

II- 241 - UMA ABORDAGEM ECONÔMICA DA PRÁTICA DE DESCARTE ZERO DE EFLUENTES NO SETOR DE MINERAÇÃO DE OURO: INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS E EXTRAÇÃO PARA ELIMINAÇÃO DE EFLUENTES E RECUPERAÇÃO DE COMMODITIES

Victor Rezende Moreira ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutorando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Julia Vieira Raad ^(1,2)

Graduanda em Engenharia de Energia pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Julia Xavier Lazarini ^(1,2)

Graduanda em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Lucilaine Valéria de Souza Santos ⁽¹⁾

Química pela Universidade Federal de Juiz de Fora. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Miriam Cristina Santos Amaral ⁽¹⁾

Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço ⁽¹⁾: Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG, CEP: 31270-901- Brasil - e-mail: victorrrznde.eng@gmail.com (Victor Rezende Moreira), juliavieiraraad@gmail.com (Júlia Vieira Raad), juliaxlazarini@gmail.com (Julia Xavier Lazarini), lucilainevaleria@yahoo.com.br (Lucilaine Valéria de Souza Santos) mcsamaral@yahoo.com.br (Míriam Cristina Santos Amaral)

Endereço ⁽²⁾: Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Av. Dom José Gaspar 500, Campus Coração Eucarístico. Estado Minas Gerais. Cidade Belo Horizonte.

RESUMO

Com a diminuição dos teores de minério em termos de qualidade e concentração, há uma valorização dos rejeitos e efluentes de mineração como alternativas e fontes potenciais de bens minerais. Este trabalho aborda estratégias para melhor aproveitamento do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e cobre que compõem o efluente de mineração de ouro a partir da aplicação de processos de destilação por membranas e extração líquido-líquido. Foram realizados experimentos com efluente real de mineração, avaliando-se o fluxo de destilado, incrustação e taxa de recuperação, bem como a produção de uma corrente concentrada que foi submetida a experimentos de extração de ácido. O refinado da recuperação de H_2SO_4 foi submetido à recuperação de cobre em uma rota de tratamento em circuito fechado. Além disso, foi feita uma análise econômica preliminar para estimar os custos da água de reuso, ácido sulfúrico e cobre, obtidos pelo sistema integrado. Os custos de capital e operacionais foram estimados considerando uma vazão de efluente de $60 m^3/h$. Os resultados foram favoráveis para a recuperação de água e cobre, com custos inferiores aos praticados atualmente para ambas as commodities. No entanto, a recuperação de ácido sulfúrico apresentou custos superiores aos praticados comercialmente. O sistema possui potencial para reduzir os impactos ambientais associados às indústrias de mineração e abre a oportunidades para diferentes cenários, como reutilização de água recuperada e reaproveitamento de H_2SO_4 para reduzir níveis de carbonato da poupa de minério. Além do mais, o estudo destaca a importância do desenvolvimento de novos processos e otimização dos já existentes para o melhor aproveitamento dos recursos naturais e a redução do descarte de efluentes pelo setor de mineração.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente industrial; Membranas; CAPEX; OPEX; Subprodutos

INTRODUÇÃO

Visando desenvolver um melhor aproveitamento dos recursos naturais, são elaboradas estratégias focadas na extração, transformação, utilização e destinação de resíduos da matéria-prima, assim como nos processos de reciclagem e reutilização. Essas ferramentas podem ser aplicadas em diferentes setores industriais, incluindo indústrias de processamento de ouro. Alinhado à crescente demanda por recursos minerais está a diminuição dos teores de minério em termos de qualidade e concentração [1]. Esse cenário favorece a valorização de rejeitos e efluentes de mineração [2], vistos como alternativas e fontes potenciais de bens minerais.

