

II-301 - AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NA RECUPERAÇÃO DE METAIS E ÁCIDO SULFÚRICO E NA GERAÇÃO DE ÁGUA DE REÚSO A PARTIR DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO DE OURO

Bárbara Caroline Ricci⁽¹⁾

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

Carolina Diniz Ferreira

Graduanda em Engenharia Química pela UFMG.

Miriam 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⁾: Avenida Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Bloco 2, sala 4544 - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1714 - e-mail: barbararicci.eq@gmail.com.br

RESUMO

Este trabalho investigou a viabilidade do emprego dos processos de microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), de forma sequencial, na separação de metais nobres, na recuperação de ácido sulfúrico e na geração de água de reúso a partir de efluente da indústria de mineração de ouro, especificamente, da etapa de oxidação sob pressão. Além disso, avaliou-se a redução da demanda de cal para neutralização das correntes obtidas na rota proposta, em relação à demanda atual da indústria. Para as condições operacionais utilizadas, a taxa de recuperação máxima para a NF correspondeu a 28%. Já para a OI, não foi atingida a máxima taxa de recuperação para a faixa avaliada. Dessa maneira, essa foi considerada como de no mínimo 50%, valor correspondente à taxa máxima aferida. Na NF, verificou-se uma elevada permeação do ácido sulfúrico, correspondente a 82%, e uma expressiva purificação do ácido, de aproximadamente 77% em relação à alimentação. Na OI, observou-se um aumento no teor de ácido em relação à alimentação de 99%, considerando uma taxa de recuperação de 50%. O permeado gerado na etapa de OI apresentou baixa condutividade, reduzido teor de sólidos totais e contaminantes, apresentando potencial para reúso industrial. Além disso, a recuperação do ácido não acarretou em uma significativa perda dos metais de valor agregado presentes no efluente bruto. A neutralização dos concentrados das etapas de MF e NF ocasionou uma redução de 20% da demanda de cal em relação à atual da indústria.

PALAVRAS-CHAVE: Nanofiltração, osmose inversa, efluente do processo de oxidação sob pressão.

INTRODUÇÃO

Apesar do papel de destaque do ouro no âmbito econômico, a mineração e o beneficiamento dos minérios auríferos acarretam em significativos impactos para o meio ambiente, dentre os quais se destacam: alterações da composição do ar decorrente do lançamento de material particulado e gases; alteração da morfologia e paisagem; contaminação de águas subterrâneas e superficiais.

Dentre os efluentes líquidos gerados durante o beneficiamento dos minérios auríferos, merece destaque aquele produzido na etapa de oxidação sob pressão. Essa etapa é empregada no processamento de minérios refratários ao processo de extração por lixiviação com cianeto. Um minério aurífero é dito refratário quando pelo menos 80% do ouro não pode ser extraído por cianetação direta, mesmo após a moagem fina (GUDYANG et al., 1999). A refratariedade de um minério aurífero é geralmente ocasionada pela oclusão ou disseminação do ouro na rede cristalina de minerais sulfetados, principalmente pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) e pirrotita (FeS). Na oxidação sob pressão, os concentrados de minérios refratários na forma de polpa são submetidos a um processo oxidação hidrometalúrgica sob elevada pressão e temperatura. Como resultado, os sulfetos presentes nos minerais pirita ou arsenopirita são oxidados pela ação do oxigênio, resultando na produção de sulfatos metálicos solúveis e ácido sulfúrico. Dessa maneira, o ouro bloqueado no mineral de sulfeto original será

completamente liberado, permitindo uma elevada recuperação na etapa de extração com cianeto (GRANATO, 1986; GUDYANGA et al., 1999).

O processamento do minério na etapa oxidação sob pressão gera elevado volume de efluentes aquosos com significativa concentração de metais e acidez. Em geral, no tratamento dessas correntes é empregado o processo de neutralização, utilizando agentes alcalinizantes como cal virgem (CaO) ou a hidratada (Ca(OH)_2), acarretando na precipitação dos metais e, conseqüentemente, na sua imobilização. Apesar da simplicidade do método, sua principal desvantagem reside no fato de que a lama resultante é caracterizada por elevado teor de metais que, em caso de redissolução, podem ser transportados contaminando o meio ambiente (BORMA e SOARES, 2002; CORTI e HOLLIDAY, 2004). Dessa maneira, a recuperação de metais, ácido sulfúrico e água de reúso de tais correntes, pode ser uma alternativa para a redução dos custos com a etapa de neutralização, além representar uma possibilidade de agregação de valor a esses efluentes.

Nesse sentido, uma alternativa para o tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão é a utilização dos processos de separação por membranas. Especificamente, a associação da nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) com esse objetivo tem se mostrado promissora, principalmente devido ao crescente desenvolvimento de membranas resistentes quimicamente a condições extremas de pH (SOLDENHOFF et al., 2005).

