

Tecnologias sustentáveis para recuperação de água e extração de ácido em efluentes de mineração de ouro: um enfoque em destilação por membranas e extração líquido-líquido para reúso

Sustainable Technologies for Water Recovery and Acid Extraction from Gold Mining Effluents: A Focus on Membrane Distillation and Liquid-Liquid Extraction for Effluent Reuse

Livia Maíra Carneiro Castro, UFMG.

liviamccastro@gmail.com

Victor Rezende Moreira, Doutor, UFMG.

victorrznde.eng@gmail.com

Miriam Cristina Santos Amaral Morávia, Doutor, UFMG.

mcsamaral@ufmg.br

Resumo

O estudo destaca a importância da implementação de práticas sustentáveis na indústria mineradora, visando maximizar o aproveitamento de recursos e minimizar o desperdício. Em específico, foi avaliado a recuperação de água e ácido sulfúrico de efluentes da mineração de ouro, visando torná-los adequados para reaproveitamento. A destilação por membrana com folga de ar (AGMD) e a extração líquido-líquido (ELL) utilizando contactores de membrana de fibra oca foram investigadas. Na AGMD, foi obtido um destilado de alta qualidade, com eficiência > 99% para a condutividade. Na ELL, o agente extrator TEHA recuperou >95% de ácido mineral. Os resultados demonstraram alta eficiência na remoção de contaminantes, proporcionando produtos de qualidade adequada para reutilização ou descarte. Essas abordagens oferecem soluções sustentáveis para o processamento de ouro, contribuindo para a conservação de recursos hídricos e a redução do impacto ambiental da mineração de ouro. Futuras pesquisas podem se concentrar no desenvolvimento de métodos para recuperação de outros elementos valiosos presentes nos efluentes, ampliando ainda mais o potencial de reúso e promovendo a sustentabilidade na mineração de ouro.

Palavras-chave: Mineração de ouro; Reúso; Efluente de mineração

Abstract

The study emphasizes the importance of implementing sustainable practices in the mining industry to maximize resource utilization and minimize waste. Specifically, the recovery of water and sulfuric acid from gold mining effluents was evaluated to make them suitable for reuse. Air-gap membrane distillation (AGMD) and liquid-liquid extraction (LLE) using hollow fiber membrane contactors were investigated. In AGMD, high-quality distillate with >99% efficiency for conductivity was obtained. In LLE, the extracting agent TEHA recovered >95% of mineral acid. Results showed high efficiency in contaminant removal, providing products of suitable quality for reuse or disposal. These approaches offer sustainable solutions for gold processing, contributing to water resource conservation and reduction of environmental impact in gold mining. Future research could focus on developing methods for recovering other valuable elements present in effluents, further expanding reuse potential and promoting sustainability in gold mining.

Keywords: Gold mining; Reuse; Membrane distillation; Mining wastewater

1. Introdução

A correta destinação dos efluentes provenientes da mineração é um problema de grande interesse para o mundo moderno, uma vez que essa atividade serve como base para setores produtivos diversos, tais quais os de transporte, infraestrutura e comunicação. Na mineração de ouro, mais especificamente, os efluentes podem derivar de um processo de oxidação sob pressão (POX), sendo ricos em água, ácido sulfúrico (pH: $\sim 2,0$) e metais críticos, como cobre (~ 250 mg/L), níquel (~ 400 mg/L) e cobalto (~ 66 mg/L) [1,2].

Nesse sentido, a partir do tratamento deste efluente, é possível não apenas torná-lo adequado para descarte, como também reduzi-lo em volume, reaproveitando substâncias comercializáveis e/ou reutilizáveis na planta mineradora. Este trabalho concentra-se, portanto, na recuperação de água e ácido sulfúrico provenientes do efluente da mineração de ouro.

