

## REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ARSÊNIO DE EFLUENTE DE MINERAÇÃO DE OURO

Ana Livia B. Araujo\*, Camila C. V. da Cunha<sup>1</sup>, Beatriz G. Reis<sup>2</sup>, Miriam C.S. Amaral<sup>3</sup>

1. Estudante de IC da Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG

2. Pesquisadora da Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG

3. UFMG - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Orientador

### Resumo:

Efluentes de mineração de ouro são caracterizados por possuírem um baixo valor de pH, elevadas concentrações de sulfato e metais pesados, como o arsênio, um elemento tóxico de potencial cancerígeno. Esses efluentes então devem ser submetidos a um tratamento, de forma a evitar possíveis impactos ambientais se retornados ao meio ambiente diretamente.

Técnicas de tratamento avançado, como os processos de separação por membranas, têm se mostrado promissoras no tratamento de efluentes de mineração de ouro, pois permitem a remoção de poluentes com elevada eficiência. Ao contrário das técnicas convencionais, a nanofiltração (NF) produz um permeado de alta qualidade para reuso industrial, uma vez que a membrana utilizada pode reter íons divalentes, permitindo também a recuperação de subprodutos.

Esse projeto tem como objetivo avaliar as principais condições operacionais da NF, visando a remoção do arsênio presente no efluente de mineração de ouro.

Os resultados mostraram um grande desempenho da NF no tratamento do efluente de extração de ouro, já que ela permitiu fluxo de permeado alto e consideráveis retenção de solutos. O pH do efluente influencia tanto a taxa de retenção de solutos quanto a tendência de incrustação de membrana, a pressão transmembrana é diretamente ligada ao efeito de diluição e já a temperatura do efluente teve que ser avaliada, pois ao sair de sua fonte ele apresenta valores altos de temperatura que podem interferir na retenção dos poluentes.

A melhor combinação destas condições operacionais foi pH = 2, pressão de 10 bar e temperatura de alimentação de 25°C. Foi possível obter uma taxa de recuperação viável de 45%, quando foi observado uma queda considerável no fluxo de permeado e na eficiência de. A taxa de recuperação alcançada nessas condições foi de 45%, quando se observou uma diminuição na eficiência de retenção e no fluxo de permeado. Obteve-se uma retenção de 85% de As III e 75% de As V, sendo o permeado gerado passível de ser

reutilizado na indústria.

**Autorização legal:** -

**Palavras-chave:** Nanofiltração; Arsênio; Efluente

**Apoio financeiro:** PRPQ- UFMG

**Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:** UFMG

### Introdução:

A mineração de ouro é um ramo de extrema importância para a economia nacional, contribuindo diretamente para o produto interno bruto brasileiro. Em Minas Gerais, a região do quadrilátero ferrífero é rica em minerais sulfetados, sendo alvo de intensa atividade mineradora. Grande parte desses minerais são compostos por arsênio e durante a extração há ocorrência de impactos ambientais, dentre eles a formação de um efluente inorgânico caracterizado por possuir um baixo valor de pH, elevadas concentrações de sulfato e consideráveis concentrações de metais, em especial o arsênio.

O Arsênio pode ser encontrado na natureza em vários estados de oxidação, sendo os mais comuns o Arsenito [As(III)] e o Arsenato [As(V)]. Ele é um elemento bio-acumulativo, cancerígeno e extremamente tóxico, sendo considerado o 10º metal de maior preocupação na saúde pública pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Em vista desses fatores, o arsênio deve ser removido das águas residuais para evitar uma possível contaminação ambiental. Além disso, quando esse metal é recuperado com uma pureza elevada, ele ganha valor econômico, uma vez que pode ser utilizado em alguns processos industriais.

Atualmente existem diversas técnicas convencionais de tratamento de efluentes que objetivam retirar as impurezas e os contaminantes, tendo como exemplo: Adsorção, troca iônica, processos eletroquímicos e precipitação química, sendo essa última a mais utilizada. Entretanto, além

de visarem apenas enquadrar o efluente nos padrões para lançamento, essas técnicas apresentam baixa eficiência, alto requerimento energético, geram uma quantidade considerável de lodo tóxico e ainda resultam na perda de subprodutos que poderiam ser recuperados, , porém esse não é um processo economicamente atrativo.

Técnicas de tratamento avançado, como o processo de separação por membranas, têm se mostrado muito promissoras na remoção de poluentes, tendo uma eficácia elevada que permite a geração de água para reuso e permitindo a separação de subprodutos. Dentre essas técnicas a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) se destacam pela eficiência da retenção de metais e sais presentes no meio aquoso, resultando na produção de um permeado de qualidade para o reuso.

