

João Sá Pereira

Notas de Laboratório

Bolsa de Investigação - INN4MIN

2024/2025

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Projeto

INN4MIN Desenvolvimento de metodologias inovadoras e sustentáveis aplicadas a recuperação de ouro e elementos críticos em minérios e placas de circuito integradas utilizadas¹

¹ ERA-MIN3/0003/2021

Plano de Trabalhos

Lixiviação de uma amostra de ouro da mina do Numão (pré-concentrado, cerca de 15 kg)

Preparação de amostras: Amostragens para sacos de 200/250 g.

Caracterização de amostras: FRX, Digestão ABS, análise granulométrica → fazer em triplicado.

Lixiviação: Plano de lixiviação com Tioreia (fazer exploratório e depois preparar plano de ensaios)

Lixiviação: Plano de lixiviação com Citrato.

Lixiviação: Plano de lixiviação com Bromo.

Fazer ensaios exploratórios com os 3 reagentes e, em função dos resultados, preparar plano mais exaustivo.

Preparação e Caracterização de Amostras

21 Outubro 2024

Foi feito um trabalho de desagregação da amostra inicial, proveniente da mina do Numão. Uma amostra de um pré-concentrado que tinha sido anteriormente submetida a processos de flutuação. A amostra tinha cerca de 15 kg.

Foi utilizado um moinho de bolas - apresentado na Figura 1 - com a seguinte configuração de trabalho:

- 60 rpm;
- Duração de trabalho 30 minutos;
- Sentido de rotação inverte de 5 em 5 minutos;
- Pausa de 1 minuto entre cada inversão de sentido;
- 3,41 kg de bolas.

Foi-se colocando partes da amostra dentro do tambor do moinho e deixou-se a desagregar durante o tempo estipulado. Uma vez terminado o tempo de funcionamento do moinho, peneirou-se o material desagregado com um peneiro de malha #1.18 mm. Foi-se fazendo este procedimento sucessivamente. Deixou-se material para o dia seguinte.

22 Outubro 2024

Na Figura 2 temos a amostra de material dentro do tambor do moinho.

Do dia anterior verificou-se que ainda havia alguns “blocos”, portanto meteu-se o moinho a trabalhar durante cerca de 15 minutos para desagregar o resto do material. Quando este terminou, a totalidade da amostra foi desagregada e peneirada com o peneiro #1.18 mm.

Com o material já desagregado, era necessário agora homogeneizar a amostra. Para isso, foi utilizado o separador Jones² (esquartelador). Separou-se a amostra de ≈ 15 kg em duas amostras de $\approx 7,5$ kg cada - amostra A e amostra B.

A amostra B vai ser guardada. Foi armazenada em dois sacos de plástico - $B_1 = 3,36$ kg e $B_2 = 4,28$ kg. A amostra A será posteriormente separada em sacos de ≈ 1 kg.



Figura 1: Moinho de tambor TM 300 Retsch.

Como o moinho nunca tinha sido utilizado para desagregar amostras, fez-se testes para determinar o tempo necessário de funcionamento e para determinar também a necessidade ou não de bolas.

O peneiro de #1.18 mm foi utilizado como redundância, apenas para ter a certeza que toda a amostra estava desagregada.



Figura 2: Amostra de material no tambor do moinho.

² O separador Jones, ou em inglês riffle splitter, é utilizado para separar amostras em duas partes quase idênticas.

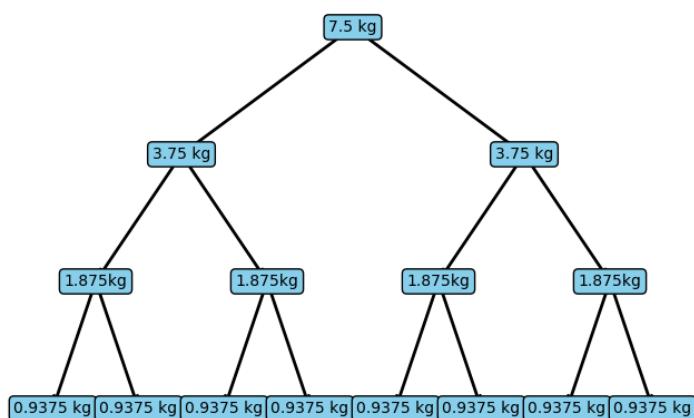
24 Outubro 2024

N.B.: Antes de se utilizar o separador Jones, tinha sido feita uma separação manual. Esta abordagem não poderia estar mais errada, separar a amostra manualmente introduz erros significativos, especialmente em amostras com partículas de diferentes calibres. O Jones é uma das formas representativas e precisas de separação de amostras e é o que será utilizado neste trabalho.