No contexto da recuperação de água, a destilação por membrana com folga de ar (AGMD) apresenta-se como uma estratégia com alta eficiência energética e relativamente simples. Nessa técnica, a membrana hidrofóbica é posicionada entre uma corrente, aquecida e rica em ácido e metais, e outra corrente, resfriada aquosa. Devido à diferença de temperatura, gera-se um gradiente de pressão de vapor através da membrana (força motriz), de modo que, idealmente, apenas a água vaporizada consegue penetrar os poros e incorporar-se ao lado resfriado[3]. Em estudo anterior, a exemplo, Amaya-Vías et al. indicaram a obtenção de um destilado de alta qualidade, com eficiência $> 99\%$ para a condutividade, à taxa média de $10,16$ L/m² [4,5].

Na configuração AGMD, ainda, existe um espaço de ar estagnado entre a membrana e a corrente resfriada. Isso promove uma boa eficiência energética, no entanto, prejudica o aproveitamento da força motriz gerada; de modo que a eficiência de recuperação de água precisa ser avaliada.

Para a recuperação de ácido sulfúrico, estudos anteriores exploraram o potencial da técnica de extração líquido-líquido (ELL) convencional. Nela, o efluente concentrado em ácido é disperso em uma fase orgânica (extração). Por maior solubilidade, o ácido migra para a fase orgânica e é separado. Em uma etapa posterior (reextração), a fase orgânica rica é recuperada quando dispersa em uma nova fase aquosa ácida, para a qual o H₂SO₄ é transferido. Com isso, há o empobrecimento em ácido do efluente (refinado) e o enriquecimento de uma fase aquosa à parte. Dentre resultados obtidos, o tris(2-etilhexil)amina (TEHA) foi indicado como um bom agente extrator para o ácido sulfúrico [1,6], sendo recuperados $71,7 \pm 0,9\%$ de ácido mineral através do seu uso na ELL [1].

O concentrado resultante de estudos anteriores [5,6], porém, ainda apresentou pH muito ácido, dificultando a posterior exploração do refinado para a recuperação de metais como níquel e cobalto. Para sanar essa lacuna, este trabalho visa explorar a extração líquido-líquido com contactores de membrana como uma alternativa para a recuperação de ácido sulfúrico. Nessa técnica, o contato entre as fases aquosa e orgânica se dá através dos poros de uma membrana de fibra oca [6], o que proporciona maiores área superficial e eficiência de extração. Com isso, espera-se obter um refinado em pH suficientemente elevado para recuperação de outros elementos (pH: ~ 4).

2. Procedimentos Metodológicos

2.1. Efluente da mineração de ouro e caracterizações

O efluente foi amostrado após a POX a temperaturas variando entre 60 e 80 °C, armazenado a 4°C e levado à temperatura ambiente antes dos experimentos. Todas as análises de caracterização seguiram as diretrizes descritas nos Métodos Padrão para Exame de Água e Águas Residuais [7] (método 3111 para íons metálicos, método 4500-H + para pH, métodos 4500-H + e 2310 para ácido sulfúrico, e método 2510 para condutividade). Uma representação esquemática da configuração experimental adotada para a recuperação de água e ácido sulfúrico de águas residuais da mineração de ouro é ilustrada na Figura 1.