A nanofiltração consiste em um processo versátil de separação por membranas combinando as características da ultrafiltração e da osmose inversa. Essa combinação resulta em maiores fluxos de permeado quando comparada a OI, apresentando, ainda assim, elevadas retenções de compostos orgânicos e de sais multivalentes (BAKER, 2000). Devido a suas particularidades, a tecnologia de nanofiltração oferece uma oportunidade singular na separação de espécies metálicas de correntes ácidas. Isso porque as membranas utilizadas apresentam geralmente seu ponto isoelétrico (IEP) entre 3 e 6, de forma que para valores de pH inferiores ao do IEP se encontram positivamente carregadas (HAGMEYER e GIMBEL, 1999; SCHAEPE e VANDECASTEELE, 2001). Assim, em tais condições, as membranas de nanofiltração irão apresentar elevadas rejeições para os cátions metálicos multivalentes e permitir que as espécies ácidas permeiem livremente a membrana (SOLDENHOFF et al., 2005).

Em relação aos processos de OI, esses empregam membranas essencialmente densas, que permitem retenções superiores a 99% tanto de sais, quanto de moléculas orgânicas de baixa massa molar dissolvidas (HABERT et al., 2006). A maior aplicação das membranas de OI é na dessalinização de água do mar, sendo o processo responsável pela produção de mais de 20% de toda água dessalinizada do mundo (FU e WANG, 2011). Além disso, a OI vem se tornando cada vez mais popular no tratamento de efluentes industriais, principalmente para geração de água de reúso (KURT et al., 2012; MOHAMMAD et al., 2015). Devido às elevadas rejeições características das membranas de OI, outra importante aplicação é na concentração de soluções. Ahrsan et al. (2014) reportaram, por exemplo, o emprego de OI na concentração de ácido acético, alcançando um aumento no teor de ácido no concentrado em relação à alimentação correspondente a 400%.

Diversos trabalhos reportam a utilização da NF e OI no tratamento de correntes ácidas contaminadas com cátions metálicos. As características dos processos são diversas, variando tanto no tipo de espécie ácida purificada, podendo ser esse ácido sulfúrico (NYSTROM et al., 2000; AHMAD e OOI, 2010), fosfórico (GONZALEZ et al., 2002; GUASTALLI et al., 2009; NIEWERSCH et al., 2010) ou nítrico (NYSTROM et al., 2000; JAKOBS e BAUMGARTEN, 2002; TANNINEN e NYSTROM, 2002), quanto em termos da concentração de ácido, chegando, por exemplo, a 35% m/m de H_2SO_4 e de contaminantes presentes (SOLDENHOFF et al., 2005). Apesar da diversidade de estudos encontrados na literatura, poucos reportam a utilização de efluentes reais em suas avaliações, de forma que o efeito da matriz do efluente real nas propriedades de permeação de maneira geral não é contabilizada.

Dentro desse contexto, no presente estudo buscou-se investigar a viabilidade do emprego dos processos de microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), de forma sequencial, na separação de metais nobres, na recuperação de ácido sulfúrico e na geração de água de reúso a partir de efluente da indústria de mineração de ouro, especificamente, da etapa de oxidação sob pressão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente do processo de oxidação sob pressão

O efluente utilizado no presente trabalho foi proveniente da etapa de oxidação sob pressão de minério aurífero refratário de uma planta de beneficiamento de ouro do estado de Minas Gerais. Além de ser caracterizado por elevada acidez ($\text{pH} \sim 1,3$), o efluente em estudo possui diversos metais solubilizados, dentre os quais podem ser citados cobre, níquel e cobalto, os quais foram lixiviados do minério durante o processo de empolgagem e autoclavagem. A vazão mediana de efluente gerada corresponde a $690 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

Caracterização do efluente bruto e das correntes obtidas na rota de tratamento avaliada

O efluente bruto e as correntes obtidas na rota de tratamento avaliada foram caracterizadas de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, condutividade, série de sólidos totais e acidez. As análises foram realizadas em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Também foi analisada a concentração de metais nessas correntes por espectrofotometria de absorção atômica (Espectrofotômetro Absorção Atômica – GBC – AVANTA).

Descrição da rota de tratamento avaliada

Na Figura 1 encontra-se esquematizada a rota de tratamento avaliada neste trabalho.

