favorecer uma melhor distribuição dos reagentes na polpa e promover a formação de uma espuma mais estável e abundante. As

restantes condições foram mantidas relativamente ao grupo anterior, nomeadamente o caudal de 5 L/min de ar, a dosagem de 12 gotas de espumante, e a dosagem de 8+8 gotas de coletores.

Tabela 15 - Condições e resultados do grupo F21 a F23 (fração C1).

Ensaio	Teor Zn C1 (%)	Rec. Zn C1 (%)	Rec. Fe C1 (%)
F12 (ref.)	3,13	70,6	41,6
F21	3,06	46,4	16,5
F22	2,72	44,2	20,9
F23	3,26	42,0	13,7

O condicionamento conjunto produziu o efeito pretendido ao nível da espuma, verificando-se um aumento visível da altura e da persistência da camada formada. Este efeito é confirmado quantitativamente pelo rendimento ponderal de C1, que aumentou de 4,1% em F20 para 16,6% em F21, bem como pela recuperação de Fe, que subiu de **3,6%** para 16,5%. A recuperação de Zn acompanhou esta tendência, aumentando de 33,5% para 46,4%, contudo este ganho ocorreu à custa da diminuição do teor de Zn de 8,51% para 3,06%. Este comportamento indica que a espuma adicional transporta indiscriminadamente esfalerite e pirite, sem melhoria da seletividade. Assim, o aumento da recuperação parece resultar sobretudo do acréscimo de massa flutuada, e não de uma separação mais seletiva.

No ensaio F22, o prolongamento da primeira fração para 9 minutos agravou este efeito sem benefício relevante. A recuperação de Zn manteve-se praticamente inalterada, com 44,2%, enquanto a recuperação de Fe subiu para 20,9%, o valor mais elevado deste grupo, e o teor de Zn diminuiu para 2,72%. Estes resultados sugerem que o minuto adicional contribuiu sobretudo para o arrastamento da ganga sulfuretada, indicando que a fração útil de esfalerite recuperável se encontrava essencialmente esgotada aos 8 minutos.

O regresso à repartição 8/8 minutos em F23 permitiu recuperar parcialmente a seletividade. Neste ensaio, o teor de Zn aumentou para 3,26% e a recuperação de Fe diminuiu para 13,7%, o valor mais baixo registado em toda a campanha F9-F23. No entanto, esta melhoria seletiva foi acompanhada pela recuperação de Zn mais baixa do grupo, de 42,0%.

Conclui-se, portanto, que a adição simultânea dos reagentes corrigiu de forma eficaz o problema de formação de espuma, promovendo uma camada mais abundante e persistente. Contudo, o volume adicional de espuma gerado revelou-se pouco seletivo, favorecendo também o transporte de pirite e de ganga sulfuretada. Nenhuma das condições ensaiadas neste grupo permitiu, assim, aproximar-se da recuperação de Zn obtida em F12, de 70,6%. Por esse motivo, nenhuma das condições ensaiadas neste grupo foi adotada isoladamente para a produção do concentrado, tendo-se optado pela reunião das frações que cumpriam o critério de teor definido na secção 4.1.5.

4.1.5. Síntese da campanha de flutuação

A campanha de flutuação foi inicialmente conduzida com o objetivo de maximizar, em simultâneo, o teor e a recuperação de Zn no concentrado primário, uma vez que o zinco constitui o metal alvo mais abundante no resíduo em estudo. No entanto, à medida que os ensaios foram progredindo, tornou-se evidente que este duplo objetivo não era plenamente atingível. Verificou-se também que a seleção das melhores condições operatórias não poderia basear-se apenas no desempenho da flutuação considerada de forma isolada. Sendo a flutuação a primeira etapa de uma rota sequencial, o concentrado produzido teria necessariamente de constituir um material de partida viável para os ensaios de lixiviação, nos quais são consumidos 40 g de sólido por ensaio. Assim, um concentrado com teor elevado de Zn, mas produzido em quantidade muito reduzida, da ordem de apenas alguns gramas, não seria adequado para sustentar a etapa subsequente. Por esse motivo, o critério de avaliação passou a considerar não só o teor de Zn, mas também a massa efetivamente produzida.

Neste contexto, foi definido um teor mínimo de 2% de Zn como critério de aceitação do material a encaminhar para a lixiviação. Este critério foi aplicado fração a fração e não ao ensaio global, independentemente da massa e da recuperação associadas a cada fração. O valor de 2% corresponde aproximadamente ao dobro do teor em Zn da alimentação, garantindo que o material selecionado representa um enriquecimento efetivo relativamente ao resíduo de partida. A massa, por sua vez, não foi sujeita a um limite quantitativo fixo, mas funciona como restrição qualitativa associada à continuidade da rota, orientando a escolha das condições mais adequadas para os ensaios seguintes.

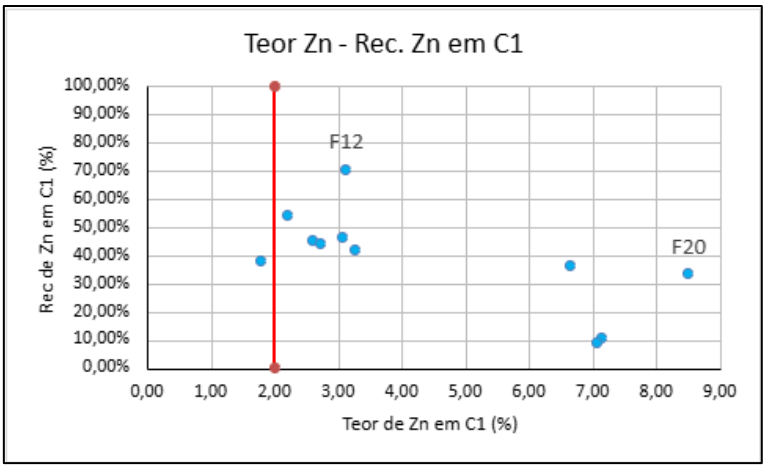


Figura 14 - Teor de Zn no concentrado primário em função da recuperação de Zn no concentrado primário, para os ensaios F9 a F23

A análise conjunta dos catorze ensaios confirma a existência de um compromisso bem definido entre teor e recuperação. As diferentes condições testadas deslocaram o ponto de operação ao longo desta relação, mas não alteraram de forma significativa a fronteira de desempenho acessível ao sistema. Num dos extremos situam-se os ensaios que produziram concentrados de teor mais elevado, mas com recuperações reduzidas. É o caso de F20, que apresentou o teor máximo da campanha, 8,51%, para uma recuperação de 33,5%, e de F15 e F16, com teores de 7,15% e 7,07%, mas com recuperações de apenas 10,7% e 8,9%, respetivamente. Em todos estes casos, o rendimento ponderal do C1 foi inferior a 5%, correspondendo a massas de C1 entre cerca de 5 g e 20 g. Embora estes ensaios demonstrem capacidade de enriquecimento, a massa produzida e a recuperação obtida são insuficientes para sustentar a rota subsequente. No extremo oposto encontra-se o ensaio F12, que atingiu a recuperação máxima da série, 70,6%, com um teor de Zn de 3,13% e um rendimento ponderal de 39,9%. Esta condição representa, por isso, o melhor compromisso entre enriquecimento, recuperação e produção efetiva de massa no C1. A maioria dos restantes ensaios distribuiu-se numa zona intermédia, com teores entre 2,2% e 3,3% e recuperações entre 42% e 55%. Neste grupo incluem-se F9, F11, F13, F14 e os ensaios F21 a F23, apesar da diversidade de variáveis operatórias manipuladas ao longo do trabalho.

Os ensaios de teor mais elevado, embora atrativos do ponto de vista da concentração, foram os que menos contribuíram para o material disponível a jusante, precisamente por operarem com rendimentos ponderais reduzidos. As condições do grupo F21 a F23 representam o melhor equilíbrio face ao critério estabelecido, combinando

teores entre 2,72% e 3,26% com rendimentos ponderais entre 12,8% e 20,0%, ou seja, massas de C1 entre 66 g e 97 g. F12, apesar da recuperação máxima, não foi adotado como condição de referência para produção: a repetição das suas condições em F13 originou uma recuperação de Zn de 45,3%, o que revela ausência de reprodutibilidade atribuível à heterogeneidade do material entre lotes de resíduo, e mantinham-se por explorar parâmetros suscetíveis de alterar o desempenho do sistema.

Em consequência, o material encaminhado para as etapas hidrometalúrgicas não resultou de um único ensaio, mas da reunião de todas as frações da campanha com teor de Zn superior a 2%. Este critério foi cumprido por catorze das quinze primeiras frações produzidas, sendo F18 a única exceção com 1,80% de Zn. Foram ainda incluídas três segundas frações, C2, correspondentes aos ensaios F9, F16 e F20, com teores de Zn de 2,61%, 2,62% e 3,57%, respetivamente. A homogeneização deste conjunto de frações e a caracterização do produto resultante, designado por AH, são apresentadas adiante.

4.1.6. Ensaio cinético

Os ensaios da campanha F9-F23 caracterizam o desempenho da flutuação em tempos totais fixos, não permitindo distinguir se as diferenças de recuperação observadas resultam da velocidade de flutuação das partículas ou da fração de material efetivamente flutuável. Para separar estas duas contribuições realizou-se um ensaio cinético dedicado, no qual a espuma foi recolhida em seis frações sucessivas ao longo de 17,5 minutos, com reforço de coletores e espumante entre grupos de frações. Os tempos cumulativos de recolha foram de 1, 3, 7, 9, 12,5 e 17,5 minutos.

Tabela 16 - Teores e recuperações de Zn e Fe das frações sucessivas do ensaio cinético

Fração	Tempo cumulativo (min)	RP cumulativo (%)	Teor de Zn (%)	Rec. Zn cumulativa (%)	Rec. Fe cumulativa (%)
C1	1	14,2	3,05	42,9	17,2
C2	3	18,0	2,54	52,6	21,9
C3	7	34,4	1,09	70,3	42,3
C4	9	36,9	0,88	72,5	45,2
C5	12,5	60,4	0,45	83,0	65,2
C6	17,5	63,0	0,60	84,5	68,1

Fração	Tempo cumulativo (min)	RP cumulativo (%)	Teor de Zn (%)	Rec. Zn cumulativa (%)	Rec. Fe cumulativa (%)
Estéril	-	100	0,42	100	100

A recolha da primeira fração, ao fim de apenas um minuto, permitiu recuperar 42,9% do zinco da alimentação, com um teor de 3,05%. Este resultado corresponde a quase metade do metal recuperável num período muito curto, equivalente a cerca de um décimo do tempo total do ensaio. A segunda fração acrescenta 9,6 pontos percentuais (p.p.), ou seja, a diferença absoluta entre duas percentagens, à recuperação de Zn, mantendo ainda um teor de 2,54%. No entanto, a partir da terceira fração, o teor diminui abruptamente para valores próximos ou inferiores a 1%, enquanto a recuperação de Fe passou a aumentar de forma mais acentuada. Este comportamento evidencia a existência de dois regimes distintos de flutuação. O primeiro corresponde a um período inicial curto, dominado pela recuperação das partículas de esfalerite bem libertadas e facilmente flutuáveis. O segundo ocorre nas frações posteriores, nas quais a espuma passa a transportar progressivamente mais pirite e partículas mistas. Assim, o aumento adicional da recuperação de Zn é obtido à custa de uma degradação significativa do teor do concentrado.

Para descrever quantitativamente esta observação, ajustou-se aos pontos experimentais o modelo cinético de duas componentes *Fast & Slow*, que representa a recuperação cumulativa como a soma de duas frações de material com comportamentos cinéticos distintos: uma fração de flutuação rápida, caraterizada pela constante cinética Kf, e uma fração de flutuação lenta, caraterizada pela constante Ks. O modelo foi ajustado segundo duas parametrizações. Na primeira, assume-se que todo o mineral é flutuável e que, dado tempo suficiente, a recuperação tende assintoticamente para 100%. A segunda parametrização resulta de se ter verificado que a recuperação não atingia os 100%, ou seja, que existia uma recuperação limite $R\infty$, que representa a fração máxima de material efetivamente recuperado. Neste modelo, denominado *Fast & Slow* com $R\infty$, admite-se a existência de uma nova classe de partículas: as que não flutuam, apesar de estarem coletadas. A comparação das duas parametrizações permite avaliar em que medida as conclusões cinéticas dependem da existência de material não flutuável no sistema.

Tabela 17 - Parâmetros dos modelos *Fast & Slow* e Fast & Slow com R_∞ ajustados aos dados do ensaio cinético.

Parâmetro	*Fast & Slow*	*Fast & Slow com R∞*
Rec. limite (%)	-	91,80
Kf (min^{-1})	3,49	13,33
Ks (min^{-1})	0,093	0,130
Fração rápida FF (%)	38,6	35,4
Fração lenta FS (%)	61,4	56,4

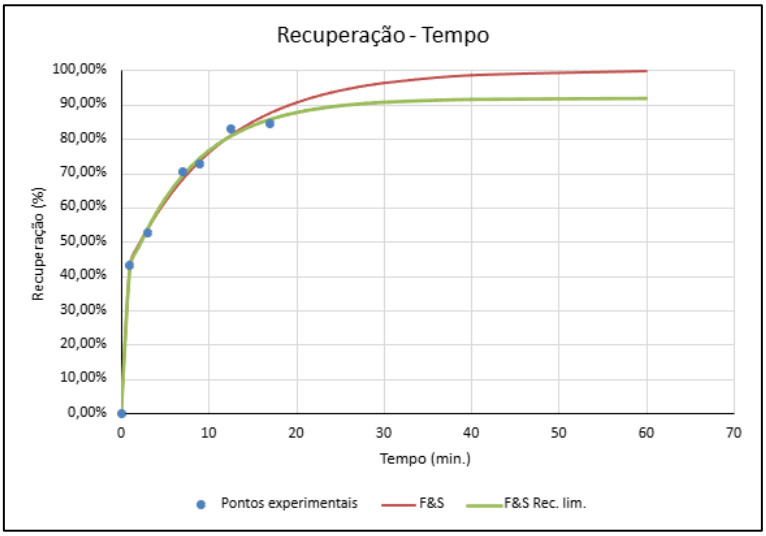


Figura 15 - Recuperação cumulativa de Zn em função do tempo de flutuação: pontos experimentais (azul), ajuste ao modelo *Fast & Slow* (vermelho) e ajuste ao modelo *Fast & Slow* com R∞ (verde).