Recentemente, processos de separação por membrana (PSMs) foram aplicados para o tratamento de efluentes de mineração em larga escala e em escala de bancada. Apesar do seu resultado efetivo em termos de recuperação de água, eles produziram uma corrente concentrada – com maior potencial poluidor do que a alimentação. Além disso, os custos operacionais dessa integração, estimados por Foureaux et al. [3], foram altos, devido à necessidade de energia para resfriamento de efluentes a temperatura de operação recomendada para esses processos. A depender do processo de beneficiamento, o efluente gerado pode chegar a temperaturas próximas a 210 °C.

Uma alternativa para superar os inconvenientes e custos relacionados aos requisitos de resfriamento é considerar tecnologias favorecidas por esse calor residual, como a destilação por membrana (MD). O processo baseia-se em transições de fase, nas quais o vapor de água é transportado através de uma membrana hidrofóbica microporosa por transferência simultânea de massa e calor. A membrana impede que a fase líquida passe por ela, portanto, o processo tem uma eficiência teórica de rejeição de 100% para substâncias não voláteis [3].

Se integrada com técnicas de extração líquido-líquido (ELL), seria possível solucionar a geração da corrente de concentrado através da recuperação de subprodutos que estariam presentes. A técnica se enquadra nos processos com potencial de criar “riqueza a partir de resíduos”, permitindo a recuperação seletiva de compostos com elevado valor agregado. Estudos apresentados por Ryu et al. [4] e Silva et al. [5] apontam diferentes subprodutos que poderiam ser recuperados de efluentes de mineração. Dentre eles, destaca-se o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o cobre, pelo uso difundido em diferentes setores de manufatura, alto valor agregado e risco de desabastecimento em breve [6].

Com base nisso, MD e ELL foram integrados visando a recuperação de água de reuso, ácido sulfúrico e cobre de efluentes de mineração de ouro. A MD foi avaliada em termos de fluxo de destilado, incrustação e taxa de recuperação, além de sua capacidade de produzir uma corrente concentrada que foi posteriormente submetida a experimentos de ELL. O refinado da recuperação de H_2SO_4 foi submetido à recuperação de cobre em uma rota de tratamento em circuito fechado. Em complemento às variáveis de decisão mencionadas anteriormente, foi feita uma análise econômica preliminar para estimar os custos da água de reuso, ácido sulfúrico e cobre, obtidos por MD-ELL.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente foi amostrado em uma mineradora local. São gerados 60 m³/h de efluente, que foi caracterizado de acordo com os procedimentos padrões descritos em [7]. Os mesmos procedimentos foram utilizados para caracterizar o permeado da MD, concentrado da MD e refinados obtidos após o processo de LLE.

Os experimentos de MD foram realizados com 2 L de efluente, mantido a uma temperatura (60°C) e vazão de recirculação (0,3 L/min) constantes. O permeado foi mantido em temperatura ambiente (25°C; $\Delta T = 35^\circ C$). Utilizou-se uma membrana polimérica comercial de poli(tetrafluoretileno) (PFTE) e um espaçador (CF042 Low Foulant Spacer), ambos com área efetiva de 0,0042 m² e fornecidos pela Sterlitech®. O fluxo de permeado foi estimado com o auxílio de uma balança analítica que monitorava o incremento de massa em intervalos regulares de 2 min.

Foram comparados dois extratantes para a recuperação de ácido (TEHA e Aliquat 336) e um para a recuperação de cobre (Lix 84-I), todos eles diluídos em querosene (30% vol.). As fases orgânicas e aquosas foram mantidas em contato com uma razão orgânica para aquosa de 2:1, seguido de um período de repouso e separação das fases. O fator de separação (β , Eq. 1) foi utilizado como variável resposta relacionada à seletividade. As variáveis D_{Mi} referem-se ao coeficiente de distribuição de determinado composto “i”. Fatores de separação maiores que um sugerem que a extração é possível, e está associado a uma fase orgânica

enriquecida no composto “1. Ferro, alumínio e magnésio foram considerados impurezas por seu baixo valor agregado. O ácido sulfúrico foi recuperado da fase orgânica com água destilada, e o cobre com uma solução ácida de concentração 1,0 mol/L.