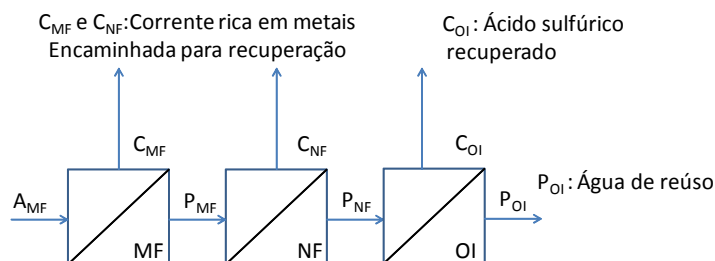


Figura 1: Diagrama esquemático da rota de tratamento avaliada. As correntes denominadas A, C e P representam respectivamente a alimentação, concentrado e permeado

Conforme apresentado na Figura 1, na rota em estudo, o efluente bruto (A_{MF}) foi encaminhado inicialmente para uma etapa de MF, cujo objetivo consistiu na remoção de sólidos suspensos, visando à proteção da membrana de NF da etapa seguinte. Após esse processo, o permeado da etapa de MF foi encaminhado para a etapa de NF. Na NF, objetivou-se a produção de um concentrado enriquecido em metais e de um permeado contendo ácido sulfúrico. O permeado da NF foi direcionado para o processo de OI, visando à obtenção de um concentrado rico em ácido sulfúrico e de um permeado que poderá ser utilizado como água de reúso. Os concentrados obtidos nas etapas de MF e NF poderão ser combinados e encaminhados para uma etapa posterior de recuperação de metais solubilizados. A etapa posterior de recuperação dos metais não foi avaliada no presente trabalho.

Aparato Experimental

Na etapa de pré-tratamento por MF, foi utilizado um módulo de microfiltração submersa com área de total de filtração de $0,04 \text{ m}^2$, fabricado em laboratório, equipado com membranas de microfiltração de configuração de fibra oca, polímero base polieterimida e diâmetro médio de poros de $0,4 \mu\text{m}$. As membranas foram fornecidas pela empresa Pam Membranas Seletivas LTDA. As condições de operação empregadas foram: pressão de permeação de 0,7 bar e taxa de recuperação de 80%.

As membranas planas de NF e OI utilizadas foram fornecidas pela Koch Membrane Systems. Algumas características cedidas pelo fornecedor estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1: Características das membranas testadas

Etapa	Membrana	Material da membrana	Retenção de NaCl	Massa molar de corte (Da)	Faixa de pH para operação contínua	Máxima temperatura de operação
OI	TFC-HR	Poliamida	99,55% ^a	n.d.	4 a 11	45°C
NF	MPF34	Compósito	35% ^b	200	0 a 14	70°C

^a Solução de 2.000 mg/L de NaCl utilizada como alimentação, filtração realizada a 15,5 bar, 25°C e grau de recuperação de 15%.

^b Solução de 50.000 mg/L de NaCl utilizada como alimentação.

Os ensaios de nanofiltração e osmose inversa foram realizados em escala laboratorial na unidade de filtração apresentada na Figura 2.

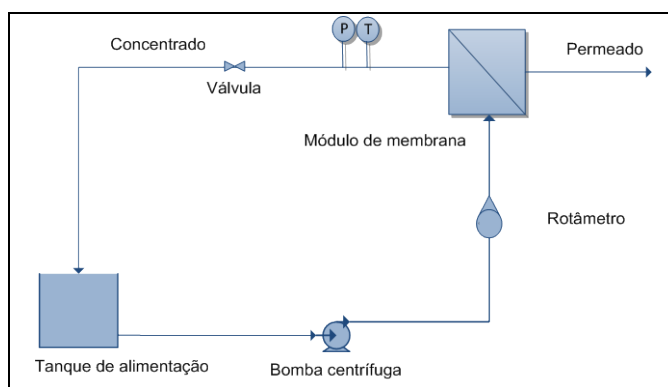


Figura 2: Diagrama esquemático da unidade de filtração empregada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa

Conforme mostrado na Figura 2, a unidade de filtração era composta por um tanque de alimentação, por uma bomba centrífuga conectada a um controlador de velocidade, por um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, por uma válvula para ajuste da pressão, por um manômetro, por um medidor de temperatura e por uma célula em aço inox (módulo). As membranas foram cortadas adequadamente e inseridas na célula, que simula uma operação com membrana plana. Uma tela (espaçador de alimentação) foi colocada sobre a membrana para promover uma melhor distribuição da alimentação.

Avaliação do desempenho da rota proposta

A fim de se determinar o desempenho da rota proposta, foi avaliada para cada uma das etapas a taxa de recuperação máxima que poderia ser empregada. A taxa de recuperação máxima indica o percentual da alimentação que poderá ser convertido em permeado sem que ocorra a redução de sua qualidade e sem que haja um acentuado decaimento do fluxo ocasionado pela incrustação da membrana.

Os ensaios de NF e OI foram realizados coletando continuamente o permeado e recirculando o concentrado para o tanque de alimentação. Na etapa de nanofiltração, foi utilizado como alimentação o permeado da etapa de MF. Já no ensaio de OI, foi utilizado como alimentação o permeado obtido na etapa de NF.