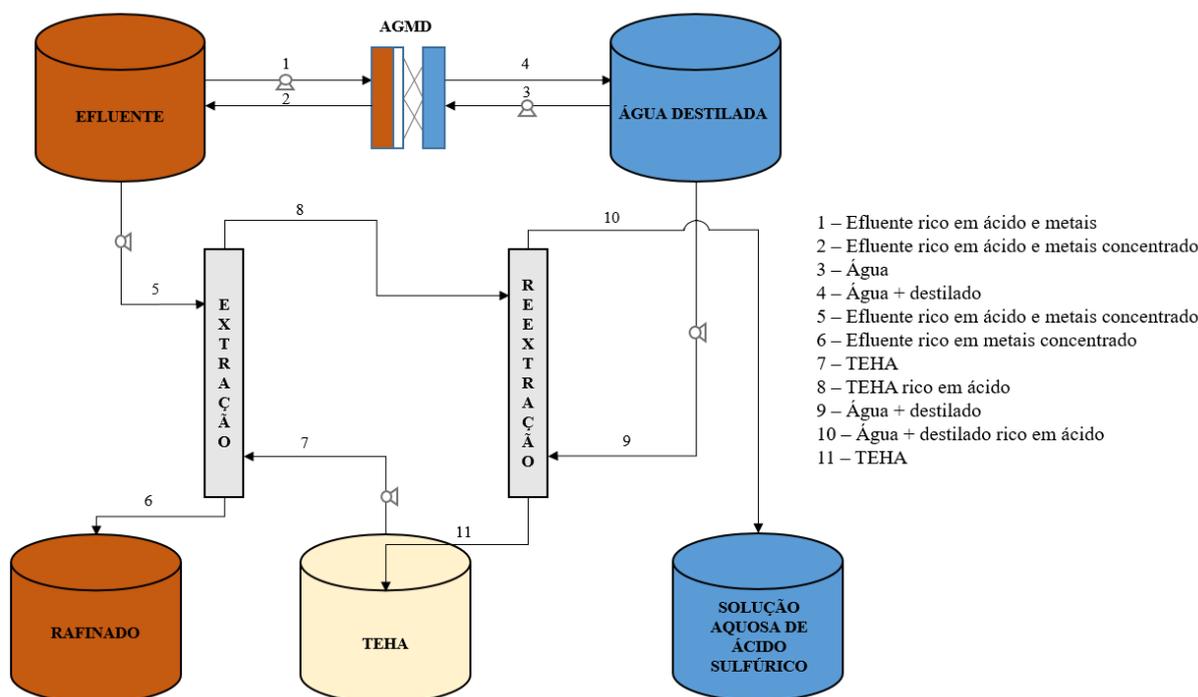


Figura 1: Reservatórios e fluxos envolvidos nas operações de destilação por membrana e extração de H₂SO₄ por solvente não dispersivo. Fonte: elaborada pelos autores.

2.2. Destilação por membrana com espaço de ar (AGMD)

Os experimentos de destilação por membrana com espaço de ar utilizaram 2 litros de efluente, a uma vazão de recirculação de 0,3 litros por minuto. As temperaturas de alimentação variaram de 40 a 60 °C. Água deionizada foi empregada como solução refrigerante, mantida a 25 °C. Não foi realizado nenhum pré-tratamento das águas residuais, a fim de avaliar o desempenho do sistema em condições semelhantes às reais. O fluxo de destilado foi estimado a partir do monitoramento dos incrementos de massa em intervalos de 2 minutos. Consolidaram-se os resultados em valores médios de massa para intervalos de 10 minutos, de modo a ser calculado o fluxo conforme a Eq. (1), onde n representa o fluxo mássico de destilado, Δm a variação de massa em um intervalo de tempo Δt e A representa a área da membrana, transversal atravessada pelo fluxo mássico. Ao todo, o sistema de destilação foi monitorado em um ensaio longo, contabilizando 3000 horas de operação, para o qual foram coletadas amostras do efluente bruto ao início, do concentrado e do destilado ao final da operação.

$$n = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A} \quad (1)$$

Para os experimentos, foi selecionada uma membrana polimérica comercial [poli(tetrafluoroetileno) ou PTFE] da marca Sterlitech®, com uma área efetiva de 42,09 cm². A escolha dessa membrana levou em consideração sua disponibilidade comercial e sua adequação para aplicações piloto e em larga escala. Possui tamanho de poro de 0,2 μm, espessura de 170 μm e pressão de entrada de líquido de 3 bar.