$$\beta_{M_1/M_2} = [D_{M_1}]/[D_{M_2}] \quad (1)$$

Os custos de capital (CapEX) e operacionais (OpEX) foram estimados considerando uma vazão de efluente de 60 m³/h. Os custos dos equipamentos foram estimados com base em valores de base e custo do módulo, que contabiliza as despesas diretas e indiretas associadas à compra e instalação do equipamento. O custo de amortização foi calculado pela anualização do CapEX, considerando uma taxa de investimento de 6,5% e uma vida útil do projeto de 15 anos. A taxa de manutenção foi definida como 5% dos custos de capital. Informações complementares para estimativa do CapEX e OpEX estão disponíveis em [8].

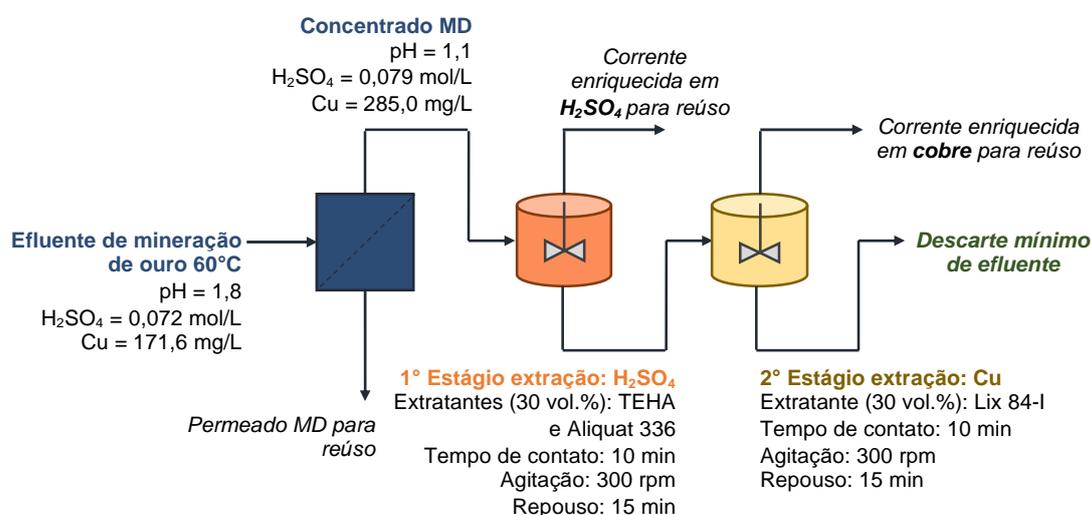


Figura 1. Representação do processo integrado utilizado para a recuperação de água, ácido e cobre do efluente de mineração de ouro. MD: destilação por membrana.

RESULTADOS

Os resultados para o fluxo permeado foram resumidos na Figura 2. O processo apresentou um fluxo permeado médio de $5,51 \pm 0,14$ L/m²h, sem decaimento significativo do fluxo ($p < 0,001$; $J/J_0 > 0,95$). A eficiência de rejeição de MD foi $>98,7\%$ e o processo reteve efetivamente as espécies metálicas que compõem o efluente de mineração de ouro. No entanto, a condutividade do permeado aumentou ao longo do processo de destilação (Figura 1) após uma taxa de recuperação de 35%. Na figura é possível comparar a condutividade do permeado e a pressão de vapor do ácido sulfúrico juntamente com a taxa de recuperação do processo, ambas com padrão de aumento semelhante. À medida que as águas residuais de mineração de ouro são concentradas, a pressão de vapor do ácido sulfúrico aumenta e sua propensão a transpor os poros da membrana é favorecida. O fenômeno justificaria o pH final do permeado, que correspondeu a $3,9 \pm 0,1$.