Nos testes, foi empregada uma pressão fixa de 10 bar e uma vazão de alimentação de 2,4 L.min⁻¹. A temperatura durante os experimentos foi mantida entre 25 e 35°C por meio da inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação. Durante os ensaios, a cada incremento de 10% de taxa de recuperação, foi recolhida uma alíquota do permeado para posterior análise quanto ao teor de metais e acidez. O fluxo permeado foi monitorado a cada 1% de taxa de recuperação. Os valores de pH e a condutividade do concentrado e do permeado foram monitorados a cada 2% de taxa de recuperação.

Para cada uma das etapas avaliadas obteve-se o perfil de decaimento de pressão efetiva em função da taxa de recuperação por meio da Equação (1).

$$P_{\text{efetiva},\alpha} = \Delta P - \sigma \Delta \pi_{\alpha}$$

Equação (1)

Em que:

$P_{\text{efetiva},\alpha}$: Pressão efetiva calculada para uma taxa de recuperação α

ΔP : pressão operacional, que no caso do presente estudo correspondeu a 10 bar

σ : coeficiente de reflexão estimado pela rejeição média molar observada em cada uma das etapas

$\Delta \pi_{\alpha}$: diferencial de pressão osmótica entre concentrado e permeado para uma taxa de recuperação α . As pressões osmóticas do permeado e concentrado foram calculadas por meio da equação de Van't Hoff.

O desempenho da rota proposta também foi avaliado em termos da redução/aumento da demanda de cal para neutralização de cada uma das correntes obtidas. Para tanto, determinou-se o volume de uma suspensão de cal 20% m/m necessária para neutralização de uma amostra de 100 mL de cada uma das correntes. A partir do volume de cal utilizado, calculou-se a massa de cal necessária para neutralizar 1 m³ da corrente.

RESULTADOS

Determinação das taxas de recuperação máxima para nanofiltração e osmose inversa

Os gráficos de decaimento do fluxo permeado em função da taxa de recuperação para NF e OI encontram-se apresentados respectivamente nas Figuras 3 e 5. Para a NF, o fluxo de permeado inicial correspondeu a 38,4 L h⁻¹m⁻², o que representou um decaimento de 43,5% em relação ao fluxo com água. Já para a OI, o fluxo permeado inicial correspondeu a 11,40 L h⁻¹m⁻², o que representou um decaimento de 58,3% em relação ao fluxo com água.

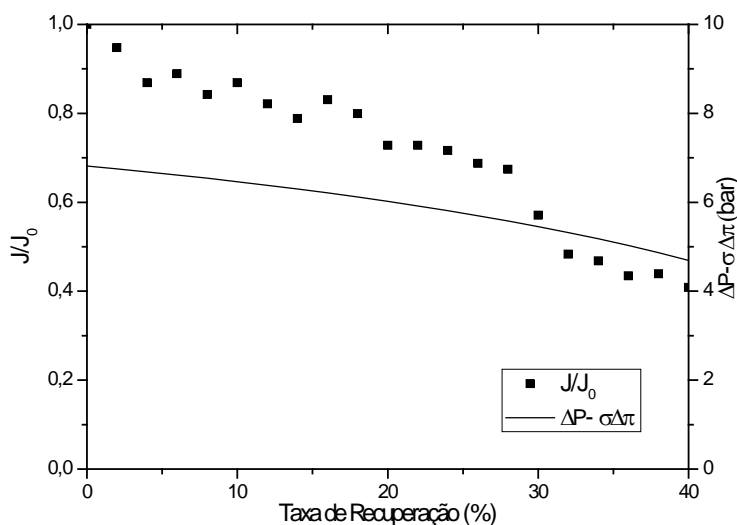


Figura 3: Resultados obtidos para NF em função da taxa de recuperação: Fluxo permeado (J) normalizado pelo fluxo inicial (J_0), correspondente a 38,4 L h⁻¹m⁻²; Pressão efetiva aplicada ($\Delta P - \sigma \Delta \pi$).

Para a etapa de NF, conforme apresentado na Figura 3, até uma taxa de recuperação de 28%, o decaimento do fluxo apresentou perfil muito próximo ao do declínio da pressão efetiva. Dessa maneira, o declínio do fluxo foi ocasionado pelo aumento da pressão osmótica do concentrado decorrente do processo de concentração. Entretanto, a partir dessa taxa de recuperação ocorreu um acentuado declínio do fluxo, discrepante do perfil de decaimento de pressão efetiva. O acentuado decaimento do fluxo foi ocasionado pela precipitação/deposição de sais na superfície da membrana, devido à superação do limite crítico de supersaturação decorrente do processo de concentração. Esse fato foi evidenciado pelo turvamento da solução no tanque de alimentação e pela deposição de um sólido branco na superfície da membrana. O precipitado formado era constituído predominantemente de sulfato de cálcio, conforme pôde ser observado pelo seu espectro de EDS (Figura 4).