Funcionamento do separador Jones

O Jones separa uma amostra em duas metades, sendo que uma das metades separadas é descartada e trabalha-se com a outra.

Um esquema de funcionamento desta separação está apresentado na Figura 3.



É importante ter em consideração que obtém-se sempre duas amostras com o separador Jones, mas que uma das metades obtidas é sempre descartada. Ou seja, na Figura 3, o ramo da direita de cada uma das ramificações foi descartado para ser separado posteriormente (a totalidade da amostra foi separada em sacos de ≈ 1 kg).

Figura 3: Diagrama de separação de amostras com o Jones.

A amostra foi separada, com o separador Jones, em sacos de aproximadamente 1 kg. A massa de cada saco está apresentada na Tabela 1.

Amostra	Massa (g)
A ₀₁	1020,66
A ₀₂	836,56
A ₀₃	802,66
A ₀₄	1052,15
A ₀₅	986,89
A ₀₆	786,81
A ₀₇	1138,15
A ₀₈	1044,50
Total	7590,38

Tabela 1: Massa dos amostras separadas com o Jones.

As células destacadas representam as amostras escolhidas para crivagem, que vai ser realizada posteriormente.

28 Outubro 2024

Hoje foi realizada a crivagem do material previamente separado. Escolheu-se, aleatoriamente, três dos oito sacos. Os sacos escolhidos para crivagem foram os seguintes: A₀₁, A₀₄ e A₀₈; destacados na Tabela 1.

A série de crivos utilizada para crivagem foi a seguinte:

- | | |
|-------------|-------------|
| 1. 0,850 mm | 3. 0,425 mm |
| 2. 0,600 mm | 4. 0,300 mm |

O material foi crivado nos crivos mecânicos³ durante 30 minutos. A mesma série de crivos foi utilizada para os três sacos.

Após cada crivagem, a massa das frações de material retido em cada um dos crivos da série de crivagem foi medida e está apresentada na Tabela 2:

³ Uma particularidade dos crivos mecânicos utilizados é que estes tinham a funcionalidade de definir automaticamente a frequência de vibração de acordo com o peso da coluna de crivos.

Malha (mm)	Massa (g)		
	A ₀₁	A ₀₄	A ₀₈
0,850	4,72	4,82	4,69
0,600	4,26	4,48	4,43
0,425	7,06	8,15	9,65
0,300	30,65	31,53	41,93
Infra	973,37	1002,44	982,95
Σ	1020,06	1051,42	1043,65

Tabela 2: Massa de material retido em cada crivo após a crivagem.

Foi efetuada uma análise granulométrica do material retido em cada crivo. A curva granulométrica está apresentada na Figura 4.

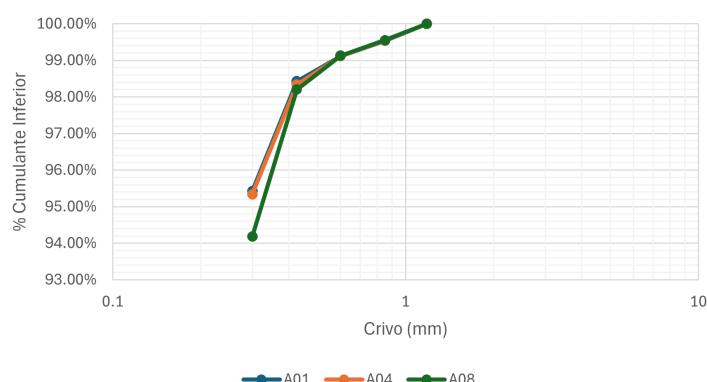


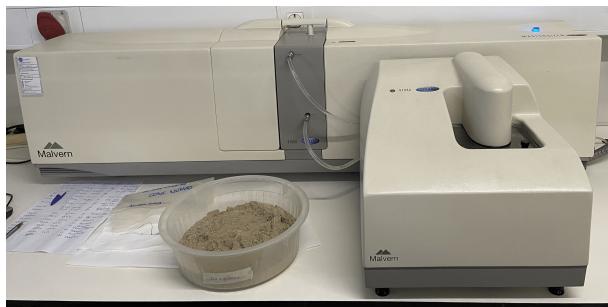
Figura 4: Curva granulométrica.

Como existe muito pouco material acima do calibre 0,300 mm (< 5 %), juntou-se todas as frações de material novamente e vai-se realizar medições no granulómetro laser.