Esse projeto teve como objetivo avaliar e eficiência da nanofiltração na remoção de arsênio de efluente de mineração de ouro, bem como a influência das condições operacionais (Pressão, temperatura, pH e taxa de recuperação) na eficiência do processo.

### Metodologia:

No presente estudo utilizou-se um efluente da planta de produção de ácido sulfúrico de uma mineradora de ouro localizada em Minas Gerais. A membrana escolhida para realização dos testes foi a NF90 (Dow Filmtech) que, de acordo com artigos encontrados na literatura, apresentou uma melhor performance no tratamento de águas residuárias. Na realização dos testes as membranas de nanofiltração foram previamente submetidas a uma limpeza química, que consiste em uma lavagem com ácido cítrico (pH= 2,5) e posteriormente com NaOH (0,4%).

Após a limpeza química, as membranas foram compactadas com água deionizada a 10 bar e mediu-se sua permeabilidade monitorando o fluxo de permeado estabilizado nas pressões de 10, 8, 6 e 4 bar.

O efluente utilizado foi encaminhado primeiramente para uma ultrafiltração, de tal forma que se houvesse sólidos em suspensão eles seriam removidos. Subsequentemente, o efluente era transferido para unidade de nanofiltração, tendo a seguinte rota:

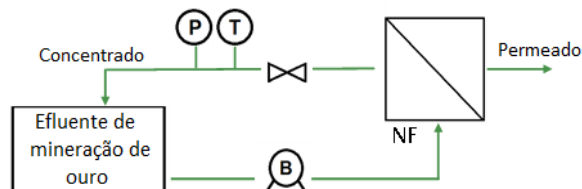


Figura 1: Diagrama esquemático da unidade de nanofiltração e parâmetros avaliados

Após ser bombeado para a membrana NF90, o efluente é dividido em duas correntes: O permeado (água para reuso) e o concentrado, contendo as impurezas e contaminantes. A partir dessa rota, foram feitos testes separadamente avaliando a influência de cada parâmetro na nanofiltração. Enquanto uma condição operacional era variada, as demais permaneciam constantes, sendo avaliado seguintes faixas: pH: 1 a 6; pressão transmembrana: 4 a 10 bar; temperatura: 25°C a 40°C e a taxa de recuperação juntando as melhores condições.

Esses testes foram feitos até uma taxa de recuperação de 2%, sendo que a alimentação e esse permeado recolhido foram submetidos a três testes:

- Análise dos cátions cálcio e magnésio: Realizada por cromatografia iônica.
- Arsênio total,  $As^{3+}$  e  $As^{5+}$ : Realizadas pela metodologia descrita por DHAR et al (2004).
- Sulfato: Realizada de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

- Metais: Algumas amostras específicas foram realizadas pelo Espectrofotômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP).

Além disso, Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS) foram realizadas para caracterizar a superfície e propriedades químicas da membrana antes e após os testes de nanofiltração.

### Resultados e Discussão:

Nos testes de nanofiltração foram avaliadas as condições ótimas de operação variando-se o pH da alimentação, a temperatura, a pressão transmembrana e taxa de recuperação do permeado.

#### *Influência do pH na nanofiltração*

O pH exerce uma influência direta na concentração de íons presente no efluente e na remoção dos poluentes através da nanofiltração. O valor bruto de pH da alimentação é de 1,72, sendo necessária a realização de ajustes adicionando-se reagentes (NaOH para aumentar o valor de pH e  $H_2SO_4$  para diminuí-lo) antes dos testes para que os valores almejados sejam obtidos.

Feito esses ensaios, foi constatado que o pH exerce grande influência da performance da NF tratando efluente de mineração de ouro,

principalmente no que diz respeito ao fluxo de permeado e na retenção de íons e das espécies de arsênio. Verificou-se também que as taxas de remoção para o cálcio, magnésio e sulfato foram elevadas, fazendo com que a condutividade possuísse uma taxa alta de remoção.

Analisando todos os pontos, os melhores resultados foram encontrados quando o valor de pH do efluente estava próximo de 2, ou seja, em seu pH bruto. Isso se mostra uma vantagem tanto no ponto de vista econômico quanto no ambiental, pois não será necessária a adição de reagentes antes da NF para realizar ajuste de pH, uma vez que utilizar o original é mais vantajoso. Além disso, não haverá a formação de lama tóxica, facilitando na recuperação de subprodutos com uma maior eficiência.

#### *- Influência da pressão nanofiltração*

O aumento da pressão aumenta aparentemente a remoção da condutividade, de sulfato e do arsênio. Entretanto, o que ocorre é um efeito da diluição, uma vez que aumentando a pressão transmembrana o fluxo de soluto permanece constante, porém, o fluxo de solvente aumenta. Dessa forma, quanto maior a pressão, mais diluída será a solução do permeado, dando uma falsa impressão de que houve uma maior retenção de íons, sendo que na verdade a concentração desses íons no permeado que diminui.