Assim, considerou-se como a taxa de recuperação máxima como aquela correspondente ao ponto anterior ao do acentuado declínio observado. Dessa forma, para as condições operacionais empregadas no presente estudo, a taxa de recuperação máxima que pode ser empregada na NF correspondeu a 28%.

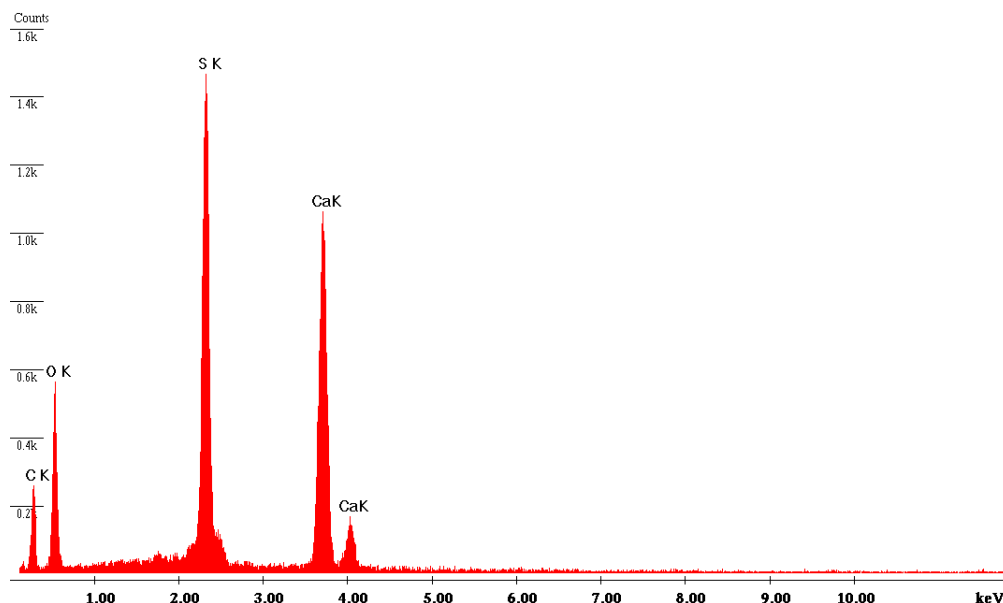


Figura 4: Espectro de EDS obtido para o precipitado formado na etapa de NF

Conforme pode ser observado pela Figura 5, para a etapa de osmose inversa até uma taxa de recuperação de 50%, o decaimento do fluxo acompanhou o perfil de decaimento da pressão efetiva aplicada, podendo ser associado ao aumento da pressão osmótica do concentrado decorrente do processo de concentração. Assim, para as condições operacionais adotadas, não foi atingida a taxa de recuperação máxima para a osmose inversa. Dessa forma, uma maior taxa de recuperação poderia ser adotada, o que acarretaria em uma maior produção de água de reúso e em um maior grau de concentração do ácido sulfúrico recuperado.

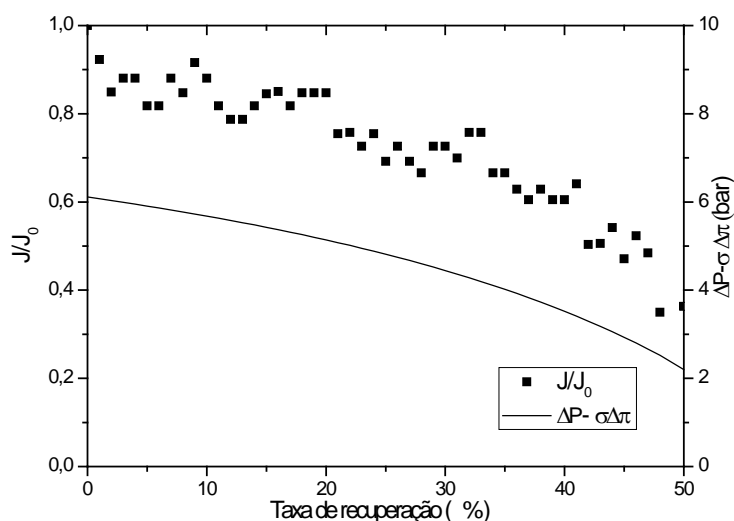


Figura 5: Resultados obtidos para OI em função da taxa de recuperação: Fluxo permeado (J) normalizado pelo fluxo inicial (J₀) correspondente a 11,40 L h⁻¹m⁻²; Pressão efetiva aplicada ($\Delta P - \sigma \Delta \pi$)

Desempenho geral da rota no tratamento do efluente de oxidação sob pressão

Conforme pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 2, o efluente apresentou elevada concentração de sólidos totais, sendo a maior fração correspondente a sólidos dissolvidos. Além disso, o efluente era caracterizado por elevada acidez, evidenciada pelo baixo valor de pH.

