



APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS, O₃ E O₃/H₂O₂, PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO LICOR BAYER.

SOPLIN, M.A.¹, BALTAZAR, M.P.G¹, TENORIO, J.A.S.¹,
ESPINOSA, D.C.R.¹

¹Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química,
Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração.

RESUMO

A bauxita (matéria prima da alumina) passa por um processo denominado processo Bayer, no qual há a formação do licor Bayer, utilizado na produção de alumina que, posteriormente, será refinada à alumínio. O licor Bayer possui algumas características como pH alcalino, que dificulta nos tratamentos das impurezas, e a presença de matéria orgânica, que causa o aumento do uso da matéria prima e baixa qualidade do produto. A ozonização é um método utilizado para a degradação da matéria orgânica em resíduos líquidos por meio da formação de radicais hidroxila (OH[°]) e opera em ampla faixa de pH. O objetivo desse trabalho foi utilizar o método de ozonização e ozonização assistida com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no licor Bayer para a degradação da matéria orgânica presente no licor. Os resultados mostraram que a taxa de degradação na ozonização foi de 8% em 5 horas de ensaio a 80°C, enquanto que com a adição de H₂O₂ apresentou uma taxa de 16% de degradação, nas mesmas condições.

PALAVRAS-CHAVE: Licor Bayer, Compostos orgânicos, Processos de oxidação avançada, Ozonização.

ABSTRACT

Bauxite (alumina raw material) undergoes a process called the Bayer process, in which there is the formation of Bayer liquor, used in the production of alumina, which will subsequently be refined to aluminum. Bayer liquor has some characteristics such as alkaline pH, which makes it difficult to treat impurities, and the presence of organic matter, which causes increased use of raw material and low product quality. Ozonation is a method used for the degradation of organic matter in liquid waste through the formation of hydroxyl radicals (OH[°]) and operates in a wide pH range. The objective of this work was to use the method of ozonation and ozonation assisted with hydrogen peroxide (H₂O₂) in the Bayer liquor for the degradation of the organic matter present in the liquor. The results showed that the degradation rate in the ozonation was 8% in 5 hours of test at 80°C, whereas with the addition of H₂O₂ it presented a degradation rate of 16% under the same conditions.

KEYWORDS: Bayer Liquor, organic compounds, Advanced oxidation process, Ozonation.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de alumínio no Brasil é uma das atividades de mineiras mais importantes do país. No ano de 2017 a indústria faturou R\$65,4 bilhões, com uma produção de 801,2 mil toneladas de alumínio, se tornando assim, o décimo maior produtor de alumínio no mundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2019). Além disso, o Brasil é o terceiro maior produtor de Bauxita, minério de onde o alumínio é extraído, produzindo, aproximadamente, 37000 milhões de toneladas, em 2017 (ABAL, 2017).

A produção de alumínio se divide em 3 etapas. O processo começa na mineração, onde a bauxita é extraída do subsolo para posteriormente passar pela segunda etapa, que é a produção de alumina a partir da Bauxita extraída, e a terceira e última etapa, onde é feita a refinação da alumina, para produzir o alumínio primário pelo processo de Hall-Heroult. Neste processo, a alumina é dissolvida e submetida a uma redução por eletrólise, por meio de um banho elétrico com criolita (Na_3AlF_6) fundida, em uma cuba eletrolítica revestida de carbono (PERCHARD, 2007).

Para a produção de alumina, o processo Bayer é o principal método de elaboração, já que o 97% da Bauxita extraída no mundo é submetido ao processo Bayer (ROSKILL, 2008). O processo Bayer consta com as seguintes etapas: digestão, clarificação, precipitação e calcinação. A digestão é a operação onde a Bauxita é moída para obter a granulometria desejada, para isso se utiliza moinhos, tipo barras/bolas, e posteriormente é submetida a digestão com hidróxido de sódio (NaOH) quente e concentrado. A temperatura pode variar de 150 até 270°C, formando uma solução de duas fases, uma líquida, que apresenta características de cor marrom-vermelha e muito básica, rica em alumínio, chamada licor Bayer e outra sólida, conhecida como lama vermelha. Após esse processo, as soluções são separadas na etapa de clarificação, passando o licor Bayer para a precipitação, etapa onde o alumínio presente no licor Bayer é precipitado por meio do método de semeadura de gibbsita e separado da solução de NaOH para ser reutilizado no processo. E no processo de calcinação, o precipitado extraído é submetido a 1000°C para a desidratação e a formação de alumina pura (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999; SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007)