Para a escolha da pressão ideal para a realização dos testes foram levados em conta o custo benefício, abrangendo o gasto energético (SEC) e a quantidade de permeado formado. Dessa forma, a pressão escolhida para realização dos testes é a de 10 bar, uma vez que ela apresenta melhores resultados em relação ao fluxo de permeado e na eficiência de remoção dos contaminantes.

#### *- Influência da temperatura*

Nesse caso, a taxa de remoção dos poluentes decresce com o aumento da temperatura. Isso é explicado pois o aumento da temperatura ocasiona um afrouxamento da membrana, permitindo assim uma maior passagem de solvente e de soluto, como observado.

Feita avaliação da taxa de remoção, os testes realizados a 25°C apresentaram os melhores resultados na eficiência da remoção de sulfato, arsênio e condutividade, apesar de apresentar o menor fluxo de permeado. Entretanto, para trabalhar com essa

temperatura é necessário que o efluente seja resfriado, para posteriormente ser submetido a uma NF.

Uma outra possibilidade seria realizar a NF no efluente assim que ele sai do lavador de gás, ou seja, com temperaturas mais elevadas (35°-40°). Nesse caso, a remoção de condutividade é alta, porém, a remoção de arsênio é menor que 20%, logo, o ideal seria trabalhar com o permeado para recuperação de arsênio e com o concentrado na recuperação de sulfato.

#### *- Influência da taxa de recuperação*

Como já esperado, à medida que a taxa de recuperação aumenta ao fluxo de permeado reduz de forma que ao chegar na taxa de 55% observa-se uma queda drástica. Na taxa de 60% o fluxo é tão baixo que se torna inviável trabalhar, portanto, o teste foi interrompido nessa faixa.

A remoção de sulfato, cálcio, magnésio e de arsênio permaneceram altas e constantes no decorrer do teste até a taxa de recuperação de 45%, pois a partir desse ponto houve uma redução na remoção do arsênio total. Sendo assim, 45% foi considerada a taxa de recuperação máxima para se operar a NF, tratando-se do efluente bruno de mineração de ouro.

#### *- Resultados ICP*

As micrografias MEV da superfície da membrana estudada foram obtidas em áreas aleatórias das amostras. Os contrastes observados são resultantes da topografia das amostras das membranas. A partir das imagens obtidas foi possível concluir que no decorrer do teste de NF há incrustação em toda superfície da membrana de um sólido cristalino, que pode ser observado na membrana na forma de um precipitado lilás. Porém, essa incrustação pode ser facilmente removida com o procedimento padrão de limpeza química.

A análise de EDS (Sistema de energia dispersiva), mostrou que os elementos químicos presentes no precipitado são: Carbono, enxofre, oxigênio e cálcio. Com isso, pode-se concluir que o precipitado formado é referente ao CaSO<sub>4</sub>, uma vez que nos testes de NF a taxa de remoção de íons Ca<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram elevadas, fazendo com que eles se acumulem no concentrado.

### Conclusões:

A partir desse estudo foi possível concluir que a nanofiltração é realmente uma técnica muito eficaz no tratamento de efluentes de mineração de ouro, sendo que os subprodutos presentes no concentrado podem ser recuperados posteriormente, não havendo a produção de resíduos tóxicos para o meio ambiente.

Ao avaliar as condições operacionais, foram escolhidos pH = 2, pressão= 10 bar, temperatura de 25°C, sendo possível alcançar uma taxa de recuperação de 45%. Nesse teste foi atingindo uma remoção de 85% de As (V) e 75% As (III). Além disso, obteve-se uma elevada remoção de sulfato (95%), cálcio (~100%) e magnésio (~100%), atribuindo ao permeado qualidade suficiente para ser reutilizado na indústria.

A formação de uma fase cristalina na superfície da membrana após teste de TR foi observada e atribuída ao CaSO<sub>4</sub> a partir das análises de MEV e EDS, sendo que a incrustação pode ser facilmente removida feita uma limpeza química na membrana.

### Referências bibliográficas

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**, 2. Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.

DHAR, R.; ZHENG, Y.; RUBENSTONE, J.; VAN GEEN, A. **A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater**. *Analytica Chimica Acta*, v. 526, n. 2, p. 203-209, 2004.

Hagmeyer, G.; Gimbel, R. **Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements**. *Sep. Purif. Technol.* 1999, 15, 19–30

Ricci, B. C., Ferreira, C. D., Aguiar, A. O. and Amaral, M. C. S. **Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent**. *Separation and Purification Technology*. 154 (2015), 11-21.