30 Outubro 2024

GRANULÓMETRO LASER Malvern Mastersizer 2000

Continuando o trabalho, as frações das amostras previamente crivadas foram colocadas todas na sua forma original (amostra tal-qual de ≈ 1 kg) para se analisar a granulometria dos 8 sacos de material, com auxílio do granulómetro laser - Figura 5.



Começou-se por analisar a amostra A₀₁⁴. A primeira análise foi feita com a amostra seca (ou seja, foi colocada no granulómetro sem estar misturada em água), de forma a avaliar a distribuição do tamanho das partículas. Verificou-se que havia partículas ainda agregadas⁵.

Limpou-se o granulómetro e fez-se outra análise desta vez tendo misturado a amostra em água para evitar a agregação das partículas. Mesmo assim, era possível melhorar ainda mais os resultados e portanto utilizou-se a opção de ultra-som para promover ainda mais a desagregação das partículas.

Visto que com uma mistura prévia em água e com a utilização da opção de ultra-som do granulómetro obtiam-se os melhores resultados, os restantes sacos foram analisados com estas parametrizações. Sendo que, antes de se ativar o ultra-som⁶ realizou-se sempre uma análise apenas com a mistura prévia em água.

As análises foram identificadas da seguinte forma:

- A_{0n}, sendo n o número da amostra, para análises sem mistura prévia em água e sem ultra-som;
- A_{0n-REP}, para análise com mistura prévia em água e sem ultra-som;
- A_{0n-REP2}, para análise com mistura prévia em água e com ultra-som.

Os dados das análises foram guardados para uso posterior.

Um granulómetro laser utiliza a difração da luz laser para medir a distribuição dos tamanhos das partículas numa amostra. Este tipo de análise é particularmente útil porque permite uma análise rápida, precisa e repetível.

Figura 5: Granulómetro laser Malvern Mastersizer 2000.

⁴ As amostras foram analisadas separadamente, mas com os resultados obtidos de todas as subamostras poderemos generalizar para a amostra tal-qual (≈ 15 kg).

⁵ Como estamos a trabalhar com material de calibre muito fino, é normal haver agregação de partículas. Isto pode ser combatido com uma agitação forte; uso de ultra-som ou mistura prévia em água para desagregar.

⁶ A utilização do ultra-som, se for possível, deve ser evitada pois como as partículas são muito finas pode promover a fragmentação e resultar em análises erradas que não refletem a verdadeira composição da amostra.

Para cada análise foram guardados ficheiros distintos com uma curva granulométrica e com uma curva de distribuição de calibres, A_{0n-REP2-CUM} e A_{0n-REP2-FREQ}, respetivamente.

31 Outubro 2024

Uma vez realizada a análise granulométrica no granulómetro laser, iremos dar continuação à amostragem. O próximo passo será dividir as amostras de 1 kg em sub-amostras de, aproximadamente 0,250 g - deveremos ter no máximo 250 g e no mínimo 200 g.

Para esta divisão foi utilizado o divisor de amostras apresentado na Figura 6. Este equipamento em específico, divide a amostra em 8 partes iguais. Portanto, das nossas amostras de ≈ 1 kg iremos obter 8 sub-amostras de $\approx 0,125$ kg. Como queremos que as nossas sub-amostras tenham $\approx 0,250$ kg, iremos juntar os frascos resultantes da divisão 2 a 2.

O funcionamento do divisor de amostras é bastante simples e direto. Coloca-se os frascos, liga-se o equipamento, liga-se o alimentador e coloca-se a amostra (pouco a pouco para prevenir entupimentos) no funil do alimentador⁷. O divisor faz o resto do trabalho, dividindo a amostra em 8 sub-amostras praticamente iguais.

Das 8 sub-amostras obtidas em cada uma das divisões, constitui-se sacos de $\approx 0,250$ kg, juntando os frascos 2 a 2. As massas de cada uma das sub-amostras está apresentada na tabela seguinte:

Sub-amostras (g)	A ₀₁	A ₀₂	A ₀₃	A ₀₄	A ₀₅	A ₀₆	A ₀₇	A ₀₈
A _{0n.1}	254,44	207,90	200,00	262,99	243,20	196,06	283,14	264,14
A _{0n.2}	253,67	208,76	202,18	262,30	245,76	192,84	286,50	260,05
A _{0n.3}	254,76	210,29	200,52	262,23	250,16	198,40	284,01	257,18
A _{0n.4}	254,22	209,50	198,21	262,28	246,06	198,43	282,14	259,72
Σ	1017,09	836,45	800,91	1049,80	985,18	785,73	1135,79	1041,09

Uma vez divididas as sub-amostras, iremos escolher um dos sacos de ≈ 250 g proveniente da divisão de cada um dos 8 sacos de ≈ 1 kg. Estas 8 sub-amostras irão ser analisadas no FRX⁸ para determinar a composição química das amostras. Como o teor em Au deve ser muito pequeno, ele não será determinado por esta análise, obteremos apenas os elementos em maior quantidade.