Tabela 2: Caracterização físico-química do efluente do processo de oxidação sob pressão

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	1,46
Condutividade	mS.cm ⁻²	28,07
SST	mg.L ⁻¹	571
SDT	mg.L ⁻¹	23.973
Cu	mg.L ⁻¹	156,8
Co	mg.L ⁻¹	40,01
Ni	mg.L ⁻¹	256,8
Ca	mg.L ⁻¹	487,6
Mg	mg.L ⁻¹	2561
Fe	mg.L ⁻¹	436,5
Mn	mg.L ⁻¹	105,5
Al	mg.L ⁻¹	348
As	mg.L ⁻¹	34,6
Acidez total	gCaCO ₃ .L ⁻¹	10,28
Acidez livre	gCaCO ₃ .L ⁻¹	6,89
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	21.480

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, na etapa de microfiltração, foi alcançada uma elevada rejeição de sólidos suspensos correspondente a 97%. Entretanto, uma vez que a maior fração dos sólidos presentes no efluente se encontra na forma dissolvida, foi observada uma baixa rejeição de sólidos totais nessa etapa, correspondente a apenas 0,8%. Também foram observados baixos valores de rejeição para espécies metálicas, o que pode ser justificado pela presença desses metais no efluente na forma solubilizada. Verificou-se também um reduzido valor de rejeição de condutividade, correspondente a apenas 5,4%. Esse fato pode ser justificado pela elevada concentração de ácido no efluente bruto e no permeado da microfiltração.

Na etapa de microfiltração não foi verificada diferenças expressivas entre as correntes de alimentação e permeado em relação à concentração de ácido sulfúrico e ao teor de impurezas por grama de ácido. Esse fato pode ser entendido tendo em vista que, no processo de microfiltração, não há a rejeição de espécies dissolvidas, de forma que tanto a passagem do ácido quanto das impurezas solubilizadas se dão em uma mesma extensão. Dessa forma, a remoção de impurezas dissolvidas presentes no efluente do processo de oxidação sob pressão não é possível apenas pelo emprego na microfiltração.

Para a etapa de nanofiltração foi observada uma elevada rejeição de sólidos dissolvidos, correspondente a 74,4%. Esse fato pode ser justificado pelos elevados valores de rejeição das espécies metálicas observados na etapa de NF. Para NF, observou-se uma elevada permeação de ácido, correspondente a 82%. Além disso, observou-se uma expressiva redução do teor de contaminantes por grama de ácido em relação ao efluente bruto, correspondente a 76,63%. A elevada purificação do ácido observada está associada à elevada rejeição da membrana de nanofiltração aos cátions metálicos e a baixa rejeição observada ao ácido sulfúrico. Dessa maneira, foi observada uma elevada recuperação do ácido no permeado da nanofiltração e, decorrente da elevada rejeição aos metais, foi observada uma significativa purificação da corrente ácida obtida.

Já no processo de osmose inversa, foi observado um aumento de 99% na concentração de ácido no concentrado em relação à alimentação dessa etapa. Esse fato está relacionado à elevada rejeição do ácido pela membrana de osmose inversa, correspondente a 98,67%. Uma vez que foram observadas elevadas rejeições de impurezas e de ácido sulfúrico, não foi verificada uma purificação do ácido obtido na corrente de concentrado da osmose inversa, mas sim sua concentração. A concentração do ácido sulfúrico na etapa de osmose inversa apresentou como vantagem a produção de um permeado com baixa condutividade, reduzido teor de sólidos e contaminantes o qual poderá ser reutilizado na própria planta de beneficiamento.

Em relação ao desempenho da rota proposta na separação de cobre, níquel e cobalto, foram obtidos elevados percentuais de retenção nas etapas de microfiltração e nanofiltração. Dessa maneira, verificou-se que a recuperação do ácido não acarretou em uma significativa perda dos metais de valor agregado presentes no efluente bruto, os quais poderão ser recuperados em uma etapa posterior.