A estabilidade operacional apresentada pelo sistema de MD é uma característica favorável ao seu uso. Devido à ausência de uma pressão hidráulica constante sobre sua membrana, como nos PSMs convencionais, a propensão para a deposição e incrustação de solutos sobre sua superfície é menor. Amaral et al. [9] consideraram membranas de nanofiltração e osmose reversa para tratamento de efluentes de mineração de ouro e descreveram um expressivo decaimento de fluxo. Os sistemas operaram até 65% da taxa de recuperação, porém, o fluxo final para membranas de nanofiltração e osmose reversa foram 0,28 e 0,25 vezes o fluxo inicial.

No geral, os resultados para extração de ácido sulfúrico e de cobre são favoráveis em termos de integração MD e LLE. A maior eficiência de extração do TEHA em relação ao Aliquat 336 permitiu uma extração de 95% de H₂SO₄ por um menor número de estágios de extração (2 e 3 estágios, respectivamente). Quando se trata de *stripping*, uma única etapa foi suficiente para recuperar a maior parte do ácido sulfúrico extraído

(>95%). O refinado da extração de ácido foi submetido à recuperação de cobre pelo Lix 84 I, em que 99,3% do cobre foi recuperado seletivamente em um único estágio de contato ($\beta_{Cu/Fe} = 4.274$, $\beta_{Cu/Al} = 176$ e $\beta_{Cu/Mg} = 1.262$). Para recuperação de água, ácido e cobre, estimou-se um CapEX total de US\$ 1,28 bi, com maior contribuição das unidades de extração (MD: US\$ 202 mil, $ELL_{H_2SO_4}$: US\$ 545 mil, e LLE_{Cu} : US\$ 530 mil). Os resultados relacionados aos custos operacionais são apresentados na Figura 3.

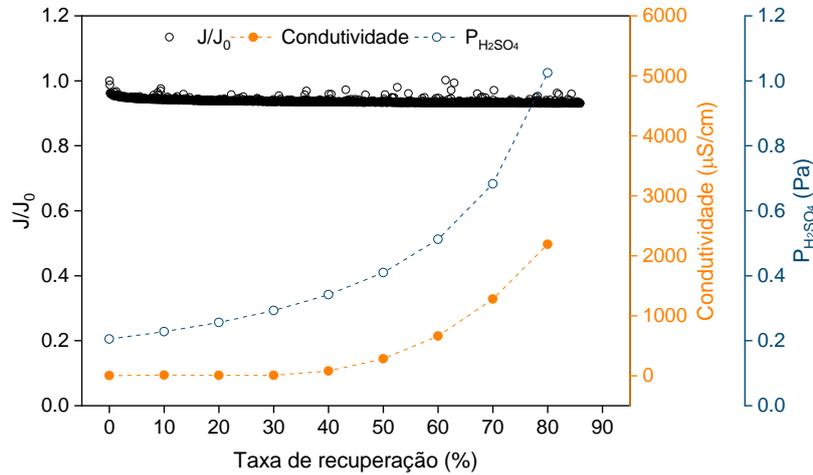


Figura 2. Dados de monitoramento para fluxo de permeado de destilação de membrana, decaimento de fluxo, condutividade de permeado e pressão de vapor parcial de ácido sulfúrico junto em função da taxa de recuperação de água.

