

II-053 - APLICAÇÃO DE NANOFILTRAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE MINERAÇÃO DE OURO

Laura Hamdan de Andrade⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Gisele Alves Miranda

Graduanda em Engenharia Ambiental pela UFMG.

Wadson Luciano Pires

Graduando em Química pela UFMG.

Alice Oliveira Aguiar

Engenheira Química pela UFMG. Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira Química pela UFMG, mestre e doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Bloco 1, sala 4402 - Pampulha - Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1714 - e-mail: lauraha@ymail.com

RESUMO

A mineração de minérios a base de ouro são atividades de grande importância econômica. Entretanto, a exploração e o processamento desse material levam a grandes impactos ambientais, dentre os quais pode-se ressaltar a geração de águas residuárias provenientes das etapas de beneficiamento dos minérios. Esses efluentes possuem alto potencial poluidor devido às elevadas concentrações de metais pesados e baixo pH. Os tratamentos convencionais aplicados muitas vezes não são capazes de adequar as características do efluente aos padrões de lançamento e/ou reúso, além de requererem alto consumo de agentes químicos e gerarem elevado volume de lama. Dessa forma, processos de separação por membrana, especificamente nanofiltração, se apresentam como tecnologias promissoras para o tratamento de efluentes de mineração. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o tratamento de duas águas residuárias de mineração de ouro, efluente da planta de produção de ácido sulfúrico e água da barragem de calcinado, por nanofiltração. Foram testadas três membranas de nanofiltração (NF270, NF90 e MPF34) em diferentes pHs de alimentação, variando de 2,2 (pH original dos efluentes brutos) e 6,0. As membranas foram avaliadas de acordo com incrustação e eficiência de remoção de poluentes. As remoções de sulfato foram elevadas e se situaram entre 99 e 100%, 71 e 99% e 81 e 94% para as membranas NF90, NF270 e MPF34, respectivamente. Por outro lado, a maior remoção de arsênio obtida foi de 56%, para a NF90 em pH 6,0. Considerando a combinação entre fluxo de permeado, produtividade e remoção de arsênio, condutividade e sulfato, observou-se que a membrana NF90, utilizada com pH de alimentação de 5,0, pode ser selecionada como a melhor para o processo.

PALAVRAS-CHAVE: Mineração de ouro, Efluente industrial, Nanofiltração, pH de alimentação, Fluxo de permeado.

INTRODUÇÃO

A mineração de minérios a base de ouro são atividades de grande importância econômica. Devido às suas propriedades físico-químicas, o ouro tem sido empregado em diversas aplicações, que vão desde a fabricação de joias até a cobertura protetora de satélites e o uso medicinal [1]. Por outro lado, a exploração e o processamento desse material levam a impactos ambientais que variam desde destruição de habitats naturais até a disposição de grande quantidade de rejeito no ambiente [2], incluindo a geração de águas residuárias e efluentes provenientes das etapas de beneficiamento dos minérios, os quais apresentam alto potencial poluidor uma vez que podem conter elevada concentração de metais pesados e baixo pH [3].

Esses efluentes são normalmente tratados por neutralização e precipitação, entretanto esses processos podem ser insuficientes para adequar as características do efluente aos padrões de lançamento e/ou reúso, além de

requererem alto consumo de agentes químicos e gerar elevado volume de lama [4]. Dessa forma, processos de separação por membrana se apresentam como tecnologias promissoras para o tratamento de efluentes de mineração. Dentre esses processos, ressalta-se a importância da nanofiltração (NF), que oferece maiores fluxos que a osmose inversa e remoções de íons e pequenas moléculas expressivamente maiores que a ultrafiltração [5].