Tabela 3: Resumo do desempenho da rota de tratamento proposta

Parâmetro	Processo									Eficiências de remoção individuais e combinadas dos processos				
	MF			NF			OI			MF	NF	OI	MF/NF	MF/NF/OI
	A	C*	P	A	C*	P	A	C*	P					
Cond. (mS.cm ⁻²)	28,1	34,1	26,6	26,6	27,7	23,6	23,6	46,5	0,8	5,3	11,3	96,6	16,0	97,2
pH	1,46	1,47	1,46	1,46	1,34	1,29	1,29	1,06	2,56	-	-	-	-	-
ST (g.L ⁻¹)	24,5	2,7	23,8	23,8	30,8	6,1	6,1	12,00	0,19	2,8	74,5	96,8	75,2	99,2
SDT (g.L ⁻¹)	23,97	2,45	2,38	23,78	30,66	6,09	6,09	12,00	0,19	0,6	74,4	96,8	74,6	99,2
SST (g.L ⁻¹)	0,57	2,79	0,02	0,02	0,24	0,00	-	-	-	97,0	100,0	-	100,0	100,0
Cobre (mg.L ⁻¹)	156,8	244,8	134,8	134,8	174,5	32,6	32,6	65,0	0,2	14,0	75,8	99,3	79,2	99,9
Níquel (mg.L ⁻¹)	256,8	424,4	214,9	214,9	289,3	23,6	23,6	45,9	1,2	16,3	89,0	94,7	90,8	99,5
Cobalto (mg.L ⁻¹)	40,0	41,7	39,6	39,6	53,0	5,2	5,2	10,4	0,1	1,0	86,8	98,3	86,9	99,8
Outros Metais (g.L ⁻¹)	4,0	4,7	3,8	3,8	5,1	0,5	0,5	0,9	0,02	4,6	87,5	96,4	88,1	99,6
H₂SO₄ (g.L ⁻¹)	6,8	8,3	6,4	6,4	6,8	5,3	5,3	10,4	0,1	5,8	17,6	98,5	22,3	98,8
g Imp./g H₂SO₄	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,1	0,1	0,1	0,2	-	-	-	-	-
kg Cal/m³	29,1	23,8	27,3	27,3	32,3	14,7	14,7	44,4	0,4	-	-	-	-	-

*As concentrações do concentrado foram determinadas por meio de balanço de massa considerando as taxas de recuperação de 80%, 28% e 50% para MF, NF e OI respectivamente.

Conforme apresentado na Tabela 3, houve um aumento correspondente a 11% da demanda de cal por m³ para a neutralização do concentrado da etapa de nanofiltração em relação ao efluente bruto. Esse aumento pode ser justificado pela elevada rejeição aos metais observada nessa etapa, o que acarretou no aumento da concentração desses no concentrado e, conseqüentemente, no aumento da demanda de cal para precipitação. Apesar do aumento observado, ao se considerar os percentuais de recuperação que poderiam ser empregados nas etapas de MF e NF, correspondentes a 80% e 28% respectivamente, e considerando a possibilidade do reúso do permeado da NF nas condições obtidas, a neutralização dos concentrados dessas etapas acarretaria em uma redução da demanda de cal correspondente a 20% em relação à demanda atual (Figura 6).

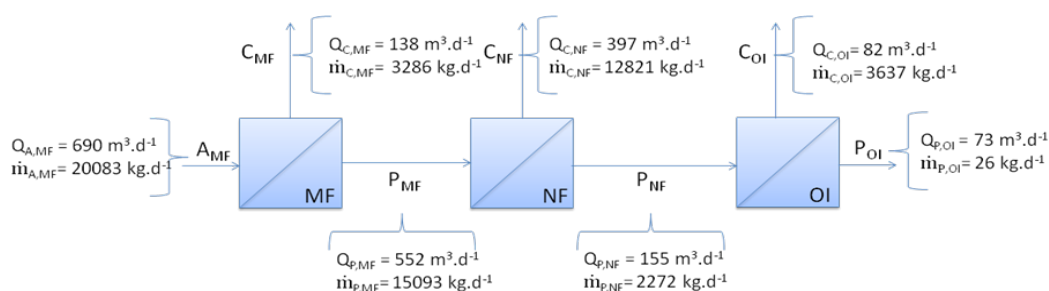


Figura 6: Demanda de cal total calculada para neutralização de cada uma das correntes obtidas na rota de tratamento proposta. Nos cálculos foram consideradas as taxas de recuperação de 80%, 28% e 50% para MF, NF e OI respectivamente.

CONCLUSÃO

Para as condições operacionais utilizadas, a taxa de recuperação máxima para a NF correspondeu a 28%. Já para a OI, não foi atingida a máxima taxa de recuperação para a faixa avaliada. Dessa maneira, essa foi considerada como de no mínimo 50%, valor correspondente à taxa máxima aferida. Uma elevada permeação de ácido foi observada na etapa de NF, correspondente a 82%. Além disso, observou-se uma expressiva redução do teor de contaminantes por grama de ácido em relação ao efluente bruto, redução essa correspondente a 76,63%. Já na OI foi observado um aumento de 99% na concentração de ácido no concentrado em relação à alimentação dessa etapa, ao se considerar uma taxa de recuperação de 50%. A corrente ácida recuperada na rota proposta poderá ser reutilizada no próprio processo de beneficiamento. O permeado gerado na etapa de OI apresentou baixa condutividade, reduzido teor de sólidos totais e contaminantes, de forma que poderá ser utilizado como água de reúso industrial. Em relação ao desempenho da rota proposta na separação de níquel e cobalto, verificou-se que a recuperação do ácido não acarretou em uma significativa perda dos metais de valor agregado presentes no efluente bruto, de forma que esses poderão ser recuperados em uma etapa posterior. Ao se considerar as taxas de recuperação que poderiam ser empregadas nas etapas de MF e NF, correspondentes a 80% e 28% respectivamente, e considerando a possibilidade do reúso do permeado da NF nas condições obtidas, a neutralização dos concentrados dessas etapas acarretaria em uma redução da demanda de cal correspondente a 20% em relação à demanda atual.