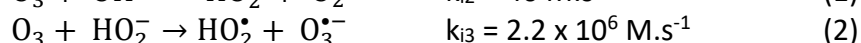
O processo Bayer apresenta algumas características que elevam muito os custos de produção e um deles é a presença de matéria orgânica no licor. Para exemplificar, a indústria australiana gasta anualmente mais de US\$ 450 m para reduzir o problema (VERNON; LOH; LAU, 2005), tornando-se um problema importante.

A presença de compostos orgânicos no licor Bayer é originado da Bauxita, que contém na sua composição grande quantidade de compostos orgânicos, os quais são passados para o licor Bayer desde o momento que o minério entra em contato com o NaOH (POWER; LOH, 2010). Além disso, o processo Bayer é um processo cíclico onde os compostos orgânicos são acumulados após cada digestão (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999).

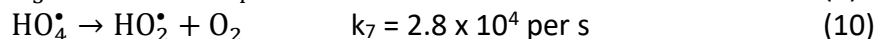
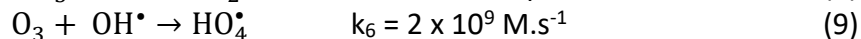
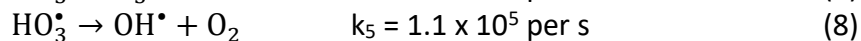
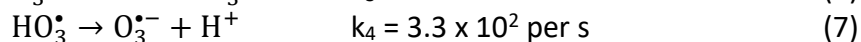
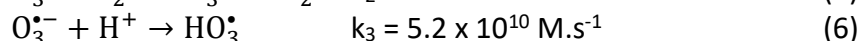
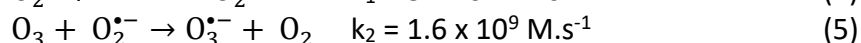
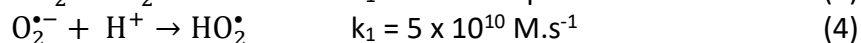
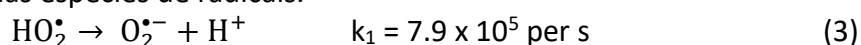
Os problemas que os compostos orgânicos apresentam são: menor rendimento da alumina, geração excessiva de finíssimas partículas de precipitado, maior teor de impurezas na alumina, presença de uma cor escura no licor, menor índice de sedimentação de lama vermelha, perda de cáustico devido à formação de oxalato de sódio, aumento da densidade, viscosidade e ponto de ebulição do licor e formação de espuma no licor (GUTHRIE; THE; IMBROGNO, 1984)

Os Processos de Oxidação Avançada (POAs) apresentam resultados viáveis e efetivos para a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos, os quais são baseados na geração de oxidantes fortes, como o radical hidroxila (OH^\bullet), para a degradação desses compostos (MIKLOS et al., 2018).

Entre essas tecnologias, podemos encontrar a ozonização, método baseado na formação de diferentes espécies de radicais a partir do gás ozônio, incluindo o OH^\bullet . O ozônio tem duas vias de oxidação que dependem do pH do meio. No meio ácido se dá a via direta e no meio básico a via radical, sendo a via radical a mais atrativa pela formação de radical OH^\bullet (IKEHATA; LI, 2018). A reação via radical é vista nas equações 1 e 2



A partir daí se geram uma serie de reações em cadeia que dá como resultado a formação de várias espécies de radicais.



O processo de ozonização pode ser melhorado a partir da adição de peróxido de hidrogênio, denominado como processo peroxone. A adição do reagente acelera a cinética de reação promovendo e aumentando a quantidade de radicais OH^\bullet , assim otimizando o processo de degradação, formando dois mols de OH^\bullet por cada mol de H_2O_2 e 2 mols de O_3 , como é visto na equação 11(LI et al., 2015; MERÉNYI et al., 2010).