As duas parametrizações convergem no essencial. A repartição entre componentes mantém-se praticamente inalterada, com a fração rápida (FF) a variar entre 35,4% e 38,6%, e a constante da componente lenta a permanecer na mesma ordem de grandeza, entre 0,093 e 0,130 min^{-1}. Ambos os ajustes identificam, portanto, o mesmo comportamento de fundo: cerca de dois terços do material flutuável pertencem a uma componente lenta (FS), cuja constante cinética é cerca de uma ordem de grandeza inferior à da componente rápida. Do modelo *Fast & Slow* com R∞ conclui-se ainda que cerca de 8,2% do material presente no sistema não é flutuável, apesar de coletado. Esta separação valida quantitativamente a leitura das frações sucessivas apresentada na tabela anterior.

O único parâmetro que difere substancialmente entre os dois ajustes é a constante cinética da componente rápida, que varia entre 3,49 e 13,33 min^{-1}. Esta discrepância

explica-se pela existência de apenas um ponto experimental na região em que essa componente é determinante, correspondente a t = 1 min, o que torna o parâmetro mal condicionado. Assim, Kf não deve ser interpretado quantitativamente, servindo apenas para confirmar que a flutuação da componente rápida está praticamente concluída ao fim do primeiro minuto. A sua determinação com maior robustez exigiria recolhas adicionais em tempos inferiores a um minuto, não realizadas neste ensaio.

A implicação para a campanha é comum a ambas as parametrizações. Com a constante cinética da componente lenta obtida, seriam necessários entre 20 e 25 minutos para atingir 90% do material flutuável, um tempo muito superior aos 15-16 minutos praticados em todos os ensaios. Este resultado explica que nenhum ensaio da campanha tenha ultrapassado 70,6% de recuperação de Zn no primeiro concentrado (C1) e indica que o prolongamento do tempo de flutuação, embora pudesse aumentar a recuperação, ocorreria exclusivamente à custa da componente lenta. Como demonstram as frações C3 a C6, esta componente apresenta um teor no material flutuado próximo do da alimentação, pelo que o ganho adicional de recuperação tenderia a ser acompanhado por uma perda de seletividade.

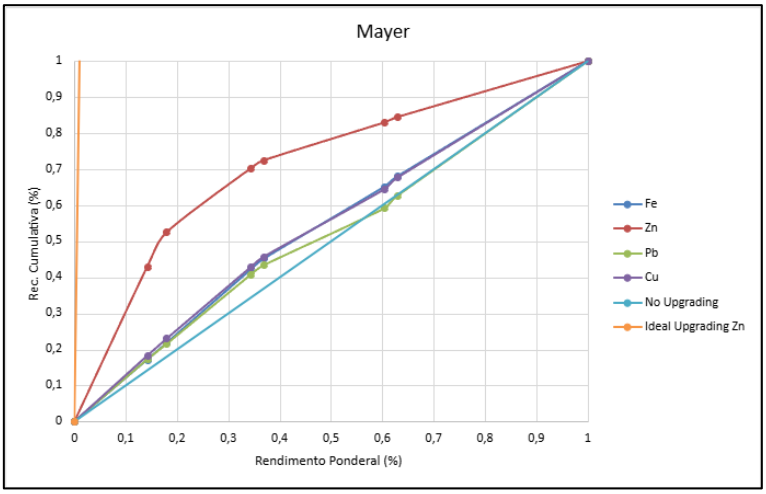


Figura 16 - Diagrama de Mayer do ensaio cinético de flutuação: recuperação cumulativa de Zn, Cu, Pb e Fe em função do rendimento ponderal cumulativo.

O diagrama de Mayer representa a recuperação acumulada de cada elemento em função do rendimento ponderal acumulado, permitindo avaliar a seletividade da flutuação independentemente do tempo. O diagrama inclui duas linhas de referência: a linha de *No-upgrading*, correspondente à diagonal, que representa a ausência de seletividade, e a linha de *Ideal upgrading*, que representa a separação perfeita em que todo o mineral de

interesse é recuperado, com um teor de 100%. Quanto mais os pontos experimentais do ensaio se aproximam da linha de *Ideal upgrading* (ou se afastam da linha de *No-upgrading)*, maior é a seletividade do processo. A curva correspondente à separação do zinco é a que maior afastamento apresenta relativamente à linha de *No-upgrading*, atingindo 42,9% de recuperação para um rendimento ponderal de apenas 14,2%, o que evidencia uma seletividade elevada nas primeiras frações. A partir de um rendimento ponderal de aproximadamente 35%, a curva do zinco converge progressivamente para a diagonal, indicando que as frações subsequentes transportam material com composição próxima da alimentação, sem enriquecimento significativo. A curva do ferro permanece próxima da linha de *No-upgrading* ao longo de todo o ensaio, o que confirma que a pirite não flutua, sendo arrastada de forma aproximadamente proporcional à massa flutuada.

O ensaio cinético fornece, assim, a interpretação do compromisso teor-recuperação identificado ao longo da campanha. As condições que privilegiam a recuperação, como as de F12, operam necessariamente na região de baixa seletividade da curva. Em contrapartida, as condições que privilegiam o teor, como as de F20, restringem-se essencialmente à componente rápida e sacrificam uma parte significativa do metal da alimentação. A ausência de uma janela intermédia favorável reflete, portanto, a natureza do material, e não as condições operatórias ensaiadas. Este resultado sustenta a estratégia de reunir frações provenientes de vários ensaios segundo um critério de teor, em vez de procurar uma condição única ótima.

4.1.7. Caracterização do concentrado homogeneizado

As frações da campanha com teor de Zn superior a 2% foram reunidas, homogeneizadas e divididas em oito amostras, identificadas como AH1 a AH8, destinadas a servir de alimentação às etapas hidrometalúrgicas. A homogeneização foi realizada com recurso a um divisor rotativo Retsch PT100 alimentado por um alimentador vibratório DR100, conforme descrito no Capítulo 3.

A caracterização das oito amostras por fluorescência de raios X permite avaliar simultaneamente o enriquecimento alcançado relativamente ao resíduo de partida e a homogeneidade do material produzido, condição necessária para garantir a comparabilidade dos ensaios de lixiviação subsequentes.

Tabela 18 - Massas e teores das oito amostras homogeneizadas (AH1 a AH8), determinados por FRX.

Amostra	Massa (g)	Teor Fe (%)	Teor Zn (%)	Teor Pb (%)	Teor Cu (%)
AH1	228,37	34,58	2,72	0,67	0,41
AH2	223,06	36,54	2,98	0,72	0,46
AH3	227,51	32,93	2,65	0,63	0,41
AH4	227,00	35,83	2,91	0,70	0,45
AH5	225,83	36,38	3,05	0,73	0,46
AH6	228,59	35,70	2,91	0,70	0,44
AH7	227,38	29,31	2,13	0,50	0,32
AH8	220,42	32,54	2,53	0,60	0,39
Média	226,02	34,23	2,73	0,66	0,42

A divisão produziu oito amostras de massa muito próxima, entre 220,42 g e 228,59 g, o que confirma o funcionamento adequado do divisor rotativo e assegura que cada amostra é suficiente para vários ensaios de lixiviação de 40 g. O teor médio de Zn é de 2,73%, aproximadamente o dobro do teor da alimentação de 1,35%, quantificando o enriquecimento conseguido pela flutuação e validando o critério de aceitação de 2% adotado na seleção das frações. Os teores médios de Cu e Pb, de 0,42% e 0,66%, correspondem igualmente a cerca do dobro dos valores da alimentação, indicando que os três sulfuretos de interesse acompanharam a flutuação de forma comparável. Em contraste, o teor médio de Fe, de 34,23%, é praticamente idêntico ao da alimentação, de 34,34%. Este resultado confirma quantitativamente a conclusão retirada do Diagrama de Mayer: a pirite foi deprimida, por isso não foi flutuada, tendo permanecido no interior da célula.

A dispersão entre amostras é modesta para a maioria do conjunto. Seis das oito amostras apresentam teores de Zn entre 2,65% e 3,05%, correspondendo a uma variação de 0,40 p.p. em torno da média. As amostras AH7 e AH8 constituem as principais exceções. AH7 destaca-se por apresentar simultaneamente os teores mais baixos de todos os elementos analisados, com 2,13% de Zn e 29,31% de Fe, enquanto AH8 apresenta também valores inferiores à média, embora de forma menos acentuada. Como a variação afeta todos os elementos aproximadamente na mesma proporção, exclui-se uma

segregação seletiva de um mineral durante a divisão, apontando antes para a presença de material globalmente mais diluído nestas amostras. Estabelece-se, assim, uma incerteza de cerca de 15% na composição da alimentação dos ensaios hidrometalúrgicos, valor que deverá ser tido em conta na comparação de ensaios realizados sobre amostras distintas.

A caracterização assentou exclusivamente em fluorescência de raios X, não tendo sido possível confirmar os teores por digestão ácida seguida de espectrometria de absorção atómica. Os valores apresentados não dispõem, por isso, de verificação por técnica analítica independente. Esta limitação reflete-se no cálculo da recuperação da lixiviação, que foi realizado por balanço de massa entre alimentação e resíduo, sendo ambos determinados por FRX. Desta forma, embora não exista validação externa dos teores absolutos, mantém-se a coerência analítica da técnica ao longo do cálculo.

4.2. Lixiviação

Em todos os ensaios de lixiviação apresentados nesta secção, a recuperação de cada metal foi calculada por balanço de massa entre a alimentação e o resíduo sólido, com base nos teores determinados por FRX em ambos os materiais, de acordo com a seguinte expressão:

$$Rec.(\%) = \frac{m_a * t_a - m_r * t_r}{m_a * t_a} * 100$$

Em que Rec. é a recuperação do metal (%), m_a e m_r são, respetivamente, as massas da alimentação e do resíduo sólido (g), e t_a e t_r são os teores do metal na alimentação e no resíduo (%). Por simplicidade, nas tabelas e figuras desta secção as recuperações são designadas apenas por "recuperação de Zn e Cu".

4.2.1. Protocolos de lixiviação multietapa

A fase exploratória da lixiviação foi feita com protocolos de duas e três etapas, com o objetivo de maximizar a dissolução de zinco e cobre por renovação progressiva do licor. Realizaram-se três ensaios segundo este protocolo: LB12.2 e LB25.2, ambos com duas etapas, a primeira de 6 h e a segunda de 2 h, perfazendo aproximadamente 8,5 h por ensaio, e LC24.2 com três etapas de 6 h, 6 h e 2 h, totalizando cerca de 14,5 h. Nos ensaios de três etapas, a terceira etapa foi dedicada à recuperação de chumbo e prata, operando em meio diferente das etapas anteriores. Todos os ensaios foram conduzidos com 20 g de

material e com as mesmas dosagens de reagentes, com variação apenas na distribuição temporal das etapas e no momento de adição do catalisador de prata.

Tabela 19 - Condições e resultados dos ensaios de lixiviação multietapa (LB12.2, LB25.2, LC24.2).

Ensaio	Etapas	Duração total (h)	Massa (g)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LB12.2	2	8,5	20	90,3	93,4
LB25.2				95,5	94,7
LC24.2	3	14,5		97,3	95,5

Os resultados, apresentados na Tabela 19, mostram recuperações de zinco elevadas em todos os ensaios. No ensaio LB12.2, recuperou-se 90,3% do Zn; no LB25.2, 95,5%; e no LC24.2, 97,3%. Estes valores indicam que o aumento do número de etapas favoreceu a dissolução gradual do Zn presente no resíduo.

As recuperações de cobre também foram altas: 93,4% em LB12.2, 94,7% em LB25.2 e 95,5% em LC24.2. Estes resultados mostram que o cobre foi quase totalmente dissolvido nas condições testadas.

No ensaio com três etapas, LC24.2, a massa final do resíduo sólido foi de 10,49 g, partindo de 20 g de material inicial. Esta redução mostra que ocorreu uma dissolução significativa da matriz sulfuretada, sobretudo da pirite.

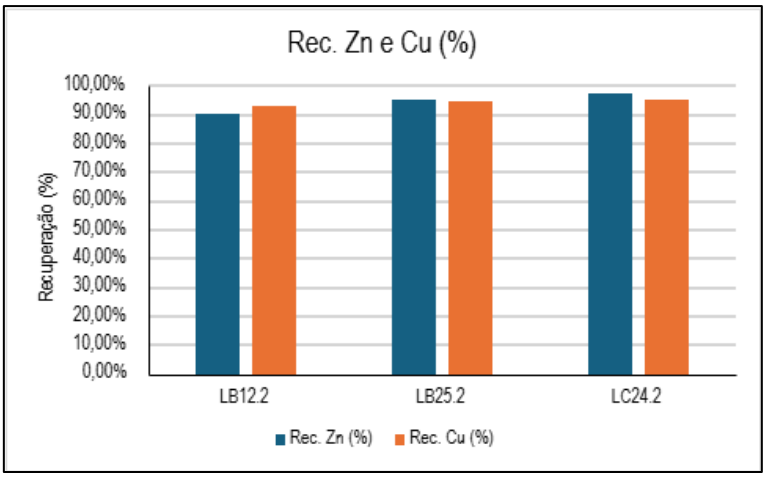


Figura 17 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios exploratórios de lixiviação multietapa.

Apesar das boas recuperações obtidas, os ensaios com várias etapas apresentaram uma limitação importante: o tempo necessário para a sua realização. Considerando o

tempo de reação, as filtrações entre etapas, com cerca de 1 h por etapa, e a secagem final do resíduo, com cerca de 8 h, um ensaio de duas etapas demora aproximadamente 20 h. Já um de três etapas demora cerca de 26 h. Em comparação, um ensaio de etapa única demora cerca de 15,5 h. Assim, dentro do tempo disponível para a campanha experimental, não seria possível realizar um número suficiente de ensaios multietapa para otimizar as condições operatórias. Por esse motivo, optou-se por simplificar o protocolo para uma única etapa de 6 h. Esta escolha permitiu realizar um maior número de ensaios de otimização, embora com a possibilidade de obter recuperações de zinco mais baixas do que nos ensaios multietapa.