Ante ao exposto, a associação dos processos de microfiltração, nanofiltração e osmose inversa mostrou-se promissora no tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão. Isso porque possibilitou: a recuperação de uma corrente purificada de ácido, a qual poderá ser reaproveitada na própria planta de beneficiamento; a produção de uma corrente enriquecida em metais, que poderá ser encaminhada para uma etapa posterior de recuperação; a geração de água de reúso industrial; e a significativa redução da demanda de cal para neutralização quando comparada a demanda atual da indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. L.; OOI, B. S. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 2, p. 257-263, 2010.
2. AHSAN, L.; JAHAN, M. S.; NI, Y. Recovering/concentrating of hemicellulosic sugars and acetic acid by nanofiltration and reverse osmosis from prehydrolysis liquor of kraft based hardwood dissolving pulp process. *Bioresource Technology*, v. 155, p. 111-115, 2014.
3. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed. Washington: APHA, 2005.
4. BAKER, R.W. Membrane technology and applications, 2. Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.
5. CORTI, C. W.; HOLLIDAY, R. J. Commercial aspects of gold applications: From materials science to chemical science. *Gold Bulletin*, v. 37, n. 1-2, p. 20-26, 2004.
6. FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.
7. GONZALEZ, M. P.; NAVARRO, R.; SAUCEDO, I.; AVILA, M.; REVILLA, J.; BOUCHARD, C. Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*, v. 147, n. 1-3, p. 315-320, 10 2002.

8. GRANATO, M. Metalurgia extrativa do ouro. Ministério de Minas e Energia. Centro de Tecnologia Mineral-CETEM. Brasília. Série Tecnologia Mineral, n. 37, 1986.
9. GUASTALLI, A. R.; LABANDA, J.; LLORENS, J. Separation of phosphoric acid from an industrial rinsing water by means of nanofiltration. *Desalination*, v. 243, n. 1-3, p. 218-228, 2009
10. GUDYANGA, F. P.; MAHLANGU, T.; ROMAN, R. J.; MUNGOSHI, J.; MBEVE, K. An acidic pressure oxidation pre-treatment of refractory gold concentrates from the Kwekwe Roasting Plant, Zimbabwe. *Minerals Engineering*, v. 12, n. 8, p. 863-875, 1999.
11. HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. Editora E-papers, 2006.
12. HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements. *Separation and Purification Technology*, v. 15, n. 1, p. 19-30, 1999.
13. JAKOBS, D.; BAUMGARTEN, G. Nanofiltration of nitric acidic solutions from Picture Tube production. *Desalination*, v. 145, n. 1-3, p. 65-68, 2002.
14. KURT, E.; KOSEOGLU-IMER, D. Y.; DIZGE, N.; CHELLAM, S.; KOYUNCU, I. Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. *Desalination*, v. 302, p. 24-32, 2012.
15. MOHAMMAD, A.; TEOW, Y.; ANG, W.; CHUNG, Y.; OATLEY-RADCLIFFE, D.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, v. 356, p. 226-254, 2015.
16. NIEWERSCH, C.; MEIER, K.; WINTGENS, T.; MELIN, T. Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid. *Desalination*, v. 250, n. 3, p. 1021-1024, 2010.
17. NYSTROM, M.; TANNINEN, J.; MANTTARI, M. Separation of metal sulfates and nitrates from their acids using nanofiltration. *Membrane Technology*, v. 2000, n. 117, p. 5-9, 2000.
18. SCHAEF, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; WILMS, D. Influence of ion size and charge in nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, v. 14, n. 1, p. 155-162, 1998.
19. SOARES, P. S. M.; BORMA, L. D. S. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. . *Extração de Ouro-Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro, RJ., p. 253-276, 2002.
20. SOLDENHOFF, K.; MCCULLOCH, J.; MANIS, A.; MACINTOSH, P. Nanofiltration in metal and acid recovery. In: *Nanofiltration: principles and applications*. Elsevier, New York, 2005. p.459-477.
21. TANNINEN, J.; NYSTRÖM, M. Separation of ions in acidic conditions using NF. *Desalination*, v. 147, n. 1-3, p. 295-299, Sep 10 2002.