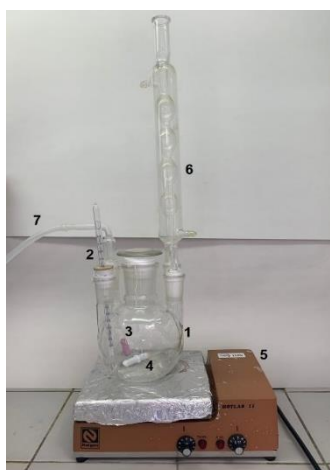


Nesse estudo, utilizou-se a ozonização e ozonização assistida com peróxido de hidrogênio para a degradação de matéria orgânica no licor Bayer. No processo de ozonização se avaliou a vazão de gás injetado com as concentrações de ozônio para determinar a dose eficiente de ozônio. No entanto, no processo peroxone se utilizou a dose eficiente de ozônio para ser combinada com duas concentrações de H_2O_2 , para avaliar a diminuição de compostos orgânicos no licor Bayer. Também se mediu a absorvância do licor, já que se observou a diminuição de cor do licor, tornando-se uma cor clara.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Ensaios de ozonização

Os ensaios se realizaram em um reator em batelada, visto na figura 1, dentro da capela de exaustão de gases, em condições de temperatura de $80 \pm 3^\circ\text{C}$, durante 5 horas. O ozônio foi gerado a partir de um gerador de ozônio de bancada OzônioBras modelo GOB, alimentado a partir de um cilindro de oxigênio 99,5%. E para lavar o ozônio residual, foi utilizado um frasco lavador de gases com solução de iodeto de potássio. Alíquotas de 5 mL foram retiradas a cada hora de ensaio para análises.



Legenda:

1. Frasco de 5 bocas
2. Termômetro
3. Pedra difusora
4. Peixinho magnético
5. Chapa com agitador magnético
6. Condensador tipo bola
7. Mangueira de silicone

Figura 1. Reator de ozonização

A concentração de ozônio está em função da vazão de gás submetida ao gerador de ozônio. As concentrações já estão estabelecidas no manual do usuário do equipamento. As vazões e concentrações utilizadas nos ensaios estão descritas na tabela 1.

Tabela 1. Vazões de gás e concentrações de ozônio utilizados nos ensaios

Vazão de gás (L.min ⁻¹)	Concentração de Ozônio (mg.L ⁻¹)
1,5	15,2
1,0	21,9
0,7	31,0

2.2. Ensaios de H₂O₂/O₃

Para os ensaios de ozonização assistida com H₂O₂, utilizou-se uma bomba peristáltica acoplado-a ao reator visto na figura 1. O ensaio foi realizado com a vazão de gás mais eficiente dos ensaios de ozonização que foi 1,0 L. min⁻¹, adicionando 50 mL de H₂O₂ durante 8 minutos a concentrações de 50mM e 0,1M. As alíquotas foram retiradas conforme descrito anteriormente.

2.3. Análises de TOC

A quantificação de compostos orgânicos foi realizada pelo analisador de TOC-L shimadzu. As amostras foram diluídas em 100 vezes e colocadas no equipamento para a medição de carbono orgânico total (TOC). Para tal, utilizou-se de uma curva de calibração com concentração de 300 ppm, de reagente de biftalato de potássio.

2.4. Medição da absorbância

As alíquotas foram diluídas em 250 vezes e colocadas no espectrofotômetro Spectroquant®Pharo300 a um comprimento de onda de 298nm. O comprimento de onda de 298nm foi determinado pelo espectro de varredura realizado anteriormente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura dos experimentos foi definida a 80°C devido ser a temperatura real do processo Bayer. Preferiu-se, portanto, manter os ensaios com aproximação da condição real, porém em pequena escala.

A figura 2, mostra que os ensaios de ozonização tiveram uma baixa taxa de degradação, quando comparados com os ensaios de peroxone. Após 5 horas de ensaio, o resultado com maior degradação conseguiu-se com a vazão de 1L.min⁻¹ de gás, apresentando 8% de diminuição de carga orgânica no licor Bayer.