4.2.2. Simplificação do protocolo de duas etapas para uma etapa única

Para avaliar a importância da primeira etapa do protocolo LB na dissolução de zinco e cobre, realizaram-se dois ensaios, LB12.3 e LB19.3. Nestes ensaios foi executada apenas a primeira etapa, com 6 h de reação e 20 g de sólido, seguidas de lavagem e filtração. As condições químicas foram iguais às usadas na primeira etapa dos ensaios LB12.2 e LB25.2. A única diferença foi a quantidade de nitrato de prata adicionada. No ensaio LB12.3, foram adicionados 0,5 g, correspondendo a 15000 mg Ag/kg de sólido. Este valor foi 10 vezes superior ao valor previsto, devido a um erro de pesagem. No ensaio LB19.3, realizado de seguida, a dosagem foi corrigida para 0,05 g, correspondendo a 1500 mg Ag/kg de sólido. Desta forma, os ensaios LB12.3 e LB19.3 permitem comparar diretamente o efeito de uma sobredosagem elevada do catalisador de prata.

Tabela 20 - Resultados dos ensaios LB12.3 e LB19.3 (isolamento da 1.ª etapa do protocolo LB).

Ensaio	Ag (mg/kg)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LB12.3	15000 (erro)	61,9	85,0
LB19.3	1500	74,3	93,5

Os resultados estão compilados na Tabela 20. Com a dosagem nominal de prata, o ensaio LB19.3 atingiu uma recuperação de 74,3% de Zn e de 93,5% de Cu. Já no ensaio LB12.3, em que houve sobredosagem de prata, as recuperações foram mais baixas: 61,9% de Zn e 85,0% de Cu. Assim, o excesso de prata levou a uma diminuição de 12,4 p.p. na recuperação de Zn e de 8,5 p.p. na recuperação de Cu. Estes resultados sugerem que doses muito elevadas de prata poderão ter um efeito negativo na dissolução destes metais. No

entanto, como não foi feita uma caracterização complementar do resíduo, esta explicação deve ser considerada apenas como hipótese. Este aspeto deverá ser estudado com mais detalhe em trabalho futuro.

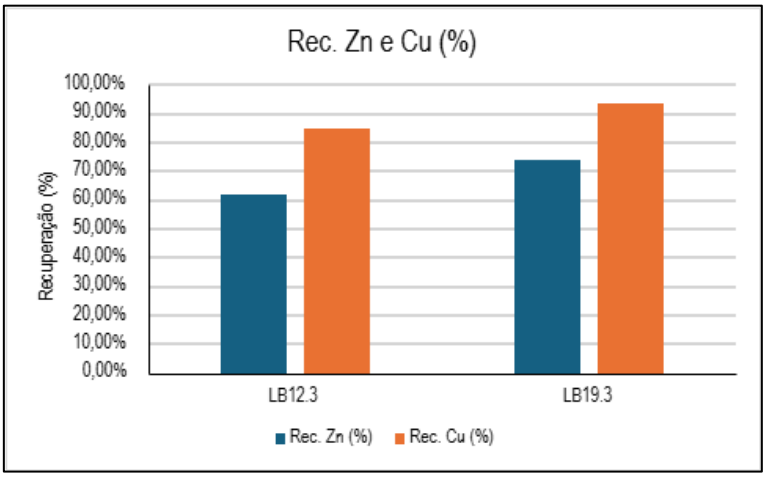


Figura 18 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios exploratórios de isolamento da primeira etapa do protocolo de duas etapas.

Comparando o ensaio LB19.3 com os ensaios completos de duas etapas, verifica-se que a primeira etapa, por si só, recuperou uma parte importante do zinco. No ensaio LB19.3, a recuperação de Zn foi de 74,3%, enquanto nos ensaios LB12.2 e LB25.2 foi de 90,3% e 95,5%, respetivamente. Isto significa que a primeira etapa recuperou cerca de 75,0% do zinco que poderia ser dissolvido no protocolo completo, ficando abaixo dos ensaios de duas etapas em cerca de 16 a 21 p.p. Para o cobre, a diferença foi muito pequena. O ensaio LB19.3 apresentou uma recuperação de 93,5%, valor muito próximo dos obtidos em LB12.2 e LB25.2, entre 93,4% e 94,7%. Assim, a segunda etapa parece contribuir de forma significativa apenas para a recuperação de zinco. Com base nestes resultados, optou-se por avançar para um protocolo de etapa única, permitindo realizar mais ensaios no tempo disponível, mesmo aceitando uma possível redução na recuperação máxima de zinco.

4.2.3. Lixiviação em etapa única, estabelecimento das condições de referência

A transição para o protocolo de etapa única deu origem aos dois primeiros ensaios da série LA: LA5.3 e LA13.3. As condições operacionais foram iguais nos dois ensaios. A única diferença foi a quantidade de $AgNO_3$ adicionada. No ensaio LA5.3 foram usadas 0,9 g de $AgNO_3$, correspondendo aproximadamente a 15000 mg Ag/kg de sólido. Este

valor foi 10 vezes superior à dosagem nominal de 1500 mg/kg. No ensaio LA13.3, a dosagem foi corrigida para 0,09 g de $AgNO_3$, correspondendo a 1500 mg Ag/kg, dentro da gama pretendida. O erro do ensaio LA5.3 foi semelhante ao ocorrido em LB12.3 (secção 4.2.2) e resultou de uma pesagem com desvio de uma ordem de grandeza.

Tabela 21 - Resultados dos ensaios LA5.3 e LA13.3.

Ensaio	Ag (mg/kg)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LA5.3	15000 (erro)	47,6	85,6
LA13.3	1500	80,3	94,0

Os resultados obtidos estão compilados na Tabela 21 e ilustrados na Figura 19. Com a dosagem nominal de prata, no ensaio LA13.3, a recuperação foi de 80,3% para o Zn e de 94,0% para o Cu. No ensaio LA5.3, em que houve sobredosagem de prata, as recuperações foram mais baixas: 47,6% para o Zn e 85,6% para o Cu. Isto corresponde a uma diminuição de 32,7 p.p. na recuperação de Zn e de 8,4 p.p. na recuperação de Cu, em comparação com o ensaio com a dosagem corrigida. Esta diferença foi bastante maior do que a observada entre os ensaios LB12.3 e LB19.3, apesar de a sobredosagem relativa ter sido semelhante, cerca de 10 vezes superior à dosagem nominal em ambos os casos. A razão para esta diferença não é evidente. Uma possível explicação está relacionada com a massa de sólido usada: nos ensaios LA foram usados 40 g enquanto nos ensaios LB foram usados 20 g. Esta diferença poderá alterar a concentração efetiva de prata no licor e, por isso, influenciar o comportamento da reação. No entanto, o estudo detalhado do possível efeito inibidor do excesso de prata está fora do âmbito deste trabalho, devendo ser considerado em estudos futuros.

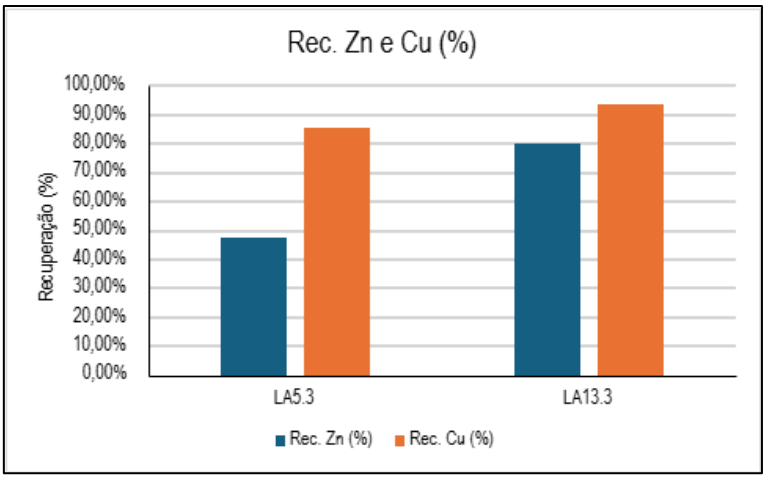


Figura 19 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios de etapa única.

O ensaio LA13.3 foi adotado como condição de referência da série LA, com recuperações de 80,3% para o Zn e de 94,0% para o Cu. Na campanha de otimização LE, a dosagem de prata de referência foi aumentada para 2000 mg/kg, passando o ensaio LE1.26.3 a constituir a condição de referência dessa série, conforme explicado na secção 4.2.4.

4.2.4. Campanha de otimização (série LE)

A campanha de otimização foi estruturada a partir da condição de referência LE1.26.3. em cada ensaio foi alterada apenas uma variável, mantendo as restantes constantes. As variáveis estudadas foram a concentração de H_2SO_4, a concentração de Fe(III) e a dosagem de Ag.

Efeito da concentração de H_2SO_4

O efeito da concentração de ácido sulfúrico foi avaliado nos ensaios LE4.24.3 e LE3.24.3. No ensaio LE4.24.3, usou-se uma concentração de 30 g/L de H_2SO_4. No ensaio LE3.24.3, a concentração foi aumentada para 50 g/L de H_2SO_4. As restantes condições foram mantidas constantes, com 70 g/L de Fe(III) e 2000 mg Ag/kg de sólido. Os resultados estão apresentados na Tabela 22 e representados na Figura 20.

Tabela 22 - Efeito da concentração de H_2SO_4 na recuperação de Zn e Cu. LE1.26.3 como condição de referência.

Ensaio	H_2SO_4 (g/L)	Fe(III) (g/L)	Ag (mg/kg)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LE1.26.3	40	70	2000	81,6	94,3
LE4.24.3	30			81,6	93,7

Ensaio	H_2SO_4 (g/L)	Fe(III) (g/L)	Ag (mg/kg)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LE3.24.3	50			82,1	93,7

A recuperação de Zn variou muito pouco em relação ao ponto central. Para a concentração mais baixa de H_2SO_4, a variação foi de 0,0 p.p. Para a concentração mais elevada, foi de +0,5 p.p. No total, a diferença entre os três ensaios foi de apenas 0,5 p.p. A recuperação de Cu também se manteve praticamente constante, entre 93,7 e 94,3%. Estas diferenças são muito pequenas e podem estar dentro da variabilidade normal de ensaios em lote com material heterogéneo. Por isso, não é possível identificar uma tendência clara associada à concentração de H_2SO_4 na gama testada. Assim, os resultados indicam que, nas condições usadas, o ácido sulfúrico não foi o fator limitante da dissolução.

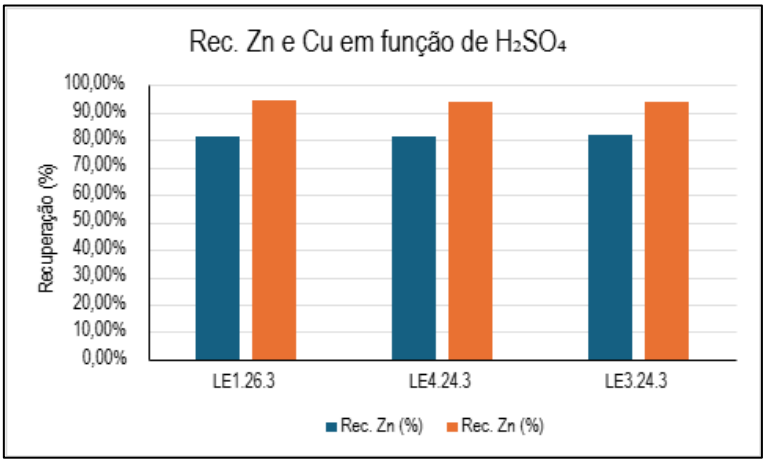


Figura 20 - Efeito da concentração de H_2SO_4 na recuperação de Zn e Cu. A condição de referência LE1.26.3 é assinalada.

Efeito da concentração de $Fe_2(SO_4)_3$

O efeito da concentração de Fe(III) foi avaliado nos ensaios LE6.25.3 e LE5.25.3. No ensaio LE6.25.3, foi usada uma concentração de 60 g/L de Fe(III). No ensaio LE5.25.3, a concentração foi aumentada para 80 g/L de Fe(III). As restantes variáveis foram mantidas constantes. Os resultados estão compilados na Tabela 23 e ilustrados na Figura 21.

Tabela 23 - Efeito da concentração de $Fe_2(SO_4)_3$ na recuperação de Zn e Cu. LE1.26.3 como condição de referência.

Ensaio	H_2SO_4 (g/L)	Fe(III) (g/L)	Ag (mg/kg)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LE1.26.3	40	70	2000	81,6	94,3
LE5.25.3		80		84,8	93,9
LE6.25.3		60		80,4	94,3

A redução da concentração de Fe(III) para 60 g/L não teve efeito significativo na recuperação de Zn, que diminuiu apenas 1,2 p.p. em relação ao ponto central. Por outro lado, o aumento para 80 g/L teve o efeito mais expressivo de toda a campanha LE. Neste ensaio, a recuperação de Zn aumentou para 84,8%, o que representa um ganho de 3,2 p.p. face à condição de referência. Este resultado mostra que a concentração de Fe(III) teve maior influência na dissolução do zinco do que a concentração de ácido sulfúrico. O Fe(III) atua como oxidante na dissolução da esfalerite segundo a reação:

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S^o$$

Assim, o aumento da disponibilidade de Fe(III) poderá favorecer a oxidação da esfalerite e, consequentemente, aumentar a recuperação de zinco (Zhang et al., 2024). A recuperação de Cu manteve-se insensível à variação de Fe(III), permanecendo entre 93,9% e 94,3%.