2.3. Extração de H₂SO₄ por solvente não dispersivo (ELL com contactores de membrana)

Para a extração de H₂SO₄ utilizou-se um módulo de membrana de fibra oca de polipropileno fornecido pela Liqui-Cell™. O módulo, composto por aproximadamente 10.000 fibras com comprimento efetivo de 15 cm, operou em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A tris(2-etilhexil)amina (TEHA) serviu como extratante (15% em volume diluído em querosene) e foi recirculada no lado do invólucro a 4 cm³/s. Em contra-corrente, o concentrado foi recirculado no lado do lúmen a 36 cm³/s. Esta diferença de vazão garantiu um diferencial de pressão de > 0,3 bar. A reextração do ácido mineral ocorreu com água destilada, nas mesmas condições de recirculação e pressão.

Os processos de extração e reextração foram realizados de modo contínuo, ao longo de 1480 minutos, tendo sido coletadas 9 amostras de solução ácida pós-reextração ao longo do experimento.

2.4. Equipamentos

Na AGMD, foram utilizados uma balança de alta capacidade da Bel Engineering (modelo L10001, resolução de 0,1g) e um condutivímetro da Hanna Instruments (modelo HI2030, electrodo HI763100) para o acompanhamento periódico de massa e condutividade, respectivamente, do destilado. Além disso, para a alimentação, utilizaram-se o mesmo condutivímetro e um pHmetro da Hanna Instruments (modelo HI2020, electrodo HI11310) para verificação das condições de condutividade e pH.

No experimento de ELL com contactores de membrana, o pHmetro e a balança também foram empregados. Para todos os fluxos principais (efluente, destilado, concentrado e solução ácida pós reextração de H₂SO₄), empregou-se o espectrofotômetro de absorção atômica da GBC Scientific Equipment (modelo XplorAA Dual), para a determinação das concentrações de ácido sulfúrico, magnésio, manganês, ferro, cobre, níquel e cobalto. Além disso, no bombeamento das correntes ao longo dos dois sistemas trabalhados, foi utilizada a bomba peristáltica PolyCanal 2 GA 5200 MB da Provitec.

2.5. Análise Estatística

Para a análise estatística, utilizaram-se o Microsoft Excel e o OriginPro. O teste de Mann-Kendall foi empregado para identificar tendências específicas nos dados. Todas as análises foram realizadas com um nível de confiança de 95%.

3. Resultados e discussão

A Figura 2 mostra os resultados do fluxo de destilado obtidos, com um valor médio correspondente a 6,6 ± 1,8 L/m²h. Não houve tendência de decaimento do fluxo ao longo desses experimentos, como evidenciado pelo p-valor não significativo (0,221) obtido nos testes de

Mann-Kendall. Além disso, as taxas de recuperação do destilado corresponderam a 69%, limitadas dentro do intervalo de tempo experimental predeterminado e sem afetar a incrustação ou a qualidade do destilado.

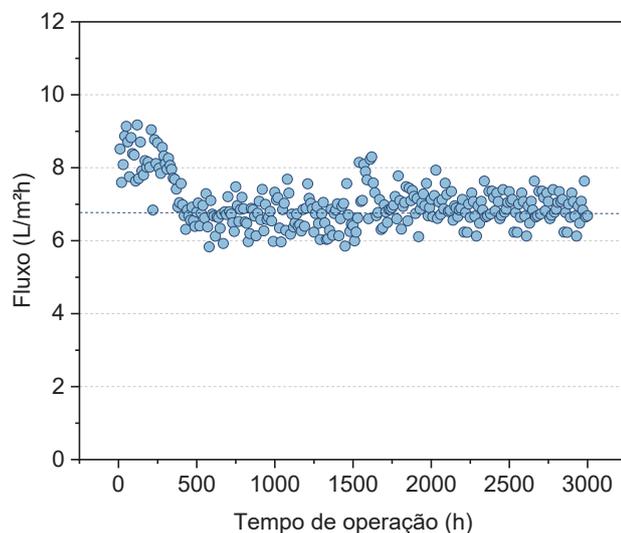


Figura 2: Fluxo do processo de destilação por membranas (valor médio: $6,6 \pm 1,8$ L/m²h). Fonte: elaborada pelos autores.

