

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.

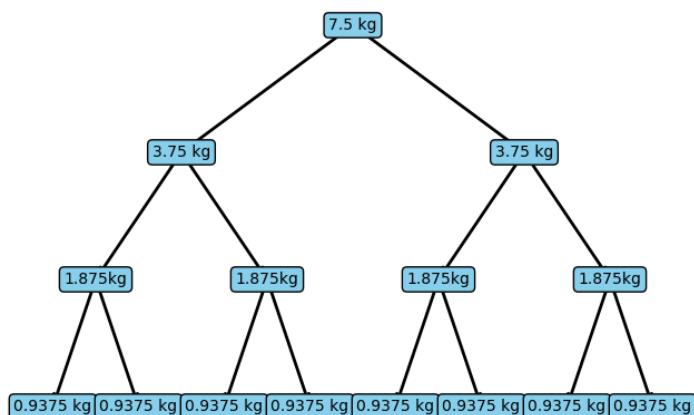
24 Outubro 2024

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.

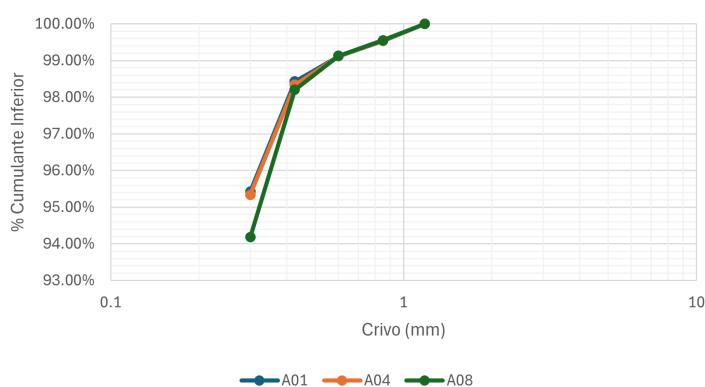


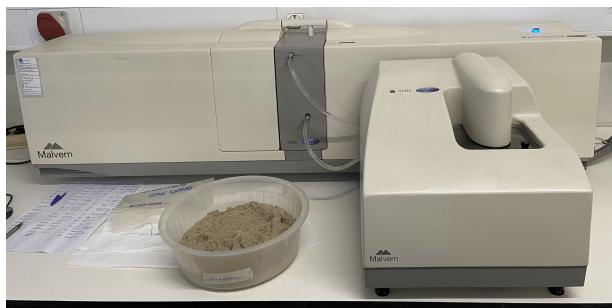
Figura 4: Curva granulométrica.

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 A_{01} ⁴. 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 A_{01.1}, A_{02.3}, A_{03.2}, A_{04.3}, A_{05.3}, A_{06.4}, A_{07.4} e A_{08.3} 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.

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 df_limpo.to_excel("report (29) - original limpo.xlsx",
13 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.

4 Novembro 2024

Estava planeado começar hoje a digestão ácida, mas devido à indisponibilidade dos laboratórios ficou para outro dia - 8 de novembro de 2024.

5 Novembro 2024

Tratamento dos dados de FRX

O FRX forneceu-nos um ficheiro .csv que continha os resultados das análises efetuadas. Esse ficheiro continha valores de concentração de diversos elementos químicos para cada um dos 5 tiros em cada uma das sub-amostras.

O tratamento dos dados é necessário e vão consistir nas seguintes etapas:

1. Análise exploratória inicial:

- (a) Verificar valores médios e variabilidade: analisar a média e o desvio padrão nos cinco tiros de cada amostra;

- (b) Visualização dos dados: construção de gráficos de bigodes (*box plots*) para cada elemento em cada amostra.
2. Cálculo de Estatísticas Descritivas:
- Para cada elemento de cada amostra, calcular o valor da média geral e do desvio padrão entre os tiros. A média geral representa o valor médio do elemento para a amostra, enquanto o desvio padrão mostra a variabilidade entre os tiros;
 - Calcular o coeficiente de variação (CV): O CV indica a variabilidade em relação à média e é útil para comparar a consistência de diferentes elementos.

3. Análise de Outliers:

- Analizar os outliers para cada elemento em cada amostra. Dependendo da dispersão observada, identificar tiros atípicos (por exemplo, valores que se afastam mais de 2 ou 3 desvios padrão da média);
- Decidir se esses outliers devem ser mantidos ou removidos, considerando fatores como a homogeneidade da amostra e a precisão do FRX.

4. Cálculo da média Representativa e Intervalos de Confiança:

- Calcular a média representativa final para cada elemento em cada amostra considerando os cinco tiros (ou menos, se tiver removido os outliers);
- Construir intervalos de confiança para a média de cada elemento em cada amostra. Para amostras pequenas (como 5 tiros), o intervalo de confiança é uma boa medida da variabilidade dos dados.

Exemplo de como organizar os dados:

Amostra	Elemento	\bar{x}	σ	CV	Int. Conf.
Ao1	Fe	xx.x	x.x	x.x	[xx.x; xx.x]
Ao2	Cu	xx.x	x.x	x.x	[xx.x; xx.x]
...

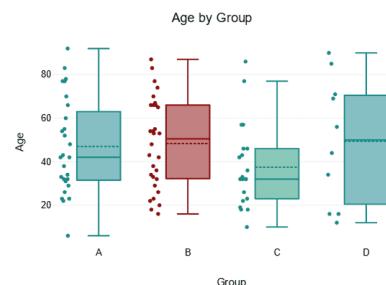


Figura 7: Exemplo de um gráfico de bigodes.

$$CV = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \times 100$$

Tabela 3: Organização dos dados.

Na Tabela 3, \bar{x} representa a média e σ o desvio padrão.