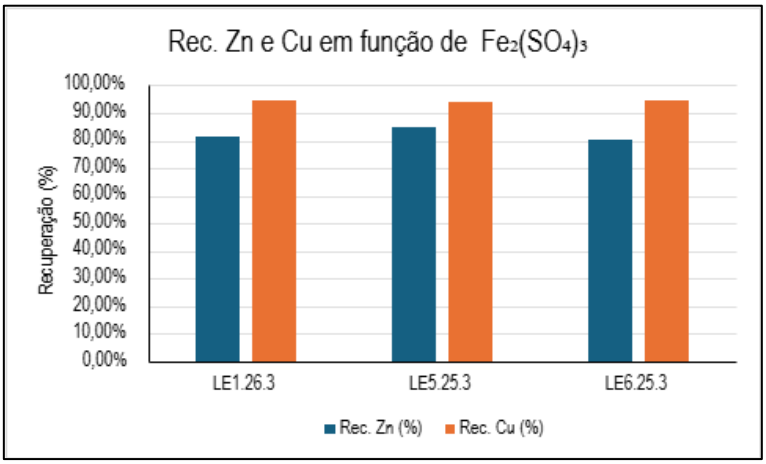


Figura 21 - Efeito da concentração de Fe(III) na recuperação de Zn e Cu. A condição de referência LE1.26.3 é assinalada.

Efeito da dosagem de $AgNO_3$

Na campanha LE, a dosagem de prata usada como referência foi de 2000 mg/kg, em vez dos 1500 mg/kg usados em LA13.3. Assim, o ensaio LE1.26.3 funcionou como ensaio de controlo para a série da prata. O ensaio LA13.3, com 1500 mg Ag/kg, foi incluído como ponto intermédio, permitindo avaliar uma gama mais completa de dosagens: (i) 1000 mg Ag/kg - LE2.26.3; (ii) 1500 mg Ag/kg - LA13.3; (iii) 2000 mg Ag/kg - LE1.26.3. A influência da dosagem de prata foi, assim, avaliada comparando estes três ensaios, mantendo as restantes variáveis constantes. Os resultados estão compilados na Tabela 24 e ilustrados na Figura 22.

Tabela 24 - Efeito da dosagem de Ag na recuperação de Zn e Cu.

Ensaio	H_2SO_4 (g/L)	Fe(III) (g/L)	Ag (mg/kg)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LA13.3	40	70	1500	80,3	94,0
LE1.26.3			2000	81,6	94,3
LE2.26.3			1000	77,5	94,4

A recuperação de Zn aumenta com a dosagem de prata na gama estudada. Com 1000 mg Ag/kg, a recuperação foi de 77,5%. Com 2000 mg Ag/kg, aumentou para 81,6%, o que representa uma diferença total de 4,1 p.p.. No entanto, o aumento não foi igual em toda a gama. Entre 1000 e 1500 mg Ag/kg, o ganho foi de 2,8 p.p. Entre 1500 e 2000 mg Ag/kg, o ganho foi menor, de 1,3 p.p.. Isto sugere que o efeito positivo da prata começa a diminuir à medida que a dosagem aumenta.

A recuperação de Cu manteve-se praticamente constante, entre 94,0 e 94,4%. Assim, dentro da gama testada, a dosagem de prata influenciou sobretudo a recuperação de zinco, sem efeito relevante na recuperação de cobre.

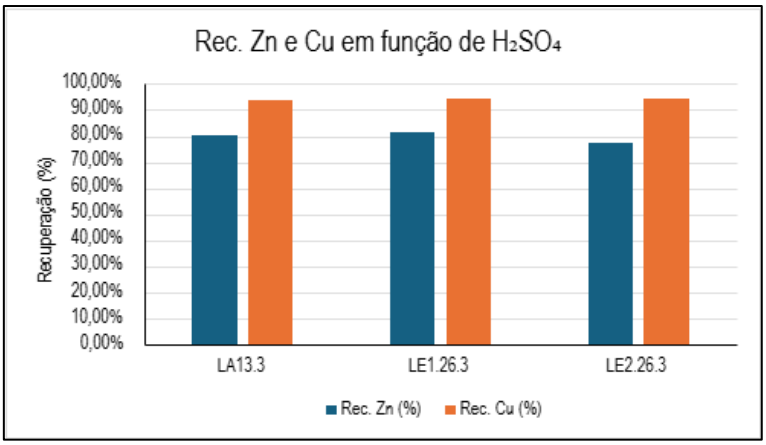


Figura 22 - Efeito da dosagem de Ag na recuperação de Zn e Cu. LA13.3 incluído como ponto intermédio adicional.

Síntese da campanha de otimização

Os resultados da campanha LE permitem comparar o efeito das três variáveis estudadas na recuperação de zinco: concentração de $Fe_2(SO_4)_3$, dosagem de Ag e concentração de H_2SO_4.

A variável com maior impacto foi a concentração de $Fe_2(SO_4)_3$. A recuperação de Zn variou entre 80,4%, no ensaio LE6.25.3, e 84,8%, no ensaio LE5.25.3, correspondendo a uma diferença de 4,4 p.p.. A dosagem de Ag também teve um efeito importante, com uma diferença total de 4,1 p.p. entre os ensaios. No entanto, o efeito não foi linear: a redução da dosagem de 1500 para 1000 mg Ag/kg causou uma perda de 2,8 p.p., enquanto o aumento de 1500 para 2000 mg Ag/kg trouxe apenas um ganho de 1,3 p.p.. Isto sugere que, entre 1500 e 2000 mg Ag/kg, a resposta já se aproxima de um patamar de saturação.

Por outro lado, a concentração de H_2SO_4 não mostrou efeito relevante na gama estudada, com uma diferença total na recuperação de Zn de apenas 0,5 p.p.. A recuperação de Cu manteve-se sempre elevada, acima de 93,7%, em todos os ensaios da campanha LE, indicando que, nas condições testadas, o cobre foi praticamente todo dissolvido, independentemente das alterações nas condições operacionais.

A melhor condição identificada foi o ensaio LE5.25.3, realizado com 80 g/L de Fe(III), 40 g/L de H_2SO_4 e 2000 mg Ag/kg, com recuperação de 84,8% de Zn e 93,9% de Cu. Esta condição foi usada como base para os ensaios seguintes com o concentrado

homogeneizado, descritos na secção 4.2.5, onde as dosagens de reagentes foram ajustadas à maior carga metálica do material.

4.2.5. Ensaios de lixiviação no concentrado homogeneizado

Enquanto os ensaios anteriores, correspondentes às séries LA e LE, foram realizados sobre o material PT1 na forma de resíduo bruto, os três ensaios descritos nesta secção incidem sobre o concentrado obtido por flutuação. Esta abordagem teve como objetivo avaliar a recuperação hidrometalúrgica a partir de material enriquecido. As condições experimentais e os resultados correspondentes encontram-se compilados na Tabela 25.

Tabela 25 - Condições e resultados dos ensaios de lixiviação no concentrado.

Ensaio	Material	H_2SO_4 (g/L)	Fe(III) (g/L)	Ag (mg/kg)	Rec. Zn (%)	Rec. Cu (%)
LE5.16.4.C	Concentrado não homogeneizado	40	80	2000	4,9	68,6
LE5.23.4.C	AH1				65,0	88,5
LE7.23.4.C	AH1	45	155	3900	83,5	93,3

O ensaio LE5.16.4.C foi realizado sobre concentrado não homogeneizado, recolhido diretamente das frações de flutuação sem passar pelo processo de divisão rotativa. Os resultados obtidos foram anómalos, evidenciando uma recuperação de Zn de apenas 4,9% em contraste com uma recuperação de Cu de 68,6%. A explicação mais provável para este comportamento está associada à heterogeneidade do material. Sem homogeneização, a toma de 40 g poderá não representar adequadamente a composição média das frações de flutuação, originando um balanço de massa por FRX distorcido entre alimentação e o resíduo. Este resultado justificou a realização do ensaio LE5.23.4.C com material devidamente homogeneizado (AH1), mantendo inalteradas as condições de lixiviação.

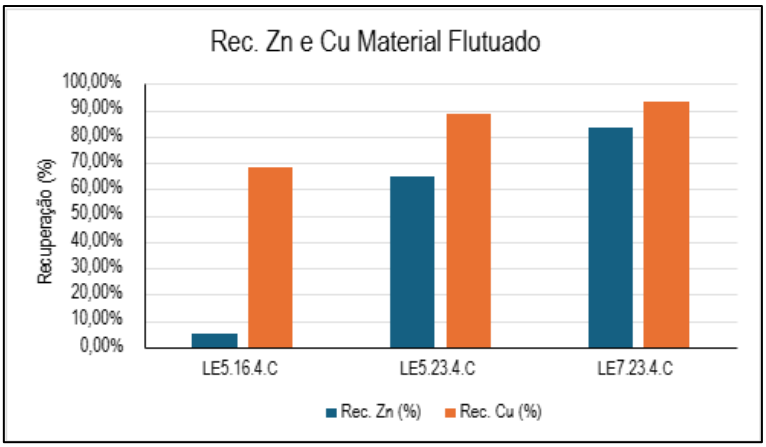


Figura 23 - Recuperação de Zn e Cu nos ensaios de lixiviação aplicados ao concentrado homogeneizado.

A utilização de AH1 como alimentação permitiu elevar as recuperações para 65,0% de Zn e 88,5% de Cu, representando incrementos de 60,1 p.p. e 19,9 p.p., respetivamente, relativamente ao ensaio LE5.16.4.C. Estes resultados evidenciam que a homogeneização do concentrado é essencial para garantir a representatividade da amostra e a fiabilidade dos balanços de massa. Ainda assim, comparando com o ensaio equivalente realizado sobre o resíduo bruto nas mesmas condições operatórias (LE5.25.3: Rec. Zn = 84,8%, Rec. Cu = 93,9%), o ensaio LE5.23.4.C apresentou recuperações inferiores em 19,8 p.p. para o Zn e 5,4 p.p. para o Cu. Esta diferença poderá resultar da maior carga metálica do concentrado, cerca de duas vezes superior à do resíduo bruto no caso do Zn (2,72% face a 1,35%), aumentando a exigência de oxidante por unidade de massa de sólido para que sejam atingidas recuperações comparáveis.

Para verificar se a maior carga metálica poderia ser compensada por um aumento proporcional das dosagens de reagentes, realizou-se o ensaio LE7.23.4.C com o material AH1. As dosagens de sulfato férrico e nitrato de prata foram aproximadamente duplicadas face às utilizadas em LE5.23.4.C, atingindo Fe(III) = 155 g/L e Ag = 3 900 mg/kg, tendo a concentração de H_2SO_4 sido ligeiramente aumentada para 45 g/L. Nestas condições, a recuperação de Zn aumentou para 83,5% e a de Cu para 93,3%, aproximando-se dos valores obtidos no resíduo com as condições LE5. Assim, os resultados sugerem que a limitação observada no concentrado em condições LE5 estava associada sobretudo à insuficiência relativa de reagentes face à maior carga metálica, sendo mitigada pelo aumento proporcional das dosagens.

4.2.6. Síntese da campanha de lixiviação

A campanha de lixiviação seguiu uma trajetória de simplificação progressiva do protocolo, motivada por restrições práticas de tempo experimental, sem perder de vista o objetivo de maximizar a recuperação de zinco e cobre. Os protocolos multietapa correspondentes às séries LB e LC demonstraram recuperações de Zn entre 90,3% e 97,3%. No entanto, a duração efetiva de cada ensaio, superior a 20 h no caso dos protocolos de duas etapas e a 26 h no caso de três etapas, inviabilizava a realização de uma campanha de otimização com um número suficiente de ensaios. O isolamento da primeira etapa, no ensaio LB19.3, permitiu quantificar a perda associada à simplificação: cerca de 16 a 21 p.p. em Zn relativamente ao protocolo completo, com impacto negligenciável na recuperação de Cu.

A transição para o protocolo de etapa única, correspondente à série LA, permitiu estabelecer o ensaio LA13.3 como condição de referência, com recuperação de Zn de 80,3% e recuperação de Cu de 94,0%, em condições de H_2SO_4 = 40 g/L, Fe(III) = 70 g/L e Ag = 1 500 mg/kg. Os erros de dosagem de $AgNO_3$ documentados nos ensaios LA5.3 e LB12.3 revelaram, de forma não planeada, que sobredosagens de prata da ordem de 10 vezes produzem reduções substanciais na recuperação de Zn: −32,7 p.p. em LA5.3 e −12,4 p.p. em LB12.3 relativamente às respetivas condições com dosagem correta. O mecanismo subjacente a este efeito não foi, contudo, caracterizado no âmbito deste trabalho.

A campanha de otimização LE identificou a concentração de Fe(III), adicionado na forma de $Fe_2(SO_4)_3$, como a variável com maior capacidade de melhoria da recuperação de Zn na gama estudada. A condição mais favorável no resíduo bruto, correspondente ao ensaio LE5.25.3 com Fe(III) = 80 g/L, atingiu uma recuperação de Zn de 84,8% e uma recuperação de Cu de 93,9%. A aplicação desta condição ao concentrado homogeneizado AH1 evidenciou a necessidade de aumentar proporcionalmente as dosagens de reagentes, em resposta à maior carga metálica. Assim, o ensaio LE7.23.4.C, realizado com Fe(III) = 155 g/L e Ag = 3 900 mg/kg, permitiu atingir 83,5% de recuperação de Zn e 93,3% de recuperação de Cu, valores comparáveis aos obtidos no resíduo bruto sob as condições de referência da campanha LE.

Ao longo de toda a campanha, a métrica primária de avaliação foi a recuperação calculada por balanço de massa com base em análises por FRX, por garantir coerência

analítica entre a alimentação e o resíduo sólido. A avaria do equipamento de digestão por micro-ondas durante a campanha impossibilitou a digestão ácida dos sólidos, inviabilizando o cálculo de recuperação por AAS em modo balanço de massa. Os licores de lixiviação dos ensaios da série LE foram analisados por AAS, permitindo caracterizar a composição da solução de lixiviação. Estes resultados encontram-se compilados na Tabela 26 e são apresentados a título complementar, não sendo utilizados como métrica principal de recuperação.

Tabela 26 - Concentrações de Zn e Cu no licor de lixiviação (1.ª etapa) determinadas por AAS, para os ensaios com dados disponíveis.