Em todos os casos, o destilado apresentou baixas concentrações de ácidos e outros contaminantes metálicos. Isso sugere a ausência de molhamento da membrana e sua adequação para reutilização em vários processos industriais ou como solução de reextração para o ácido extraído por contactores de membrana de fibra oca. A Tabela 1 ilustra as características físico-químicas do efluente bruto, destilado e a corrente de concentrado obtida após os processos de membranas. As altas rejeições observadas podem ser atribuídas ao fato de que apenas compostos voláteis podem passar pelos poros da membrana.

Tabela 1: Caracterização físico-química do efluente bruto e das correntes geradas pelo ensaio de destilação por membranas. Fonte: elaborada pelos autores.

Parâmetro	Efluente bruto	Destilado (água de reúso)	Concentrado	Solução ácida pós reextração de H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄ (mmol/L)	19.5 ± 3.1	<0.05	53.1	52.7 ± 1.1
Ferro (mg/L)	916.5 ± 13.0	24.4 ± 0.1	2900.5	37.1 ± 1.2
Magnésio (mg/L)	1873.1 ± 7.2	<0.5	6041.1	<0.5
Manganês (mg/L)	102.8 ± 2.5	<0.5	330.5	<0.5
Cobre (mg/L)	202.9 ± 6.3	<0.5	653.4	<0.5
Níquel (mg/L)	239.8 ± 2.1	2.5 ± 1.1	767.9	3.1 ± 0.2
Cobalto (mg/L)	35.4 ± 0.9	<0.5	111.7	<0.5

Em comparação com outros elementos, as concentrações de ferro foram mais altas. Todos os outros elementos permaneceram abaixo do limite de quantificação. A detecção desses elementos no destilado foi atribuída ao desgaste do sistema, em vez de à hipótese de molhamento, a qual foi anteriormente descartada. Se o molhamento fosse o principal fator, isso potencialmente levaria à permeação de elementos adicionais através da membrana.

A recuperação de ácido sulfúrico usando contactores de membrana de fibra oca e TEHA alcançou mais de 95% de eficiência de extração (Fig. 3). O líquido restante (refinado) tinha um pH de 3,6, próximo ao pH alvo de 4 necessário para extrair outros elementos de valor, como níquel e cobalto. Este pH mais elevado é uma melhoria em relação aos métodos tradicionais que dependem da mistura de fases aquosas e orgânicas para transferência de massa.

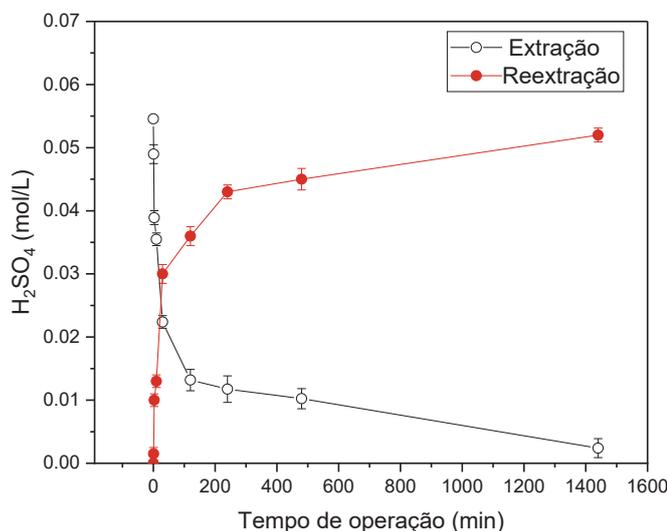


Figura 1: Perfil de concentração de H₂SO₄ durante os ensaios de extração e reextração utilizando membranas contactoras. Fonte: elaborada pelos autores.

A eficiência aprimorada observada nos contactores de membrana de fibra oca pode ser atribuída à área de superfície aumentada disponível para transferência de massa. Nos processos assistidos por membranas, a interação entre as fases orgânica e aquosa ocorre nas aberturas dos poros, diferenciando-se dos métodos convencionais onde a área de transferência de massa depende da taxa de agitação e da dispersão de uma fase na outra.