A separação de solutos pelas membranas de NF acontece por diversos mecanismos, que incluem impedimento estérico e exclusão de Donnan [6], de maneira que tanto o tamanho dos poros quanto a carga da superfície e dos poros da membrana influenciam a retenção. Uma vez que as membranas comerciais de NF são normalmente hidrofílicas e passíveis de hidrolisar em solução aquosa, a conformação e a densidade de carga das cadeias poliméricas que as compõe vão sofrer alterações dependendo das propriedades do meio, especialmente pH e força iônica. Devido às dimensões nanométricas dos poros (~1 nm) e ao fato de as membranas serem normalmente carregadas, até mesmo uma pequena variação dessas propriedades pode provocar significativas mudanças na permeabilidade ou capacidade de retenção da membrana [5].

O efeito do pH no desempenho da membrana de NF é complexo uma vez que tanto as características da membrana quanto da solução variam com o pH, e a magnitude dessas variações depende do material da membrana e dos solutos presentes na solução. Embora o comportamento de membranas de NF para soluções mono ou multi componentes de composição conhecida em diferentes pHs já tenha sido bastante estudado, modelado e é hoje bem conhecido [6, 7, 8], o desempenho desses processos para efluentes reais não pode ser facilmente previsto [9]. Alguns autores avaliaram a NF de efluentes ou águas reais em diferentes pHs [4, 10], porém os mecanismos de retenção e incrustação foram pouco discutidos.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o tratamento de duas águas residuárias de mineração de ouro por nanofiltração. Foram testadas três membranas de nanofiltração e diferentes pHs de alimentação, variando entre 2,2 (pH original do efluente bruto) e 6,0.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente da mineração do ouro

Nesse trabalho foram utilizadas duas águas residuárias provenientes de uma mineradora de ouro com minas no Brasil: o efluente da planta de produção de ácido sulfúrico e a água da barragem de calcinado (características apresentadas na Tabela 1). Os efluentes foram misturados na proporção de 1:1 anteriormente aos testes, conforme a razão entre as vazões reais de geração dos mesmos.

Tabela 1 - Características das membranas de NF testadas

Parâmetros	Efluente da planta de produção de ácido sulfúrico	Água da barragem de calcinado
pH	1,59	8,75
Condutividade (µS/cm)	10.470	2.612
Turbidez (UNT)	134,0	3,5
Sólidos suspensos (mg/L)	85	19
Arsênio (mg/L)	507	0,7
Sulfato (mg/L)	3.912	2.403
Cloreto (mg/L)	16	40
Cálcio (mg/L)	374	515
Magnésio (mg/L)	200	33
Sódio (mg/L)	14	163

Descrição das unidades de bancada

O processo de ultrafiltração (UF) foi empregado como pré-tratamento das águas residuárias. Para realização da UF, foi utilizada uma unidade constituída de uma bomba conectada a um controlador de velocidade, uma

válvula agulha para ajuste de pressão e um manômetro. Foi utilizado um módulo de membrana submerso comercial (ZeeWeed) com área de filtração 0,047 m², polímero base PVDF e diâmetro médio de poros 0,04 µm.

Para os testes de nanofiltração foi utilizada uma unidade de bancada constituída (Figura 1) de um tanque de alimentação (TA), uma bomba conectada a um controlador de velocidade, rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, válvula para ajuste da pressão, manômetro, medidor de temperatura e uma célula de aço inox de 9,8 cm de diâmetro, proporcionando uma área de filtração de 75 cm². O concentrado era retornado para o tanque de alimentação enquanto o permeado era continuamente retirado. A vazão de permeado era medida através da coleta do volume permeado em uma proveta durante um determinado tempo.

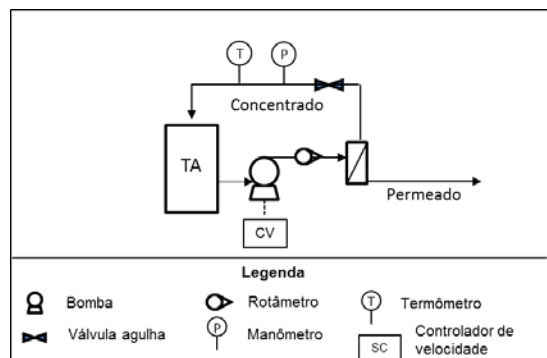


Figura 1: Esquema da unidade de NF utilizada.