Ensaio	Zn licor (g/L)	Cu licor (g/L)
LE1.26.3	2,013	0,489
LE2.26.3	1,812	0,448
LE3.24.3	2,004	0,454
LE4.24.3	2,005	0,475
LE5.25.3	2,031	0,502
LE6.25.3	1,808	0,498
LE5.16.4.C	1,755	0,449
LE5.23.4.C	2,427	0,545
LE7.23.4.C	3,345	0,549

4.3. Extração por Solventes

4.3.1. Efeito do rácio A:O

O efeito do rácio entre a fase aquosa e a fase orgânica, A:O, foi avaliado nos ensaios SX-1, SX-3 e SX-2, correspondendo aos rácios 1:1, 1:2 e 1:3, respetivamente. Em todos os ensaios a concentração de Acorga foi mantida constante em 20% (v/v).

Os ensaios SX-1 e SX-3 foram realizados com o licor LE6.25.3, com concentrações de zinco e cobre de 1,808 g/L e 0,499 g/L, respetivamente. Por sua vez, o ensaio SX-2 foi efetuado com o licor LE4.24.3, contendo 2,005 g/L de zinco e 0,476 g/L de cobre. Embora as composições das soluções de alimentação sejam semelhantes, não são totalmente idênticas, pelo que esta diferença deve ser considerada como uma limitação na comparação direta dos resultados.

Os resultados estão compilados na Tabela 27.

Tabela 27 - Efeito do rácio A:O na extração de Cu e Zn. Acorga = 20% (v/v) em todos os ensaios.

Ensaio	A:O	Acorga (%)	Extração de Cu (%)	Extração de Zn (%)	Seletividade de Cu/Zn (β)	Cu aquosa final (g/L)	Zn aquosa final (g/L)
SX-1	1:1	20	66,6	30,7	4,50	0,167	1,253
SX-3	1:2		79,6	34,3	7,47	0,102	1,187
SX-2	1:3		86,1	33,9	12,13	0,066	1,326

O aumento da proporção de fase orgânica teve um efeito pronunciado na extração de cobre. A percentagem de extração de Cu aumentou de 66,6% no ensaio SX-1 para 79,6% no SX-3 e 86,1% no SX-2, correspondendo a uma variação total de 19,5 p.p. Em concordância com este comportamento, a concentração de Cu na fase aquosa final diminuiu de 0,167 g/L para 0,066 g/L, evidenciando a maior capacidade de carga da fase orgânica para extrair à medida que o seu volume aumenta. Por outro lado, a extração de zinco manteve-se baixa e relativamente constante nos três ensaios, variando entre 30,7 e 34,3%. Não se observou uma tendência clara da extração de Zn com o rácio A:O, o que sugere que, na gama de condições estudadas, a co-extração de Zn pela Acorga é pouco influenciada por esta variável.

O coeficiente de seletividade Cu/Zn aumentou de forma expressiva com o aumento da fração orgânica, passando de 4,50 no ensaio SX-1 para 12,13 no ensaio SX-2. Este resultado indica que rácios A:O mais baixos, isto é, com maior proporção de fase orgânica, favorecem não só a extração de Cu, mas também a seletividade relativamente ao Zn.

Assim, entre as condições avaliadas nesta série de ensaios, o SX-2, realizado com um rácio A:O de 1:3, apresentou o desempenho mais favorável, combinando a maior extração de cobre com o coeficiente de seletividade Cu/Zn mais elevado.

4.3.2. Efeito da concentração de Acorga

O efeito da concentração de Acorga foi avaliado em duas subséries de ensaios, mantendo constante o rácio A:O em cada uma delas. Na primeira subsérie, realizada com A:O = 1:1, foram comparados os ensaios SX-1 e SX-5, com concentrações de Acorga de 20% e 30% (v/v), respetivamente. Na segunda subsérie, realizada com A:O = 1:2, foram comparados os ensaios SX-4 e SX-3, com concentrações de Acorga de 10% e 20% (v/v), respetivamente. Em ambas as subséries, os ensaios foram efetuados com licores de alimentação de composição ligeiramente distinta, nomeadamente LE6.25.3 e LE5.25.3. Esta diferença deve ser considerada na interpretação quantitativa dos resultados, uma vez que pode influenciar diretamente a percentagem de extração e os coeficientes de seletividade obtidos. Os resultados estão compilados na Tabela 28.

Tabela 28 - Efeito da concentração de Acorga na extração de Cu e Zn.

Ensaio	A:O	Acorga (%)	Extração de Cu (%)	Extração de Zn (%)	Seletividade de Cu/Zn (β)	Cu aquoso final (g/L)	Zn aquoso final (g/L)
SX-1	1:1	20	66,6	30,7	4,50	0,167	1,253
SX-5		30	61,66	35,4	2,92	0,193	1,311
SX-4	1:2	10	61,4	35,2	2,93	0,194	1,316
SX-3		20	79,6	34,3	7,47	0,102	1,187

Em nenhuma das subséries avaliadas o aumento da concentração de Acorga se traduziu numa melhoria da extração de cobre.

Para o rácio A:O = 1:1, o aumento da concentração de Acorga de 20% para 30% (v/v) conduziu a uma diminuição da extração de Cu, de 66,6% no ensaio SX-1 para 61,6% no ensaio SX-5, correspondendo a uma redução de 5,0 p.p. Esta diminuição foi acompanhada por uma redução do coeficiente de seletividade Cu/Zn, de 4,50 para 2,92.

Na subsérie realizada com A:O = 1:2, verificou-se igualmente que a menor concentração de Acorga teve um impacto negativo na extração de Cu. A redução da concentração de 20% para 10% (v/v), correspondente à comparação entre os ensaios SX-3 e SX-4, resultou numa diminuição mais acentuada da extração de Cu, de 79,6% para 61,4%, equivalente a 18,2 p.p. O coeficiente de seletividade Cu/Zn também diminuiu, passando de 7,47 para 2,93.

A extração de Zn manteve-se relativamente constante em todos os ensaios desta secção, variando entre 30,7% e 35,4%. Não se observou uma tendência sistemática com a concentração de Acorga, o que confirma o comportamento anteriormente identificado na secção 4.3.1. Estes resultados sugerem que, nas condições estudadas, a concentração de Acorga influencia sobretudo a extração e a seletividade do cobre, enquanto a co-extração de zinco permanece pouco sensível a esta variável.

4.3.3. Síntese da campanha de extração por solventes

A campanha de extração por solventes permitiu identificar o rácio A:O como a variável com maior influência no desempenho do sistema Acorga/querosene na separação Cu/Zn. Nos ensaios realizados com concentração de Acorga fixa em 20% (v/v), a extração de Cu aumentou de 66,6% para 86,1% com a diminuição do rácio A:O de 1:1 para 1:3. Este comportamento evidencia que o aumento da proporção de fase orgânica favorece a transferência de cobre para a fase orgânica.

Por outro lado, a concentração de Acorga não demonstrou efeito positivo na gama estudada. O aumento da concentração de 20% para 30% (SX-1 vs. SX-5) resultou numa diminuição da extração de Cu e da seletividade Cu/Zn. De forma geral, a redução da concentração de Acorga de 20% para 10% (SX-3 vs. SX-4) também conduziu a uma redução da extração de Cu e do coeficiente de seletividade β. Assim, nas condições avaliadas, a alteração da concentração de Acorga não permitiu melhorar o desempenho global do sistema.

A condição mais favorável identificada foi o ensaio SX-2, realizado com A:O = 1:3 e Acorga = 20% (v/v). Este ensaio apresentou a maior extração de Cu, de 86,1%, e o coeficiente de seletividade β Cu/Zn mais elevado, 12,13, sendo por isso considerado o melhor compromisso entre eficiência de extração de Cu e seletividade face ao Zn. Um padrão comum a todos os ensaios foi a co-extração de zinco, que se manteve entre 30,7% e 35,4%, independentemente das condições operacionais estudadas. Este comportamento indica que, embora a Acorga M5640 favoreça preferencialmente a extração de cobre, não impede a transferência parcial de zinco para a fase orgânica.

A Acorga M5640 é um extratante à base de oxima desenvolvido especificamente para a extração seletiva de cobre, não sendo, por isso, o reagente mais adequado para a recuperação de zinco. A sua utilização nesta campanha teve um carácter exploratório, com o objetivo de estabelecer um resultado de referência para o comportamento do sistema antes da avaliação de extratantes mais apropriados para a recuperação de Zn.

Deste modo, a seleção e o estudo de um extratante específico para o zinco presente no licor de lixiviação de PT1 constituem uma linha de trabalho futuro. Esta etapa será essencial para viabilizar a recuperação efetiva de ambos os metais por extração por solventes.

4.4. Modelação Preditiva

4.4.1. Enquadramento e abordagem metodológica

A modelação preditiva desenvolvida neste trabalho tem um carácter explicitamente exploratório, tendo como principal objetivo identificar e hierarquizar a influência relativa das variáveis operacionais nas respostas dos processos de flutuação e lixiviação. A reduzida dimensão dos conjuntos de dados disponíveis, constituídos por 14 ensaios de flutuação e 7 ensaios de lixiviação, não permite desenvolver modelos com capacidade preditiva quantitativa robusta. Assim, os resultados obtidos devem ser interpretados exclusivamente como uma análise comparativa da importância relativa das variáveis, e não como uma ferramenta de previsão aplicável à escala industrial.

Foram construídos dois conjuntos de modelos independentes, um para cada processo, uma vez que a flutuação e a lixiviação apresentam variáveis de entrada distintas. Dentro de cada processo, cada variável-resposta é modelada separadamente. Para este efeito, foram utilizados dois algoritmos com fundamentos matemáticos diferentes: *Ridge*

Regression e *Random Forest*. Estes algoritmos foram aplicados individualmente a cada resposta, resultando num total de doze modelos.

A validação dos modelos foi efetuada por *Leave-One-Out Cross-Validation* (LOO-CV), considerada a abordagem mais adequada para conjuntos de dados de dimensão muito reduzida. Os valores obtidos para o coeficiente de determinação R^2 foram maioritariamente negativos, o que confirma a ausência de capacidade preditiva quantitativa fiável. Este resultado é reportado de forma explícita e reforça o enquadramento exploratório da modelação, em vez de o contrariar.

4.4.2. Modelo de lixiviação

A base de dados utilizada para a modelação da lixiviação inclui os sete ensaios da campanha de otimização LE, correspondentes aos ensaios LE1.26.3 a LE6.25.3, incluindo LA13.3 como ponto central, descritos na secção 4.2.4. As variáveis de entrada consideradas foram a concentração de H_2SO_4 (g/L), a concentração de Fe(III) (g/L) e a dosagem de Ag (mg/kg). As variáveis-resposta foram a recuperação de Zn e a recuperação de Cu, ambas calculadas por balanço de massa com base nos resultados de FRX. Os ensaios realizados com alimentação de concentrado, identificados pelo sufixo «C» (por exemplo, LE7.23.4.C), foram excluídos da modelação. Esta opção deve-se ao facto de estes ensaios apresentarem teores de Zn aproximadamente duas vezes superiores aos do resíduo PT1, cerca de 2,7% face a 1,3%. A sua inclusão introduziria uma variável adicional não controlada, associada à alimentação, o que seria particularmente crítico num conjunto de dados com apenas sete ensaios.

As métricas de desempenho obtidas por LOO-CV estão compiladas na Tabela 29. Para a recuperação de Zn, a amplitude observada foi de 7,3 p.p., variando entre 77,5% e 84,8%. Os valores de MAE obtidos foram de 2,87 p.p. para o modelo *Ridge Regression* e de 1,75 p.p. para o modelo *Random Forest*. No entanto, em ambos os casos, os valores de R^2 foram negativos, indicando ausência de capacidade preditiva quantitativa fiável.

No caso da recuperação de Cu, a amplitude experimental foi ainda mais reduzida, correspondendo a apenas 0,74 p.p., entre 93,68% e 94,42%. Os modelos ajustados para esta resposta foram inteiramente não informativos, com valores de R^2 de −4,62 para *Ridge Regression* e −0,36 para *Random Forest*. Embora os valores absolutos de MAE sejam aparentemente baixos, 0,54 e 0,31 p.p., respetivamente, estes não devem ser interpretados

como evidência de bom desempenho. Considerando que a amplitude total da resposta é de apenas 0,74 p.p., erros desta magnitude são elevados em termos relativos e confirmam a limitada utilidade preditiva dos modelos para a recuperação de Cu.

Tabela 29 - Métricas de desempenho por LOO-CV, modelo de lixiviação.

Resposta	Amplitude (p.p.)	MAE Ridge	R^2 Ridge	MAE RF	R^2 RF
Rec. Zn	7,3	2,87	-1,38	1,75	-0,11
Rec. Cu	0,74	0,54	-4,62	0,31	-0,36

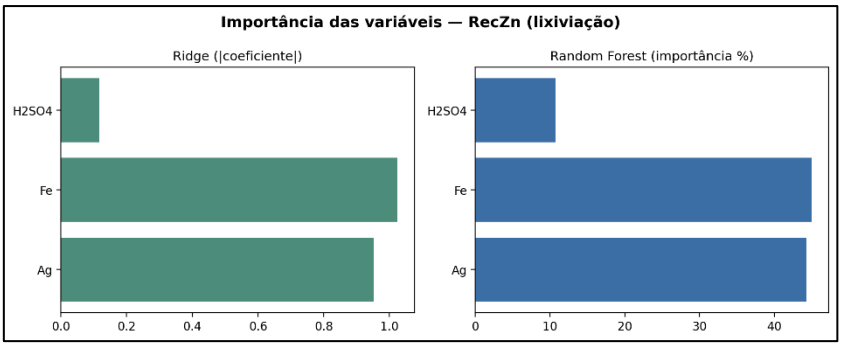


Figura 24 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Zn na lixiviação, segundo *Ridge Regression* e *Random Forest*.

A Tabela 30 apresenta a importância relativa de cada variável na recuperação de Zn, de acordo com os dois algoritmos. Em ambos os modelos, o Fe(III) e a Ag surgem como variáveis influentes, com importâncias muito próximas entre si. No modelo *Ridge Regression*, estas variáveis apresentam coeficientes positivos de +1,02 e +0,95, respetivamente. De forma consistente, no modelo *Random Forest*, as respetivas importâncias relativas são de 45,0% para o Fe(III) e 44,3% para a Ag.