Sob a perspectiva de sustentabilidade e potencial de reutilização dos fluxos recuperados, é crucial observar que a água desempenha um papel ubíquo ao longo do processamento de ouro, desde umedecer rochas para corte/furação até formar soluções nas etapas de processamento de ouro. Somente nos Estados Unidos, o consumo de água na mineração atingiu 4000 Mgal/dia em 2015, com 72% de uso de água subterrânea e 28% de água superficial. Dada a demanda substancial de água na mineração, recuperar e reutilizar água por meio do tratamento de resíduos oferece uma solução sustentável para o processamento de ouro, minimizando o desperdício e a poluição deste recurso crucial e contribuindo para a sustentabilidade geral das atividades de mineração de ouro. Da mesma forma, o ácido sulfúrico recuperado, com baixas concentrações de impurezas (Tabela 1), pode encontrar aplicações em processos industriais externos e ser reutilizado no processamento de ouro. Em minérios contendo pirita, o ouro muitas vezes fica retido em matrizes de sulfeto. O método de oxidação sob pressão, utilizando ácido sulfúrico, mostrou-se eficaz na quebra da matriz de sulfeto e liberação do ouro.

4. Conclusão ou Considerações Finais

Este estudo demonstra que a destilação por membrana com espaço de ar e a extração líquido-líquido utilizando contactores de membrana de fibra oca são eficazes na recuperação de água e ácido sulfúrico de efluentes da mineração de ouro. Ambas as técnicas mostraram alta eficiência na remoção de contaminantes, resultando em produtos de alta qualidade adequados para reuso ou descarte. Além disso, essas abordagens oferecem soluções sustentáveis para o

processamento de ouro, contribuindo para a conservação de recursos hídricos e a redução do impacto ambiental associado à mineração de ouro. Futuras pesquisas podem se concentrar no desenvolvimento de métodos para recuperação de outros elementos valiosos presentes nos efluentes, visando a maximização da eficiência e a ampliação do potencial de reaproveitamento desses recursos.

Referências

- [1] V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, D. Gontijo, M.C.S. Amaral, One-step recycling of mineral acid from concentrated gold mining wastewater by high-temperature liquid–liquid extraction, *Sep Purif Technol* 286 (2022) 120447. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120447>.
- [2] V.R. Moreira, E.A. Torres, J.C. Balarini, T.L.S. Miranda, L.V.S. Santos, M.C.S. Amaral, Non-dispersive solvent extraction as an alternative for sulfuric acid and copper recycling from membrane distillation concentrate of gold mining wastewater, *Chemical Engineering Journal* 471 (2023) 144622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144622>.
- [3] Z.S. Tai, M.H.D. Othman, K.N. Koo, W.N.F.W. Mustapa, F. Kadir Khan, Membrane innovations to tackle challenges related to flux, energy efficiency and wetting in membrane distillation: A state-of-the-art review, *Sustainable Materials and Technologies* 39 (2024) e00780. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00780>.
- [4] D. Amaya-Vías, L. Tataru, B. Herce-Sesa, J.A. López-López, J.A. López-Ramírez, Metals removal from acid mine drainage (Tinto River, SW Spain) by water gap and air gap membrane distillation, *J Memb Sci* 582 (2019) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.081>.
- [5] V.R. Moreira, L.M.C. Castro, J.C. Balarini, T.L.M. Santos, M.C.S. Amaral, Recovering and reusing water, H₂SO₄, nickel and cobalt from gold mining wastewater using air-gap membrane distillation and solvent extraction, *Desalination* 580 (2024) 117525. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117525>.
- [6] V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, D. Gontijo, M.C.S. Amaral, Membrane distillation and dispersive solvent extraction in a closed-loop process for water, sulfuric acid and copper recycling from gold mining wastewater, *Chemical Engineering Journal* (2021) 133874. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133874>.
- [7] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23th ed.), 2017.