Avaliação da NF em diferentes pHs

Foram avaliados os desempenhos de três diferentes membranas de NF (MPF34, NF90 e NF270), cujas características, apresentadas pelos fornecedores, exceto quando especificado, são apresentadas na Tabela 2. Água de processo não pode ter pH ácido para evitar corrosão e desgaste dos equipamentos e tubulações. Assim, para que o efluente tratado possa ser reutilizado, seu pH deve ser ajustado para 7,0. Esse ajuste pode ser realizado antes ou após o tratamento. Dessa forma, as três membranas foram testadas em diferentes pHs de alimentação, especificamente 2,2; 3,5; 4,2; 5,0; 5,5; e 6,0.

O ajuste de pH foi feito com solução de NaOH 5N. Após o ajuste, 6 litros do efluente foram ultrafiltrados com pressão de 0,7 bar, até um grau de recuperação de 60%.

As membranas de NF foram limpas com soluções de ácido cítrico (pH 2,5) e NaOH (0,1N) e a sua permeabilidade com água foi medida através do monitoramento do fluxo de permeado nas pressões de 10,0, 7,5, 5,0 e 2,5 bar. Após esse procedimento, quatro litros do efluente pré-tratado (permeado da UF) foram alimentados na unidade de NF. A nanofiltração do efluente, através de cada uma das membranas, ocorreu em pressão fixa de 10 bar, vazão de alimentação de 2,4 LPM e temperatura entre 25 e 35°C, durante um período de 4 horas. O fluxo de permeado e a temperatura do fluido foram monitorados com intervalos de 15 minutos, e os resultados de fluxo foram normalizados para 25°C.

Tabela 2 - Características das membranas de NF testadas

Característica	MPF34	NF90	NF270
Fornecedor	Koch Membranes	Dow Filmtec	Dow Filmtec
Material da membrana	Compósito	Compósito de poliamida	Compósito de poliamida
Retenção de NaCl	35%	85-95%	n.d.
Retenção de MgSO ₄	n.d.	>97%	97%
Massa molar de corte (Da)	200 ^a	100 ^b	200-300 ^a
Diâmetro médio de poros (nm)	n.d.	0,68 ^c	0,84 ^c

n.d. Não disponível

- ^a Referência: Wang e Tang [11]
^b Referência: Zulaikha et al. [12]
^c Referência: Nghiem et al. [7]

Os efluentes brutos e os permeados das NF foram analisados quanto a pH, condutividade (condutivímetro Hanna HI 9835), concentração de arsênio (espectrofotômetro de absorção atômica GBC 932) e sulfato (cromatógrafo iônico Dionex ICS-1000 equipado com as colunas AS-22 e ICS 12-A), de acordo com APHA [13].

RESULTADOS

Avaliação da incrustação das membranas para diferentes valores de pH

A incrustação das membranas NF270, NF90 e MPF34 foi avaliada com base na relação entre fluxo com efluente e fluxo com água para as membranas limpas ($J/J_{\text{água}}$) e o grau de recuperação (GR) final alcançados após as 4 horas de filtração. O grau de recuperação é a razão entre o volume de permeado retirado e o volume de efluente inicialmente alimentado e reflete a produtividade do processo. Os resultados são apresentados na Figura 2.

Pode-se verificar que, apesar das três membranas serem constituídas de poliamida como polímero base, existem diferenças nos fluxos de permeado para os diferentes valores de pH avaliados. Observa-se que, para a NF270, os pHs 2,2 e 3,5 foram os que resultaram em menor incrustação após 4 horas de teste, com uma relação final entre fluxo de permeado e fluxo com água de 72 e 76%, respectivamente, e alto GR final alcançado. Para as membranas NF90 e MPF34 os maiores valores de fluxo dividido pelo fluxo com água final foram de 57% (pH 5,0) e 83% (pH 5,5), respectivamente.