Em contraste, o H_2SO_4 apresenta uma influência substancialmente inferior, com um coeficiente Ridge de apenas +0,12 e uma importância relativa de 10,7% no modelo *Random Forest*. A concordância entre os dois algoritmos quanto à hierarquia das variáveis reforça a robustez desta interpretação no contexto exploratório adotado.

O sinal positivo dos coeficientes associados ao Fe(III) e à Ag é coerente com os resultados experimentais descritos em 4.2.4, nos quais o aumento destas variáveis esteve

associado a uma maior recuperação de Zn na campanha LE. Assim, embora os modelos não apresentem capacidade preditiva quantitativa fiável, os resultados sugerem que o Fe(III) e a Ag foram os principais fatores associados à variação observada na recuperação de Zn.

Tabela 30 - Importância das variáveis para a recuperação de Zn (lixiviação).

Variável	Coef. Ridge	Import. RF (%)	Leitura
Fe(III)	+1,02	45,0	Dominante
Ag	+0,95	44,3	Dominante
H_2SO_4	+0,12	10,7	Marginal

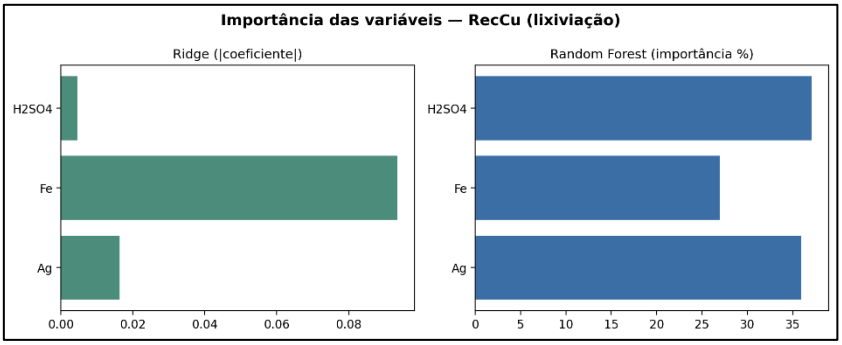


Figura 25 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Cu na lixiviação. A distribuição uniforme das importâncias RF e os coeficientes Ridge próximos de zero refletem a ausência de variável dominante numa resposta de amplitude 0,74 p.p.

Para a recuperação de Cu, os resultados dos modelos não indicam a existência de uma influência clara de qualquer uma das variáveis operacionais avaliadas. No modelo *Ridge Regression*, todos os coeficientes se aproximam de zero, sugerindo uma ausência de relação linear relevante entre as variáveis de entrada e a recuperação de cobre. De forma semelhante, o modelo *Random Forest* distribui a importância relativa de forma quase uniforme pelas três variáveis, com 27,0% para o Fe(III), 35,9% para a Ag e 37,1% para o H_2SO_4. Este padrão deve ser interpretado como uma repartição associada ao ruído do conjunto de dados, e não como evidência de influência real das variáveis sobre a recuperação de Cu.

Esta interpretação é consistente com o comportamento experimental observado, uma vez que a recuperação de Cu se manteve praticamente constante ao longo de toda a gama de condições ensaiadas, com um valor médio de 94,0 ± 0,3%. A reduzida variabilidade da resposta não fornece informação suficiente para que os modelos

identifiquem relações estatisticamente significativas entre as condições operacionais e a recuperação de Cu.

Assim, embora os modelos não tenham capacidade preditiva para esta resposta, os resultados confirmam, por via estatística, a robustez da dissolução de cobre nas condições estudadas na campanha LE. Este comportamento está de acordo com os resultados experimentais apresentados na secção 4.2.4.

4.4.3. Modelo de flutuação

A base de dados utilizada para a modelação da flutuação inclui 14 ensaios da campanha F9–F23, tendo sido excluído o ensaio F19 devido à ausência de registo das respetivas condições operacionais. As variáveis de entrada consideradas foram a percentagem de sólidos, a dosagem dos coletores A e B, expressa em gotas, a dosagem de espumante, também expressa em gotas, e o caudal de ar (L/min). As variáveis-resposta modeladas foram a recuperação de Zn, a recuperação de Cu, o teor de Zn e o teor de Cu no concentrado primário. A Tabela 31 resume a variação efetiva de cada variável ao longo da campanha, permitindo contextualizar o domínio experimental utilizado na modelação.

Tabela 31 - Variação das condições operacionais na campanha de flutuação.

Variável	Valores observados	Interpretável?
% sólidos	40 / 43 / 45 / 47	Sim
Espumante (gotas)	8 / 10 / 12	Sim
Caudal de ar (L/min)	2 / 5	Sim, com granularidade limitada
Coletor A (gotas)	8 (13 ensaios) / 6 (1 ensaio)	Não
Coletor B (gotas)	8 (13 ensaios) / 6 (1 ensaio)	Não

Os coletores A e B variam apenas num único ensaio cada, o que impossibilita a separação estatística do seu efeito relativamente às particularidades desse ensaio isolado. Apesar desta limitação, ambas as variáveis foram mantidas nos modelos, de modo a preservar a fidelidade às condições experimentais efetivamente ensaiadas. No entanto, a sua importância não é interpretável quantitativamente, razão pela qual estas variáveis estão assinaladas nas figuras com barras a cinzento tracejado.

As métricas de desempenho dos modelos estão compiladas na Tabela 32. As recuperações de Zn e Cu apresentam amplitudes elevadas, de 52,9 e 59,8 p.p., respetivamente. Contudo, os erros médios absolutos são também elevados: para o modelo *Ridge Regression*, os MAE foram de 12,14 p.p. para Zn e 13,83 p.p. para Cu; para o modelo *Random Forest*, os MAE correspondentes foram de 12,95 e 14,97 p.p. Adicionalmente, os valores de R^2 foram maioritariamente negativos, confirmando a ausência de capacidade preditiva quantitativa fiável.

Os teores de Zn e Cu no concentrado primário apresentam amplitudes mais reduzidas, de 4,7 e 0,43 p.p., respetivamente. Ainda assim, os erros obtidos são proporcionalmente relevantes face à variação total observada, reforçando que os modelos devem ser interpretados apenas no contexto exploratório de hierarquização de variáveis, e não como ferramentas de previsão quantitativa.

Tabela 32 - Métricas de desempenho por LOO-CV, modelo de flutuação: amplitude observada, erro absoluto médio (MAE) e coeficiente de determinação (R^2) para *Ridge Regression* e *Random Forest*, por variável-resposta

Resposta	Amplitude (p.p.)	MAE Ridge	R^2 Ridge	MAE RF	R^2 RF
Rec. Zn	52,9	12,14	-0,22	12,95	-0,32
Rec. Cu	59,8	13,83	0,05	14,97	-0,04
Teor Zn	4,7	1,09	-0,15	1,14	-0,26
Teor Cu	0,43	0,10	-0,27	0,11	-0,43

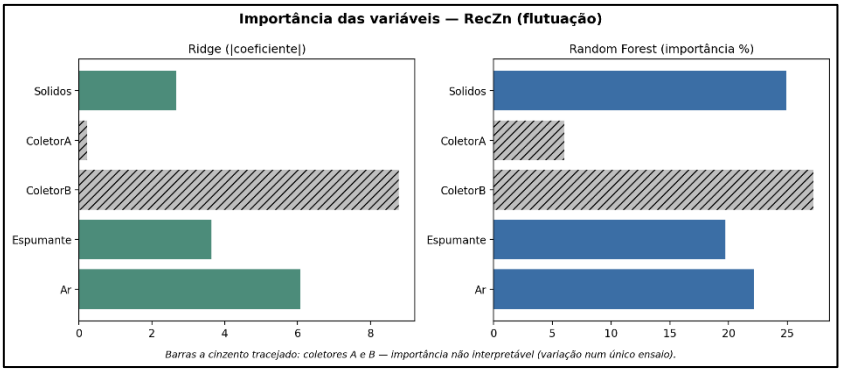


Figura 26 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Zn na flutuação. Barras a cinzento tracejado assinalam os coletores A e B, cuja importância não é interpretável.

Excluindo os coletores A e B, cuja interpretação estatística é limitada pelas razões anteriormente referidas, ambos os algoritmos identificam a percentagem de sólidos, o

caudal de ar e o espumante como as variáveis com maior influência nas recuperações de Zn e Cu. Estas variáveis apresentam pesos comparáveis entre si, sugerindo que, dentro da gama experimental estudada, o desempenho da flutuação foi condicionado sobretudo pelas condições físicas e hidrodinâmicas do sistema.

No modelo *Ridge Regression*, os coeficientes associados à percentagem de sólidos, ao caudal de ar e ao espumante são negativos. Este resultado indica que, na gama de condições ensaiadas, o aumento destas variáveis esteve associado a uma diminuição das recuperações de Zn e Cu. Esta tendência é coerente com a análise direta dos dados experimentais apresentada na secção 4.1, na qual se observou uma redução do desempenho da flutuação em condições de maior percentagem de sólidos, maior arejamento ou maior adição de espumante.

O coletor B apresenta, no entanto, coeficientes Ridge anómalos de +8,78 para a recuperação de Zn e +9,87 para a recuperação de Cu. Estes valores devem ser interpretados como um artefacto estatístico e não como evidência de um efeito positivo real. O coletor B varia apenas num ensaio, F15, que corresponde precisamente ao ensaio com as recuperações mais baixas de toda a campanha. Esta coincidência impede o modelo linear de distinguir o efeito específico do coletor B das restantes particularidades desse ensaio, levando-o a atribuir espuriamente a esta variável uma parte desproporcionada da variação observada.

O modelo *Random Forest* mostrou-se mais robusto a esta limitação, atribuindo ao coletor B uma importância relativa de 27,2%, nivelada com a das restantes variáveis. Ainda assim, devido ao facto de esta variável ter sido alterada apenas num ensaio, a sua importância deve ser interpretada com cautela e não permite retirar conclusões quantitativas sobre o efeito real do coletor B.

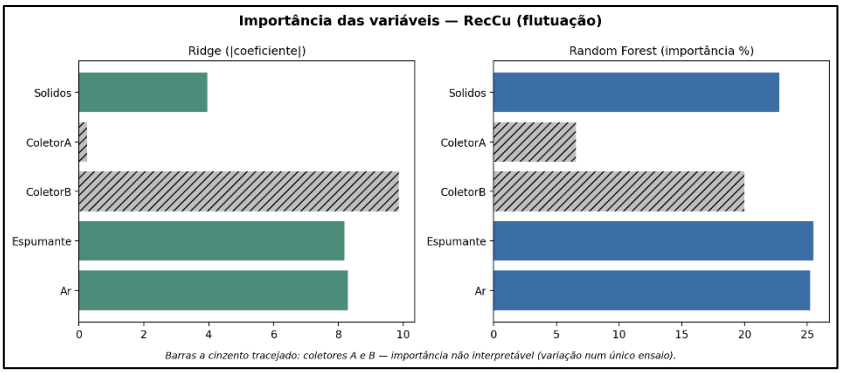


Figura 27 - Importância relativa das variáveis operacionais para a recuperação de Cu na flutuação.

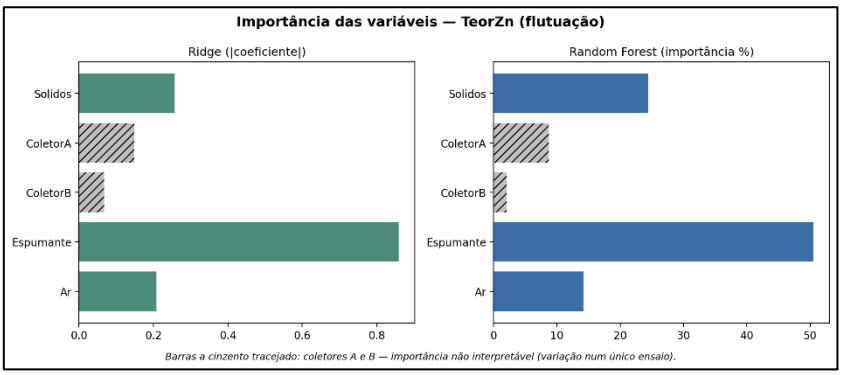


Figura 28 - Importância relativa das variáveis operacionais para o teor de Zn no concentrado de flutuação.

Para os teores de Zn e Cu no concentrado primário, o espumante surge como variável dominante em ambos os algoritmos e para ambos os metais. No modelo *Random Forest*, a importância relativa do espumante foi de 50,5% para o teor de Zn e de 32,7% para o teor de Cu. De forma consistente, os coeficientes obtidos pelo modelo *Ridge Regression* apresentam sinal positivo, sugerindo que, na gama de condições ensaiadas, o aumento da dosagem de espumante esteve associado a teores mais elevados no concentrado.

Ao contrário do observado para as recuperações, o artefacto estatístico associado ao coletor B não se manifesta de forma relevante nos modelos dos teores. Isto deve-se ao facto de o ensaio F15, embora tenha apresentado recuperações anormalmente baixas, ter registado teores de concentrado dentro da gama de valores observada nos restantes ensaios. Consequentemente, os coeficientes associados ao coletor B não foram arrastados por esse comportamento extremo.

Deste modo, os resultados obtidos para os teores de Zn e Cu no concentrado são considerados mais robustos do que os resultados relativos às recuperações. Ainda assim,

devem continuar a ser interpretados no contexto exploratório definido para esta modelação, uma vez que a reduzida dimensão da base de dados limita a capacidade de generalização dos modelos.