Foram escolhidas as amostras A01.1, A02.3, A03.2, A04.3, A05.3, A06.4, A07.4 e A08.3 para serem analisadas no FRX.

O funcionamento do equipamento FRX é bastante simples, basta colocar a amostra dentro do equipamento, fechar bem a porta e acionar o gatilho para começar a análise. Foram realizados cinco "tiros" por amostra, com um tempo de análise de 30 segundos em cada tiro. No fim de cada tiro, foi-se alterando a posição da amostra dentro do equipamento, para que fossem analisadas diferentes partes da amostra de forma a que os resultados sejam representativos.

Os resultados das análises foram descarregados em formato .csv. Foi necessário trabalhar o ficheiro descarregado para ser



Figura 6: Divisor de amostras PT 100.

⁷ O divisor de amostras conta com o alimentador DR 100 que promove a alimentação contínua de material ao divisor.

⁸ A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica rápida e não destrutiva amplamente usada para determinar a composição elementar de um material que requer apenas uma preparação mínima da amostra.

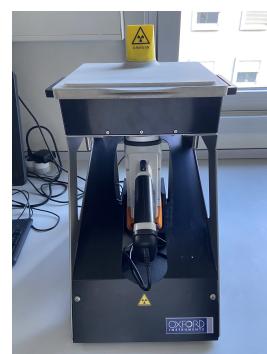


Figura 7: Equipamento FRX utilizado.

possível analisar os dados. Dessa forma, escreveu-se o seguinte código em Python:

```

1 import pandas as pd
2
3 df = pd.read_csv('report (29) - original.csv')
4
5 colunas_a_remover = ["Class", "Date", "Time", "Duration",
6   "Grade"]
7
8 df = df.drop(columns=colunas_a_remover, errors='ignore')
9
10 df_limpo = df.loc[:, ~df.columns.str.contains(r"\+/-")].
11   dropna(axis=1, how="all")
12
13 df_limpo.to_excel("report (29) - original limpo.xlsx",
14   index=False)

```

A linha 1 importa o *pandas*, uma biblioteca necessária. A linha 3 permite ler o ficheiro .csv como um *pandas dataframe*. A linha 5 define as colunas que irão ser removidas - são referentes a informações fornecidas pelo equipamento FRX que não nos interessam. A linha 8 remove as colunas especificadas anteriormente. A linha 10 remove as colunas que contém o desvio padrão (se for necessário será calculado posteriormente) e as colunas que não contém informação (elementos químicos não presentes). A linha 12 guarda o ficheiro com as alterações, convertendo-o para Excel.

Os dados irão ser posteriormente analisados.

6 Novembro 2024

Hoje foram feitas as análises FRX para as amostras A01.1, A03.2, A05.3 e A08.3. Os valores destas análises serão adicionados (substituídos) aos dados obtidos no dia **31 Outubro 2024**.

A necessidade de refazer as análises para estas amostras assenta no facto de o equipamento não ter feito leituras de alguns elementos em alguns dos 5 tiros realizados. Portanto, é necessário refazer a análise FRX para estas amostras para que a média, que vai ser calculada, seja correta e que os resultados sejam representativos.

7 Novembro 2024

Hoje foi feita a preparação para fazer a digestão ácida. Para isso foi escolhida, aleatoriamente, uma sub-amostra de ≈ 250 g para este procedimento. Foi escolhida a amostra A08.3, com 257,18 g.

Como vão ser necessários apenas 50 g de amostra, a A08.3 foi colocada no divisor de amostras - o mesmo da Figura 6.

Do divisor de amostras obteve-se 54,15 g (A08.3.1) que foi depois dividido em cinco copos, cada um com aproximadamente 10 g.

Estes cinco copos foram depois colocados na mufla. A mufla foi programada para aquecer até 700 °C, manter os 700 °C durante 1 hora e depois desligar-se automaticamente. As amostras ficam a arrefecer dentro da mufla até ao dia seguinte.

A amostra A08.3 foi reconstituída com o material que não foi para os copos da mufla e foi medida a massa - 215.03 g (com o peso do saco).

No dia seguinte, com a amostra já arrefecida, será realizada a digestão ácida, sendo que o procedimento será posteriormente explicado.



Figura 8: Mufla utilizada para aquecer a amostra.