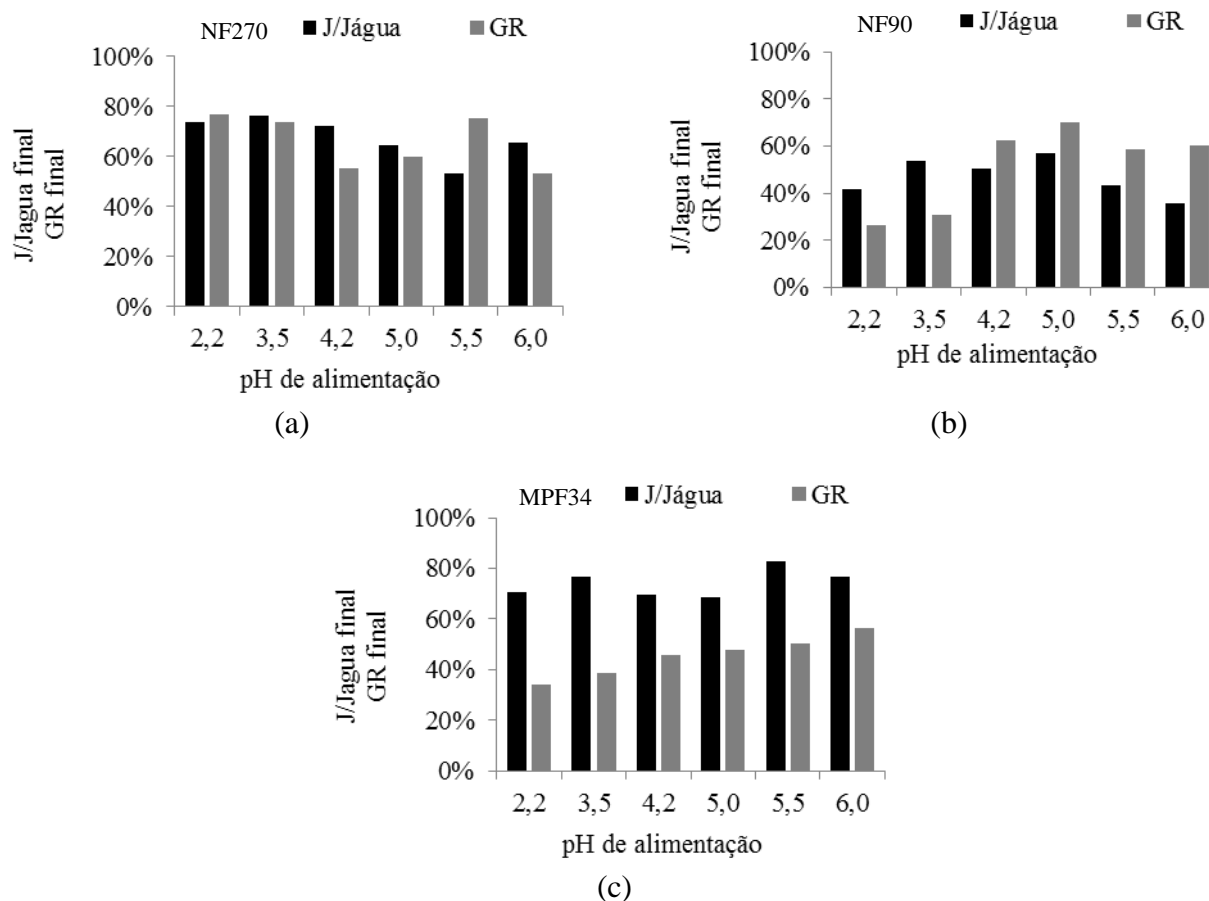


Figura 2: Fluxo final com efluente dividido pelo fluxo com água da membrana limpa e grau de recuperação final para as membranas (a) NF270, (b) NF90, (c) MPF34.