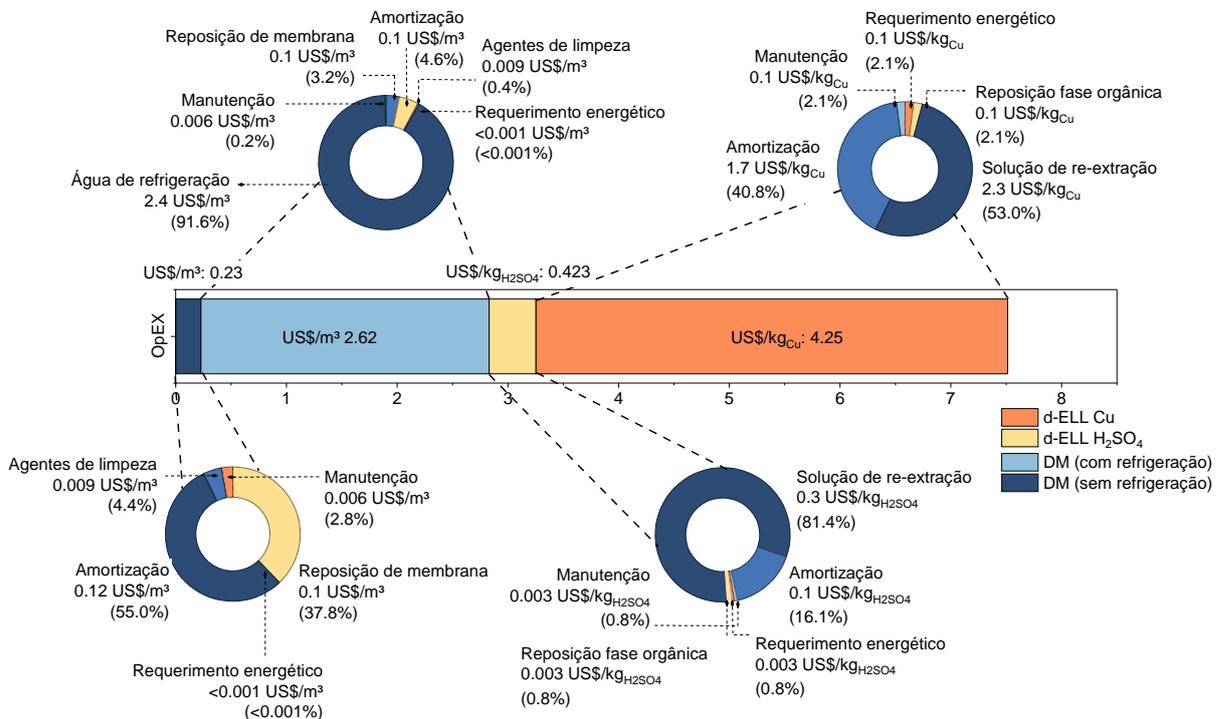


Figura 3. Detalhamento das despesas operacionais para destilação por membrana e sistemas de extração-líquido-líquido.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Dois cenários foram considerados ao estimar os gastos operacionais para MD. Sem um sistema de resfriamento para o destilado MD, sua temperatura aumentaria devido à transferência de calor da corrente de alimentação aquecida. Isso reduziria a diferença de pressão de vapor e, finalmente, reduziria o fluxo de permeado. Se for considerado um sistema de resfriamento, o custo para recuperação de água seria de 2,62 US\$/m³, com maior contribuição das necessidades de resfriamento (91,9%) (Figura 3). Se água doce ou água de processo for continuamente alimentada no tanque de permeado, os sistemas de resfriamento podem ser em princípio descartados. Para o segundo cenário descrito, o OpEX total corresponderia a 0,23 US\$/m³, valor comparável aos preços atuais praticados para aquisição de água doce por instalações industriais (0,634 US\$/m³).

Para o ácido sulfúrico, o OpEX correspondeu a 0,42 US\$/kg_{H₂SO₄} (Figura 3), com maiores contribuições dos custos associados à solução de *stripping* (81,4%). Apesar da eficiência técnica na recuperação do H₂SO₄, os resultados econômicos demonstraram que sua obtenção por ELL implicaria em um produto com custos superiores aos praticados atualmente (0,22 US\$/kg_{H₂SO₄}). A recuperação de cobre, no entanto, foi técnica e economicamente viável, com custos de 4,25 US\$/kg_{Cu} (praticado atualmente: 10,31 US\$/kg_{Cu}). A diferença entre o valor OpEX e o valor comercial do cobre permitiria processos adicionais, como eletrólise, para recuperação do cobre em sua forma sólida comercializável, sem necessariamente comprometer a viabilidade econômica.