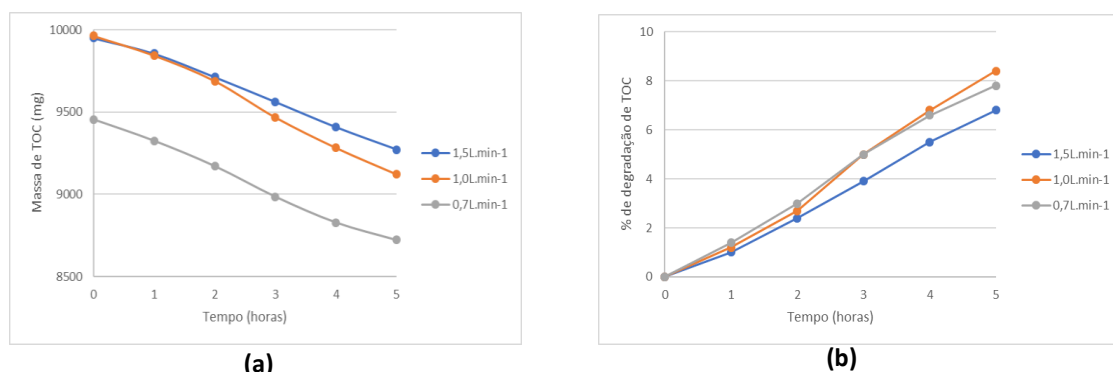


Figura 2. Resultados dos ensaios de ozonização (a) massa de TOC presente no licor, (b) % de degradação de TOC

Os resultados dos ensaios de ozonização assistida com peróxido de hidrogênio, apresentaram uma melhora na taxa de degradação, como é visto na figura 3. Conseguiu-se 16% de redução de matéria orgânica no licor. Mas a maior taxa de degradação se observa nas primeiras duas horas de ensaio. A partir da terceira hora, a velocidade da redução de matéria orgânica no licor começa a ser reduzida em comparação com as primeiras duas horas.

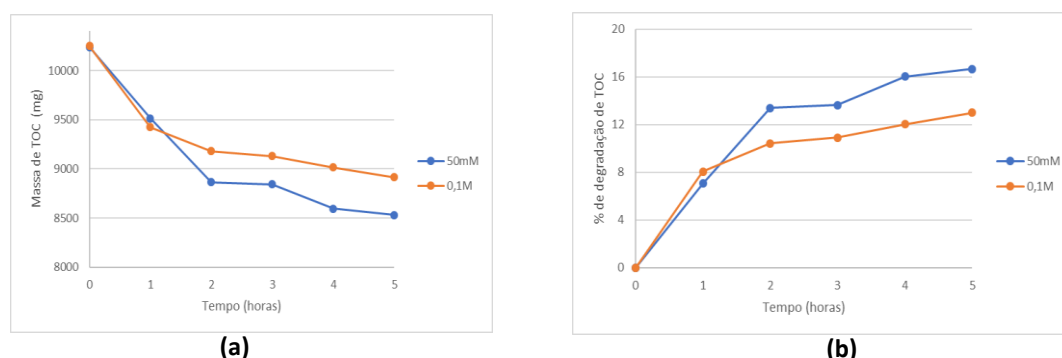


Figura 3. Resultados dos ensaios de O₃/H₂O₂ (a) massa de TOC presente no licor, (b) % de degradação de TOC

Além da degradação de matéria orgânica, o licor apresentou uma alteração de cor conforme o tempo de ensaio. De acordo com (POWER; LOH, 2010), a coloração marrom avermelhada do licor é devida a presença de substância húmicas no licor. Baseando-nos nisso e observando os resultados de absorvância visto na figura 4, que mostra uma redução de 46%, podemos sustentar que o ozônio está conseguindo quebrar as moléculas das substâncias húmicas, formando moléculas e espécies orgânicas mais simples. A redução de cor está melhor ilustrada na figura 5. A identificação da nova matriz orgânica será objeto de estudos futuros.