Características como carga superficial e massa molar de corte das membranas interferem na interação desta com os componentes do efluente e, conseqüentemente, na incrustação [6]. A diferença nas incrustações das membranas estudadas pode ser justificada por diversos fatores, como o tamanho dos poros dessas membranas, que é maior para a NF270 e menor para a NF90 [14]. Devido ao menor tamanho de seus poros, a NF90 pode apresentar maior incrustação por bloqueio de poros, resultando em menores fluxos. Outras características como hidrofobicidade, rugosidade e carga superficial, podem explicar o melhor desempenho da NF270 em relação à MPF34 em termos de GR máximo alcançado, apesar de a primeira apresentar maior massa molar de corte.

Avaliação das características do efluente tratado pelas diferentes membranas

Os permeados obtidos nos diferentes testes foram caracterizados quanto aos principais contaminantes relacionados à mineração de ouro (Figura 3).

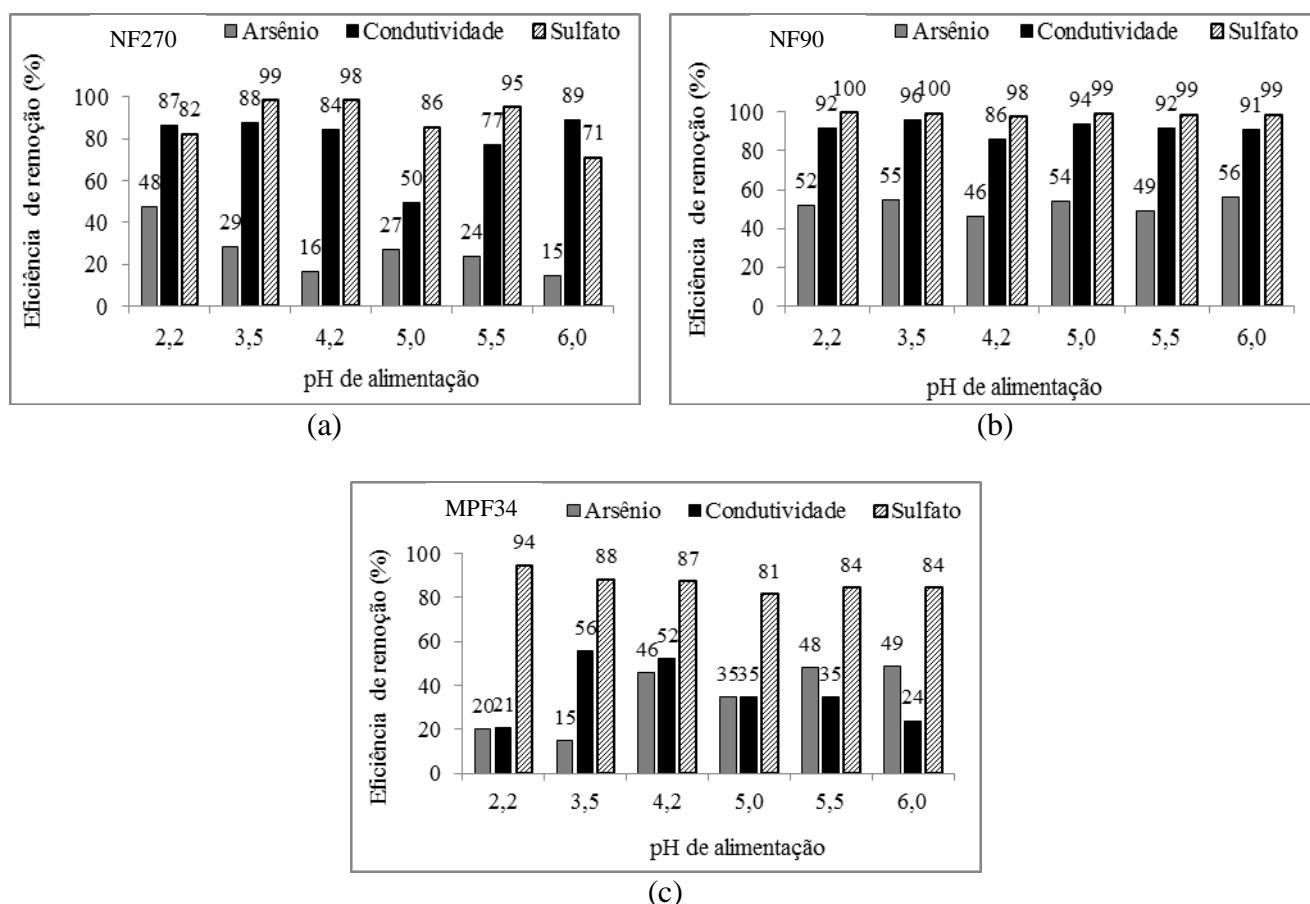


Figura 3: Remoção de condutividade, arsênio e sulfato para (a) NF270, (b) NF90, (c) MPF34.

A elevada concentração de sulfato no efluente, associada à presença de cálcio e magnésio, é considerada o principal fator que limita o reúso do mesmo no processo industrial, uma vez que pode causar sérios problemas de incrustação nas tubulações e equipamentos. Dessa forma, as remoções elevadas de sulfato por todas as membranas e em todas as faixas de pH estudadas são consideradas bastante positivas. A separação por nanofiltração ocorre principalmente devido à exclusão por tamanho e repulsões eletrostáticas. Para o sulfato, que possui carga -2 e raio do íon hidratado de 0,231 nm [15] os dois mecanismos podem ser considerados importantes.

O arsênio foi o parâmetro que apresentou menor eficiência de remoção. Entretanto, é importante destacar que esse elemento, apesar de causar sérios danos à saúde do homem e ao meio ambiente, não tem nenhum efeito adverso no processo industrial. Considerando-se uma eficiência de remoção de arsênio média constante de 40%, independente da concentração de entrada, e considerando que o permeado da NF poderia substituir