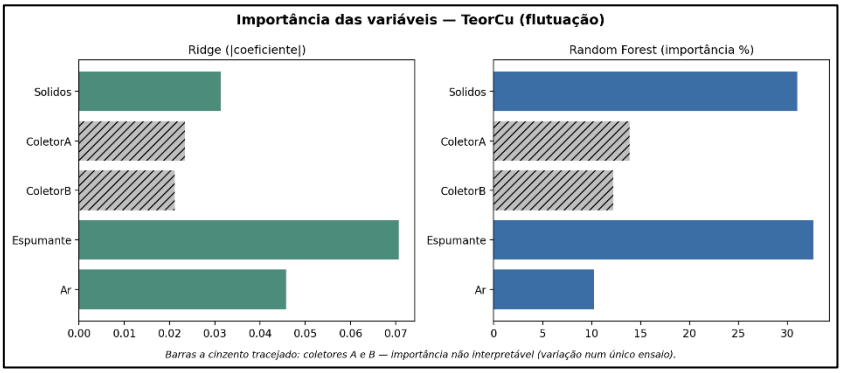


Figura 29 - Importância relativa das variáveis operacionais para o teor de Cu no concentrado de flutuação.

4.4.4. Síntese da modelação preditiva

A modelação preditiva exploratória permitiu hierarquizar a influência das variáveis operacionais nos dois processos estudados, embora com graus de solidez distintos consoante a resposta considerada.

No caso da lixiviação, o resultado mais robusto é a identificação do Fe(III) e da Ag como variáveis determinantes para a recuperação de Zn. Ambas apresentaram pesos semelhantes entre si e substancialmente superiores ao do H_2SO_4. Esta conclusão é sustentada pela convergência entre os dois algoritmos utilizados, *Ridge Regression* e *Random Forest*, e é coerente com os resultados experimentais obtidos na campanha LE. A recuperação de Cu constitui, por sua vez, um resultado negativo, mas igualmente sólido. A amplitude observada para esta resposta foi de apenas 0,74 p.p., não oferecendo variabilidade suficiente para que os modelos identificassem padrões significativos. Este resultado confirma, por via estatística, que a dissolução do cobre foi elevada e praticamente constante nas condições estudadas, mantendo-se independente das condições de oxidação ensaiadas.

Na flutuação, o espumante surgiu como a variável mais influente sobre os teores de Zn e Cu no concentrado. Este resultado é considerado robusto por duas razões: os dois algoritmos convergem na mesma hierarquia de variáveis e, ao contrário do que sucede nas recuperações, os coeficientes dos modelos de teor não são distorcidos pelo ensaio F15. Recorde-se que, nos modelos de recuperação, o coletor B, alterado apenas nesse

ensaio, recebeu um peso espúrio por coincidir com as recuperações mais baixas da campanha (secção 4.4.3). Para as recuperações de Zn e Cu, a percentagem de sólidos, o caudal de ar e a dosagem de espumante foram identificados como as variáveis com maior influência. No entanto, esta interpretação deve ser considerada apenas indicativa, dado que os resultados da *Ridge Regression* são afetados pelo artefacto associado ao coletor B. A importância atribuída aos coletores A e B não é interpretável em nenhuma das respostas modeladas, dado que cada uma destas variáveis variou num único ensaio. Esta limitação impede a separação estatística entre o possível efeito dos coletores e as particularidades específicas dos ensaios em que foram alterados.

Assim, a solidez da modelação desenvolvida não reside nas métricas de desempenho preditivo, que confirmam de forma generalizada a ausência de capacidade preditiva quantitativa fiável. O principal argumento de robustez está na convergência entre dois algoritmos de fundamentos matemáticos distintos. Sempre que ambos identificam a mesma hierarquia de variáveis, a conclusão adquire robustez interpretativa no âmbito exploratório em que foi concebida.

4.5. Síntese da Rota Integrada

4.5.1. Desempenho sequencial da rota integrada

O resíduo PT1 da mina de Neves-Corvo apresenta teores de 1,35% de Zn e de 0,34% de Cu. Embora estes valores sejam baixos, a sua relevância económica potencial deve ser considerada à escala da deposição existente. A rota processual estudada neste trabalho integrou três etapas sequenciais: flutuação, lixiviação oxidativa e extração por solventes. O desempenho global da rota resulta, assim, do encadeamento destas etapas, sendo cada uma condicionada pelos resultados da anterior.

A etapa de flutuação permitiu concentrar o Zn e o Cu presentes no resíduo, produzindo um concentrado com teor médio de 2,73% de Zn e de 0,42% de Cu, correspondendo a um enriquecimento de aproximadamente 2,0 vezes para o Zn e 1,2 vezes para o Cu relativamente à alimentação inicial. Ao longo da campanha F9–F23, as frações com teor de Zn superior a 2%, critério aplicado individualmente a cada fração, foram homogeneizadas para constituir as amostras AH1–AH8, posteriormente utilizadas nas etapas subsequentes. As melhores recuperações globais obtidas na flutuação, considerando o conjunto dos concentrados C1 e C2, foram de 85,9% para o Zn, no ensaio

F12, e de 75,0% para o Cu, no ensaio F13. O facto de estes valores máximos terem sido obtidos em ensaios distintos evidencia o compromisso entre recuperação e seletividade característico do processo de flutuação.

A lixiviação oxidativa do concentrado homogeneizado, nas condições mais favoráveis identificadas, correspondentes ao ensaio LE7.23.4.C, com Fe(III) = 155 g/L e Ag = 3 900 mg/kg, permitiu atingir recuperações de 83,5% de Zn e 93,3% de Cu. Considerando a combinação sequencial das melhores recuperações obtidas na flutuação e na lixiviação, a recuperação global acumulada estimada para o Zn, relativamente ao resíduo original, é de aproximadamente 71,7% (85,9% × 83,5%). De forma semelhante, para o Cu, a recuperação global acumulada até ao licor de lixiviação é de aproximadamente 69,9% (75,0% × 93,3%). Estes valores devem ser interpretados como estimativas indicativas, uma vez que resultam da combinação de ensaios independentes e não da operação da rota em série. Além disso, correspondem à combinação dos melhores desempenhos individuais observados, e não a uma condição integrada experimentalmente validada.

A etapa de extração por solventes, realizada sobre licores de lixiviação do resíduo, permitiu identificar o ensaio SX-2 como a condição mais favorável. Este ensaio, realizado com um rácio A:O = 1:3 e Acorga = 20% (v/v), apresentou uma extração de Cu de 86,1% e um coeficiente de seletividade β Cu/Zn de 12,13. No entanto, verificou-se também a co-extração de Zn em todos os ensaios, com valores entre 30,7% e 35,4%, independentemente das condições operacionais testadas. Esta co-extração limita a pureza da fase orgânica carregada em cobre e poderá condicionar a qualidade do produto final, caso não sejam introduzidas etapas de purificação ou uma estratégia de extração mais seletiva.

4.5.2. Análise custo-benefício da etapa de flutuação

A principal vantagem da inclusão de uma etapa de flutuação antes da lixiviação reside na redução da massa de material a processar por via hidrometalúrgica. Ao concentrar os metais de interesse e rejeitar parte significativa de ganga sob a forma de estéril, a flutuação permite alimentar a lixiviação com um material de teor mais elevado e, potencialmente, com menor volume de processamento. No entanto, esta vantagem deve ser ponderada face aos custos e perdas associados à própria etapa de concentração.

O principal custo técnico da flutuação é a perda de recuperação imposta à rota. Ao longo da campanha F9–F23, as recuperações globais (C1+C2) de Zn variaram entre 54% e 86%, o que significa que uma fração não negligenciável do zinco presente no resíduo é enviada para o estéril antes de chegar à lixiviação, ficando irrecuperável no âmbito desta rota. Para além desta perda metalúrgica, a flutuação acrescenta custos operacionais próprios, associados ao consumo de reagentes, à energia de agitação, ao arejamento e ao tempo de processamento. Introduz ainda uma fonte adicional de variabilidade no material que alimenta a lixiviação, como demonstrado pela dispersão de teores de Zn nas amostras AH1–AH8, que variam entre 2,13% e 3,05%.

A comparação entre os ensaios de lixiviação realizados sobre o resíduo e sobre o concentrado mostra também que o aumento do teor metálico não se traduz automaticamente numa maior eficiência de extração. O ensaio LE5.23.4.C, realizado sobre o concentrado AH1 em condições equivalentes às do ensaio LE5.25.3 sobre o resíduo, apresentou recuperações inferiores em 19,8 p.p. para o Zn e 5,4 p.p. para o Cu. Para alcançar um desempenho comparável ao obtido no resíduo, foi necessário aumentar significativamente as dosagens de reagentes, como no ensaio LE7.23.4.C. Este comportamento sugere que o benefício associado à concentração prévia por flutuação pode ser parcialmente compensado pelo aumento do consumo de reagentes na etapa de lixiviação. Assim, embora a flutuação reduza a massa a lixiviar e aumente o teor da alimentação, estes ganhos não se traduzem necessariamente numa melhoria proporcional do desempenho global da rota.

Uma comparação quantitativa rigorosa entre os cenários com e sem flutuação exigiria ensaios adicionais, nomeadamente a lixiviação direta do resíduo PT1 em condições equivalentes às aplicadas ao concentrado e ensaios de flutuação realizados em condições fixas e otimizadas, permitindo determinar um rendimento mássico representativo. Como estas condições não foram integralmente satisfeitas no âmbito deste trabalho, a análise apresentada permanece qualitativa. Deste modo, a decisão sobre a inclusão da flutuação numa rota industrial deverá ser suportada por uma análise tecno-económica detalhada, integrando recuperações metalúrgicas, consumos de reagentes, rendimento mássico, custos energéticos, qualidade dos produtos intermédios e valor económico dos metais recuperados. Esta avaliação extravasa o âmbito desta dissertação, mas constitui uma etapa essencial para a validação industrial da rota proposta.

4.5.3. Limitações e perspetivas futuras

O trabalho experimental realizado apresenta limitações em cada uma das etapas estudadas, que importa reconhecer. Na flutuação, a campanha foi conduzida através da variação sequencial das condições operatórias, e não com base num plano experimental que permitisse otimizar simultaneamente as diferentes variáveis. Assim, as condições identificadas como favoráveis devem ser interpretadas como indicações preliminares, e não como um ótimo experimentalmente estabelecido. A caracterização mineralógica detalhada das frações obtidas por flutuação permitiria identificar as espécies minerais efetivamente recuperadas e orientar, de forma mais fundamentada, a seleção de reagentes com maior especificidade para os sulfuretos de zinco e cobre.

Na etapa de lixiviação, o número reduzido de ensaios de otimização não permitiu explorar, de forma sistemática, as interações entre variáveis, nem abranger gamas mais alargadas de concentrações de Fe(III). O efeito positivo observado deste agente na recuperação de Zn sugere que concentrações superiores a 80 g/L poderão ser benéficas para o resíduo PT1. Neste contexto, a aplicação de um plano de superfície de resposta constituiria o passo metodológico natural numa campanha de otimização subsequente, permitindo identificar condições com maior rigor estatístico e experimental.

Na etapa de extração por solventes, a co-extração persistente de Zn, da ordem de 30–35%, em todos os ensaios realizados com Acorga M5640, constitui a limitação mais relevante para a continuidade da rota. Como referido na secção 4.3.3, a Acorga foi utilizada numa fase exploratória, pelo que a seleção de um extratante mais adequado para a recuperação de zinco constitui a prioridade mais imediata para trabalho futuro. Esta avaliação deverá ser acompanhada pelo estudo do efeito do pH da solução de alimentação na seletividade da extração, de modo a melhorar a separação entre os metais de interesse.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho estudou a recuperação de zinco e cobre a partir dos resíduos de flutuação da mina de Neves-Corvo, correspondentes ao material PT1, através de uma rota processual sequencial composta por flutuação, lixiviação oxidativa e extração por solventes. O estudo foi ainda complementado por uma abordagem exploratória de modelação preditiva, com o objetivo de apoiar a interpretação dos resultados experimentais e identificar as variáveis com maior influência no desempenho das etapas avaliadas.

A campanha de flutuação, correspondente aos ensaios F9–F23, permitiu identificar as condições operacionais mais favoráveis à recuperação e concentração de Zn e Cu a partir do resíduo PT1. A percentagem de sólidos revelou-se a variável com maior impacto na recuperação, com os melhores resultados obtidos para 43% de sólidos. Por outro lado, o aumento do caudal de ar e da dosagem de espumante para além dos valores de referência esteve associado a reduções de recuperação. A melhor recuperação global (C1+C2) de Zn foi de 85,9%, obtida no ensaio F12, enquanto a melhor recuperação global de Cu foi de 75,0%, obtida no ensaio F13. O concentrado homogeneizado, produzido por reunião das frações com teor de Zn superior a 2% e dividido nas amostras AH1–AH8, apresentou teores médios de 2,73% de Zn e 0,42% de Cu, correspondendo a um enriquecimento de aproximadamente 2,0 vezes em Zn face ao resíduo. O ensaio cinético mostrou que a componente de flutuação rápida, correspondente a cerca de um terço do material flutuável, fica praticamente concluída no primeiro minuto, sendo o restante recuperado de forma lenta e com perda de seletividade, comportamento descrito pelos modelos *Fast & Slow* e *Fast & Slow* com R∞.

A campanha de lixiviação demonstrou que o protocolo de etapa única, realizado durante 6 h, a 80 °C, com H_2SO_4 = 40 g/L, $Fe_2(SO_4)_3$ como oxidante e Ag^+ como catalisador, permite atingir recuperações de Zn superiores a 80% e recuperações de Cu superiores a 93% no resíduo PT1. Este protocolo apresentou ainda tempos de ensaio compatíveis com uma campanha de otimização. Embora os protocolos multietapa tenham permitido atingir recuperações de Zn entre 90,3% e 97,3%, foram abandonados por inviabilizarem a realização de um número suficiente de ensaios de otimização no tempo disponível. A campanha de otimização univariável, correspondente à série LE, identificou o Fe(III) como a variável com maior impacto na recuperação de Zn. A condição LE5.25.3,

com Fe(III) = 80 g/L, permitiu atingir 84,8% de recuperação de Zn e 93,9% de recuperação de Cu. A dosagem de Ag apresentou um efeito positivo moderado na gama 1 000–2 000 mg/kg, enquanto a concentração de H_2SO_4 não demonstrou efeito relevante entre 30 e 50 g/L. A aplicação da lixiviação ao concentrado homogeneizado exigiu o aumento proporcional das dosagens de reagentes, devido à maior carga metálica do material. Nestas condições, o ensaio LE7.23.4.C, realizado com Fe(III) = 155 g/L e Ag = 3 900 mg/kg, atingiu 83,5% de recuperação de Zn e 93,3% de recuperação de Cu, valores comparáveis aos obtidos para o resíduo PT1.