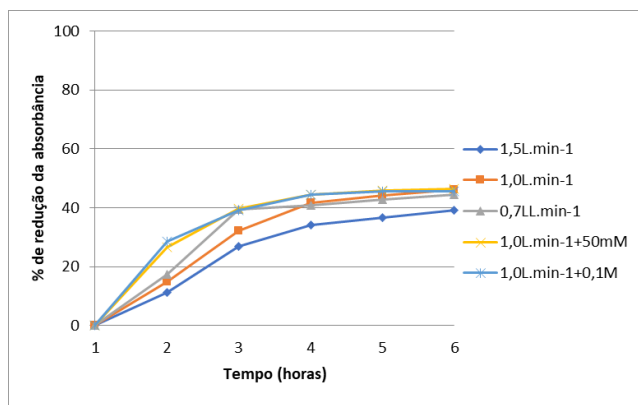


Figura 5. Redução % da absorbância ocasionada pela presença de substâncias húmicas.

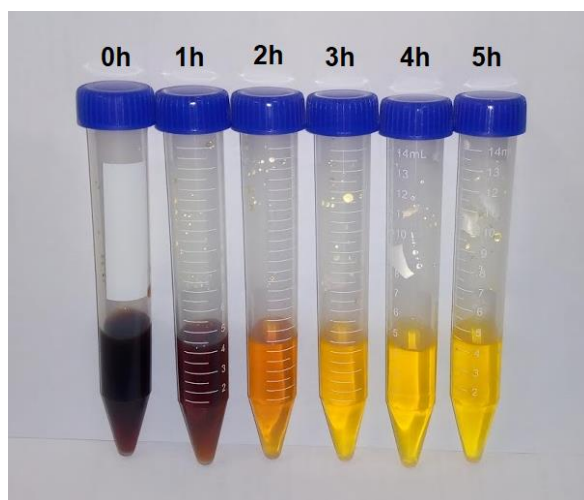


Figura 7. Variação da cor do licor Bayer no ensaio a vazão 1,0 L.min⁻¹, [H₂O₂] 50mM

4. CONCLUSÕES

No tratamento do licor Bayer por ozonização apresentou uma degradação de 8% da matéria orgânica presente no licor a condições de temperatura de 80°C e 1 L.min⁻¹ de injeção de gás. O processo de ozonização assistida com H₂O₂, mostrou que a adição do reagente em concentrações de 50 mM, duplica a taxa de degradação a 16% nas mesmas condições. Também se observou que a degradação da matéria orgânica nos ensaios com peróxido de hidrogênio, é muito mais rápida durante as duas primeiras horas, já que depois existe uma degradação, mas é menor e mais lenta.

Se observou que a ozonização é capaz de quebrar as moléculas das substâncias húmicas presentes no licor, diminuindo sua cor e tornando-o mais claro. A identificação das moléculas formadas a partir da ozonização, abre oportunidade a novas futuras pesquisas.

5. REFERÊNCIAS

ABAL. BAUXITA NO BRASIL, Mineração responsável e competitividade.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Industry profile. 2019.

GUTHRIE, J.; THE, P.; IMBROGNO, W. Characterization of organics in bayer liquor. Light Metals 1984, p. 1281, 1984.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: A review. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 146, n. 1–3, p. 359–374, 1999.

IKEHATA, K.; LI, Y. Ozone-Based Processes. In: Advanced Oxidation Processes for Waste Water. p. 115–134.

LI, G. et al. Optimization and interpretation of O₃ and O₃/H₂O₂ oxidation processes to pretreat hydrocortisone pharmaceutical wastewater. Environmental Technology (United Kingdom), v. 36, n. 8, p. 1026–1034, 2015.

MERÉNYI, G. et al. Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): A revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations. Environmental Science and Technology, v. 44, n. 9, p. 3505–3507, 2010.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. Water Research, v. 139, p. 118–131, 2018.

PERCHARD, A. Production processes. Engineering & Science, Alcan Aluminium UK, 2007.

POWER, G.; LOH, J. S. C. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process. Hydrometallurgy, v. 105, n. 1–2, p. 1–29, 2010.

ROSKILL. The Economics of Bauxite & Alumina. London.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Matéria, v. 12, p. 322–338, 2007.

VERNON, C.; LOH, J.; LAU, D. Bayer Liquor Organic Review. In Light Metals Flagship, CSIRO, 2005.