integralmente a água utilizada no processo industrial, sem adição de água nova, calculou-se a concentração de arsênio no permeado (água de reúso) em estado permanente de 650 mg/L. Como o objetivo do sistema de tratamento proposto é gerar água de reúso, e não de descarte em corpos d'água, a obtenção de um permeado com alta concentração de arsênio não é considerada prejudicial uma vez que o mesmo não está associado a problemas de corrosão ou incrustação. Segundo alguns autores, o arsênio pode inclusive atuar como inibidor de corrosão de ferro zero-valente [16].

A NF90 foi a membrana que resultou em maior remoção dos contaminantes, com redução de 94% de condutividade, 54% de arsênio e 99% de sulfato, para o pH 5,0. Isso pode ser justificado pelo menor tamanho dos poros dessa membrana, que permite que haja maior retenção por impedimento estérico. O pH de menor remoção foi o 4,2, o qual provavelmente se encontra próximo ao ponto isoelétrico, em que a membrana encontra-se com densidade de carga superficial neutra. Nessa condição, apenas o mecanismo de impedimento estérico irá evitar a passagem de solutos para o permeado, diminuindo as eficiências de remoção [6, 14].

Ainda com relação à remoção de condutividade e arsênio, verifica-se que a membrana NF270 apresenta desempenho moderado se comparada às duas outras. Tal fato pode ser justificado devido à sua maior porosidade e menor eficiência de remoção de sais [17]. A MPF34, por sua vez, apresenta baixa remoção de condutividade e arsênio, sendo que no pH 5,5, há remoção de apenas 11% de condutividade. Esse resultado pode estar relacionado à sua estrutura polimérica porosa e está de acordo com os apresentados por Bargeman e colabores [18]. Pode-se verificar que tanto para a NF270 quanto para a MPF34 a menor eficiência de remoção ocorreu em pH 5.