A campanha exploratória de extração por solventes, realizada com Acorga M5640 em querosene, identificou o rácio A:O como a variável determinante do desempenho do sistema. A condição mais favorável, correspondente ao ensaio SX-2 com rácio A:O = 1:3 e Acorga = 20% (v/v), atingiu uma extração de Cu de 86,1% e um coeficiente de seletividade β Cu/Zn de 12,13. A concentração de Acorga não demonstrou efeito positivo na gama ensaiada. Contudo, a co-extração persistente de Zn, compreendida entre 30,7% e 35,4% em todos os ensaios, constitui a principal limitação desta etapa. Este comportamento é atribuível à natureza do extratante utilizado, selecionado numa fase exploratória para estabelecer um resultado de referência antes da avaliação de extratantes específicos para a recuperação seletiva de zinco.

A modelação preditiva exploratória, implementada em Python com recurso a *Ridge Regression* e *Random Forest*, e validada por LOO-CV, confirmou estatisticamente as tendências observadas nos resultados experimentais. Na lixiviação, o Fe(III) e a Ag emergiram como as variáveis mais determinantes para a recuperação de Zn, com convergência entre os dois algoritmos. Para a recuperação de Cu, os resultados indicaram ausência de capacidade preditiva relevante, o que confirma que a dissolução deste metal foi elevada e praticamente constante (93,7–94,4%) nas condições ensaiadas, sendo pouco sensível às variações operacionais avaliadas. Na flutuação, o espumante revelou-se a variável mais influente sobre os teores no concentrado, enquanto a percentagem de sólidos, o caudal de ar e a dosagem de espumante governam essencialmente as recuperações. A ausência de capacidade preditiva quantitativa, expressa por valores de R^2 maioritariamente negativos, é consistente com a reduzida dimensão amostral disponível e com o carácter exploratório da abordagem adotada.

Globalmente, a rota composta por flutuação, lixiviação oxidativa e extração por solventes demonstrou ser tecnicamente viável para a recuperação de Zn e Cu a partir do resíduo PT1. Considerando os melhores ensaios individuais das duas primeiras etapas, a recuperação global acumulada de Zn é de aproximadamente 71,7% face ao resíduo original. A inclusão da flutuação como etapa prévia à lixiviação permite concentrar os metais de interesse, mas introduz perdas de recuperação próprias e exige o aumento proporcional das dosagens de reagentes na etapa de lixiviação. Assim, a sua vantagem económica líquida deverá ser avaliada através de uma análise tecno-económica dedicada. Por fim, a co-extração de Zn na etapa de extração por solventes, pouco sensível às condições operacionais ensaiadas com o extratante atual, constitui o principal obstáculo à obtenção de um produto de cobre com elevada pureza e representa a limitação mais crítica para a continuidade e otimização da rota proposta.

5.1. Trabalho Futuro

As linhas de trabalho futuro identificadas ao longo desta dissertação organizam-se de acordo com as diferentes etapas da rota processual estudada: flutuação, lixiviação oxidativa, extração por solventes e integração global do processo.

Na etapa de flutuação, a campanha experimental foi conduzida através da variação sequencial de condições operatórias, o que não permitiu identificar interações entre variáveis nem estabelecer um ótimo com rigor estatístico. Assim, a realização de um plano experimental fatorial, combinando simultaneamente a percentagem de sólidos, o caudal de ar e a dosagem de espumante, constituiria o passo metodológico natural para uma otimização mais robusta. Paralelamente, a caracterização mineralógica detalhada das frações de flutuação, recorrendo a microscopia eletrónica de varrimento e difração de raios X, permitiria identificar as espécies minerais efetivamente recuperadas e orientar a seleção de coletores com maior especificidade para os sulfuretos de zinco e cobre presentes no resíduo PT1.

Na etapa de lixiviação, o número reduzido de ensaios de otimização não permitiu explorar interações entre variáveis, nem cobrir gamas mais alargadas de concentração de Fe(III). O efeito positivo observado deste reagente na recuperação de Zn sugere que concentrações superiores a 80 g/L poderão ser benéficas para o resíduo PT1. Neste contexto, a aplicação de um plano de superfície de resposta permitiria identificar condições de máximo com maior rigor estatístico e avaliar eventuais interações entre o

H_2SO_4 e a dosagem de Ag. A realização de ensaios cinéticos de lixiviação, à semelhança do efetuado na flutuação, permitiria ainda caracterizar a evolução temporal da dissolução de Zn e Cu e identificar a etapa limitante do processo. Do ponto de vista analítico, a disponibilização de um equipamento de digestão por micro-ondas operacional permitiria validar as recuperações por balanço de massa AAS-AAS, complementando a métrica baseada em FRX utilizada neste trabalho.

Na etapa de extração por solventes, a prioridade mais imediata consiste na avaliação de extratantes específicos para o zinco, que permitam a sua recuperação efetiva a partir do licor de lixiviação. O estudo do efeito do pH da alimentação na seletividade da extração, bem como a avaliação de condições de re-extração e de múltiplos estágios de contacto, constituem igualmente linhas de trabalho relevantes para o desenvolvimento de um circuito de extração por solventes adequado à composição dos licores produzidos.

Do ponto de vista da rota integrada, a realização de uma análise tecno-económica comparativa entre o cenário com flutuação prévia e a lixiviação direta do resíduo permitiria fundamentar a decisão sobre a inclusão da flutuação numa rota industrial. Esta análise exigiria ensaios de flutuação em condições fixas e otimizadas, de modo a calcular um rendimento mássico representativo, bem como ensaios de lixiviação direta do resíduo em condições equivalentes às aplicadas ao concentrado. Por fim, a integração dos balanços de massa de todas as etapas num modelo de simulação de processo constituiria o instrumento mais adequado para avaliar a viabilidade industrial da rota proposta no âmbito do projeto ValorWaste.

REFERÊNCIAS

Blengini, G.A., Mathieux, F., Mancini, L., Nyberg, M. e Viegas, H.M. (Eds.) (2019). Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills: State of play on existing practices. JRC Science for Policy Report, EUR 29744 EN. Luxemburgo: Publications Office of the European Union. https://doi.org/10.2760/494020

Chibesa, M., Nakhaei, F. e Alagha, L. (2025). Surface Chemistry and Activation of Pyrite in Flotation: Enhancing Critical Minerals Recovery. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 47(4), pp. 471–493. https://doi.org/10.1080/08827508.2025.2518970

Comissão Europeia (2023). Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report. Luxemburgo: Publications Office of the European Union. https://ec.europa.eu/docsroom/documents/54114

Cotrina-Teatino, M.A., Marquina-Araujo, J.J., Avalos-Murga, J.A. e Carrion-Villacorta, F.L. (2025). Flotation of mine tailings: A bibliometric analysis and systematic literature review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13, 116136. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116136

Dadzie, R.A., Zanin, M., Skinner, W., Addai-Mensah, J., Asamoah, R. e Abaka-Wood, G.B. (2025). Reprocessing of Sulphide Flotation Tailings for Copper Recovery: Characterisation. *Minerals*, 15, 649. https://doi.org/10.3390/min15060649

Edraki, M., Baumgartl, T., Manlapig, E., Bradshaw, D., Franks, D.M. e Moran, C.J. (2014). Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. Journal of Cleaner Production, 84, pp. 411–420. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.079

Falagán, C., Grail, B.M. e Johnson, D.B. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. Minerals Engineering, 106, pp. 71–78. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.008

Feng, Y., Hu, T., Zhou, N., Zhou, M., Barkhourdari, M.S., Li, K. e Qi, C. (2025). Machine learning model comparison and ensemble for predicting different morphological fractions of heavy metal elements in tailings and mine waste. *Journal of Central South University*. https://doi.org/10.1007/s11771-025-6075-3

Fernandes, R.D.O. (2021). *Estudo da hidromineralurgia de um concentrado de sulfuretos polimetálicos da SOMINCOR*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. https://hdl.handle.net/10216/137219

Fortes, J.C., Sarmiento, A.M., Luis, A.T., Santisteban, M., Davila, J.M., Córdoba, F. e Grande, J.A. (2021). Wasted Critical Raw Materials: a Polluted Environmental Scenario as Potential Source of Economic Interest Elements in the Spanish Part of the Iberian Pyrite Belt. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232. https://doi.org/10.1007/s11270-021-05018-1

Hussaini, S., Kursunoglu, S., Top, S., Ichlas, Z.T. e Kaya, M. (2021). Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing. *Minerals Engineering*, 168, 106935. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106935

Kalebic, D., Dehaen, W. e Spooren, J. (2022). Additive-Free Aqueous Extraction of Copper and Zinc from Sulfidic Tailings Using Fast Microwave-Assisted Pre- and Post-Treatments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61, pp. 13303–13313. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c02043

Karppinen, A., Seisko, S. e Lundström, M. (2024). Atmospheric leaching of Ni, Co, Cu, and Zn from sulfide tailings using various oxidants. *Minerals Engineering*, 207, 108576. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108576

Kursunoglu, S. (2025). A Review on the Recovery of Critical Metals from Mine and Mineral Processing Tailings: Recent Advances. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 11, pp. 2023–2050. https://doi.org/10.1007/s40831-025-01126-y

Lèbre, É., Stringer, M., Svobodova, K., Owen, J.R., Kemp, D., Côte, C., Arratia-Solar, A. e Valenta, R.K. (2020). The social and environmental complexities of extracting energy transition metals. Nature Communications, 11, 4823. https://doi.org/10.1038/s41467-020-18661-9

Mahmoudi, A., Shakibania, S., Rezaee, S. e Mokmeli, M. (2020). Effect of the chloride content of seawater on the copper solvent extraction using Acorga M5774 and LIX 984N extractants. *Separation and Purification Technology*, 247, 116939. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586620318682

Maltrana, V. e Morales, J. (2023). The Use of Acid Leaching to Recover Metals from Tailings: A Review. *Metals*, 13, 1862. https://doi.org/10.3390/met13111862

Marcin, M., Sisol, M., Laubertová, M., Behunová, D.M. e Duriška, I. (2025). Processing of Low-Grade Cu–Pb–Zn Sulfide Polymetallic Ore Stockpiles for Sustainable Raw Material Recovery by Froth Flotation. *Processes*, 13, 2158. https://doi.org/10.3390/pr13072158

Nguyen, Q.L., Nguyen Lai, H., Nguyen, H.T.M., Pham, L.L., Herdean, A., Poddar, N., Kuzhiumparambil, U., Nguyen, A., Pernice, M., Ralph, P.J. e Vo, P.H.N. (2025). Explainable artificial intelligence for predicting rare earth elements leaching from secondary resources. *Journal of Hazardous Materials*, 490, 137812. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389425023957

Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J. e Delvalls, T.A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. Environment International, 33(4), pp. 445–455. https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.010

Nozari, I. e Azizi, A. (2020). An Investigation into the Extraction Behavior of Copper from Sulfate Leach Liquor Using Acorga M5640 Extractant: Mechanism, Equilibrium, and Thermodynamics. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 37. https://doi.org/10.1007/s42461-020-00280-z

Nwaila, G.T., Frimmel, H.E., Zhang, S.E., Bourdeau, J.E., Tolmay, L.C.K., Durrheim, R.J. e Ghorbani, Y. (2022). The minerals industry in the era of digital transition: An energy-efficient and environmentally conscious approach. *Resources Policy*, 78, 102851. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2022.102851

Ri, K., Ri, J., Kim, K., Ri, H., Song, R. e Kim, C. (2024). Application of flotation on the recovery/removal of heavy metals in secondary resources: A comprehensive review. *Minerals Engineering*, 218, 108999. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108999

Regulamento (UE) 2024/1252 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de abril de 2024, que estabelece um regime para garantir um aprovisionamento seguro e sustentável

de matérias-primas críticas. Jornal Oficial da União Europeia, L 2024/1252. https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2024/1252/oj

Sousa, R., Futuro, A., Pires, C.S. e Machado Leite, M. (2017). Froth flotation of Aljustrel sulphide complex ore. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 53(2), pp. 758–769. https://doi.org/10.5277/ppmp170207

Sousa, R., Futuro, A., Fiúza, A., Vila, M.C. e Dinis, M.L. (2018). Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution. Minerals Engineering, 118, pp. 16–23. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.019

Sousa, R., Futuro, A., Fiúza, A. e Machado Leite, M. (2020). Pre-concentration at crushing sizes for low-grade ores processing: ore macro-texture characterization and liberation assessment. Minerals Engineering, 147, 106156. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106156

Sousa, R., Regufe, M.J., Fiúza, A., Machado Leite, M. e Futuro, A. (2022). A systematic review of sustainable gold extraction from raw ores using alternative leaching reagents. The Extractive Industries and Society, 9, 101018. https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.101018

Tanaydın, M.K. e Demirkıran, N. (2020). Kinetic models for the extraction of copper by Acorga M5640 after leaching of malachite ore in perchloric acid solutions and the stripping of copper from loaded organic phase. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 37, pp. 399–414. https://doi.org/10.1007/s43153-020-00032-y

ValorWaste (2024). Deliverable D1.2. Projeto ValorWaste – Valorisation and Integration of Extractive Waste Towards the Sustainability of Raw Materials Industry, ERA-MIN3/0002/2023. Porto: FEUP.

Yuan, J., Ding, Z., Bi, Y., Li, J., Wen, S. e Bai, S. (2022). An innovative flotation technology for the lime-depressed pyrite recovery from copper sulphide ore via acid mine drainage (AMD) activation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(6), 152609. https://doi.org/10.37190/ppmp/152609

Zhang, M., Zhao, H., Zhang, Y., Lv, X., Zhang, L., Shen, L., Hu, L., Wen, J., Shen, L. e Luo, X. (2024). Oxidative Dissolution Process of Sphalerite in $Fe_2(SO_4)_3$-O_3 System:

Implications for Heavy Metals Removal and Recovery. *Toxics*, 12, 275. https://doi.org/10.3390/toxics12040275