Considerando a prática de descarte zero de líquidos e os resultados técnicos e econômicos, o sistema integrado abre a oportunidade para diferentes cenários. Primeiro, o destilado MD poderia ser usado em unidades de processamento de ouro, o H₂SO₄ reutilizado para reduzir os níveis de carbonato da poupa de minério abaixo de 2% e o cobre poderia ser comercializado para obter receitas adicionais. Uma segunda alternativa poderia ser o reaproveitamento da água recuperada pela MD como solução de *stripping* de ácido sulfúrico, diminuindo os custos de sua obtenção. Além da reutilização de H₂SO₄ para reduzir os níveis de carbonato da poupa, o subproduto também pode ser considerado durante o *stripping* de cobre. Assim, os impactos iriam além dos ganhos econômicos, mas o sistema integrado também possui potencial para reduzir os impactos ambientais associados às indústrias de mineração.

CONCLUSÕES

O desenvolvimento de novos processos e a otimização dos já existentes são vistos como uma ferramenta para melhor aproveitamento dos recursos naturais. As estratégias partem do foco linear de extração, transformação, utilização e destinação de resíduos da matéria-prima, mas visam uma menor dependência da matéria-prima priorizando os processos de reciclagem e reutilização. Alinhado com a nossa crescente demanda por recursos minerais está a diminuição dos teores de minério em termos de qualidade e concentração. O cenário propiciou a valorização do efluente da mineração, visto como fonte potencial de bens minerais. Pensando nisso, foram integrados os processos de destilação por membrana e extração líquido-líquido para valorização de efluentes de mineração de ouro. A água de alta qualidade para fins de reúso foi primeiramente recuperada por destilação por membrana. Seu concentrado foi então submetido à recuperação de ácido sulfúrico e cobre por extração com solvente. A avaliação econômica foi favorável para a recuperação da água (US\$/m³ 0,23) e cobre (US\$/kg_{Cu} 4,25), com preços inferiores aos praticados atualmente para ambas as commodities. Apesar dos resultados técnicos favoráveis, ainda há oportunidades de melhoria na recuperação de ácido sulfúrico, em que os custos para sua obtenção foram superiores aos praticados comercialmente. No entanto, o sistema integrado de membranas pode ser inserido em uma perspectiva que parte do foco linear de aproveitamento da matéria-prima, priorizando práticas de reciclagem e reutilização, e assim reduzindo o descarte de efluentes pelo setor de mineração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P.H.-M. Kinnunen, A.H. Kaksonen, Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization, *J. Clean. Prod.* 228 (2019) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.171>.
- [2] V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, M.C.S. Amaral, Mining from wastewater: Perspectives and current practices of non-dispersive solvent extraction for metallic compounds valorization, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 130711. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130711>.
- [3] A.F.S. Foureaux, Y.A.R. Lebron, V.R. Moreira, L.B. Grossi, L.V.S. Santos, M.C.S. Amaral, Technical and economic potential of high-temperature NF and DCMD for gold mining effluent reclamation, *Chem. Eng. Res. Des.* 162 (2020) 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.08.003>.
- [4] S. Ryu, G. Naidu, H. Moon, S. Vigneswaran, Selective copper recovery by membrane distillation and adsorption system from synthetic acid mine drainage, *Chemosphere.* 260 (2020) 127528. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127528>.
- [5] M.R. Silva, B.G. Reis, L.B. Grossi, M.C.S. Amaral, Improving the energetic efficiency of direct-contact membrane distillation in mining effluent by using the waste-heat-and-water process as the cooling fluid, *J. Clean. Prod.* 260 (2020) 121035. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121035>.
- [6] K.J.J. Kuipers, L.F.C.M. van Oers, M. Verboon, E. van der Voet, Assessing environmental implications associated with global copper demand and supply scenarios from 2010 to 2050, *Glob. Environ. Chang.* 49 (2018) 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.02.008>.
- [7] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23th ed.), 2017.
- [8] 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, *Chem. Eng. J.* (2021) 133874. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133874>.
- [9] M.C.S. Amaral, L.B. Grossi, R.L. Ramos, B.C. Ricci, L.H. Andrade, Integrated UF–NF–RO route for gold mining effluent treatment: From bench-scale to pilot-scale, *Desalination.* 440 (2018) 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.030>.