Considerando a melhor combinação entre fluxo de permeado, produtividade e remoção de arsênio, condutividade e sulfato, observa-se que a membrana NF90, aplicada com pH de alimentação de 5,0, pode ser selecionada como a melhor para o processo.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados, observa-se que o processo de nanofiltração é eficiente para o tratamento do efluente da mineração de ouro. Baseado apenas no fluxo com efluente final, a NF270 em pH 3,5 é a membrana que fornece melhor resultado. Entretanto, essa membrana resulta na menor eficiência de remoção de íons. Por outro lado, a NF90 é a que fornece uma melhor combinação entre fluxo e remoção de arsênio, condutividade e sulfato, em pH 5,0, e pode ser selecionada como a melhor para o processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SAVAGE, N. Mine, all mine! *Nature*, v.495, 2013.
2. GETANEH, W., ALEMAYEHU, T. Metal contamination of the environment by placer and primary gold mining in the Adola region of southern Ethiopia, *Environmental Geology*, v.50, p.339-352, 2006.
3. LANGSCH, J.E., COSTA, M., MOORE, L., MORAIS, P., BELLEZZA, A., FALCÃO, S. New Technology for Arsenic Removal from Mining Effluents, *Journal of Materials Research and Technology*, v.1, p.178-181, 2012.
4. WANG, Z., LIU, G., FAN, Z., YANG, X., WANG, J., WANG, S. Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, v.305, p.185-195, 2007.
5. J. LUO, Y. WAN, Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review, *Journal of Membrane Science*, v.438, p.18-28, 2013.
6. CHILDRESS, A.E., ELIMELECH, M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental science & technology*, v.34, p.3710-3716, 2000.
7. NGHIEM, L.D., SCHÄFER, A.I., ELIMELECH, M. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms, *Environmental science & technology*, v.38, p.1888-1896, 2004.
8. LUO, J., WAN, Y. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. *Journal of Membrane Science*, v.438, p.18-28, 2013.
9. KRIEG, H.M., MODISE, S.J., KEIZER, K., NEOMAGUS, H.W.J.P. Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulphate removal. *Desalination*, v.171, n.2, p.205-215, 2005.

10. QIN, J.-J., OO, M. H., LEE, H., CONIGLIO, B. Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process. *Journal of Membrane Science*, v.232, n.1-2, p.153–159, 2004.
11. WANG, Y.-N., TANG, C.Y. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes—the role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties, *Journal of Membrane Science*, v.376, p.275-282, 2011.
12. ZULAIKHA, S., LAU, W., ISMAIL, A., JAAFAR, J. Treatment of restaurant wastewater using ultrafiltration and nanofiltration membranes, *Journal of Water Process Engineering*, v.2, p.58-62, 2014.
13. APPA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater, in, American Public Health Association, Washington, 2005.
14. NGHIEM, L.D., HAWKES, S. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology*, v.57, p.176-184, 2007.
15. PAGES, N., YAROSHCHUK, A., GIBERT, O., CORTINA, J.L. Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition. *Chemical Engineering Science*, v.104, p.1107-1115, 2013
16. TRISZCZ, J.M.; PORTA, A.; GARCÍA EINSCHLAG, F.S. Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, v.150, p.431–439, 2009.
17. FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, v.92, p.407-418, 2011.
18. BARGEMAN, G., STEENSMA, M., TEN KATE, A., WESTERINK, J.B., DEMMER, R.L.M., BAKKENES, H., MANUHUTU, C.F.H. Nanofiltration as energy-efficient solution for sulfate waste in vacuum salt production, *Desalination*, v.245, p.460-468, 2009.