MIGUEL ANTONIO SOPLIN PASTOR

Utilização de ozonização como processo oxidativo avançado para a remoção da matéria orgânica do licor Bayer

São Paulo

MIGUEL ANTONIO SOPLIN PASTOR

Utilização de ozonização como processo oxidativo avançado para a remoção da matéria orgânica do licor Bayer

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

São Paulo

MIGUEL ANTONIO SOPLIN PASTOR

Utilização de ozonização como processo oxidativo avançado para a remoção da matéria orgânica do licor Bayer

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Dra. Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar

São Paulo 2021 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e					
com a anuência de seu orientador.					
São Paulo, <u>06</u> de <u>Abril</u> de <u>2021</u>					
Assinatura do autor:					
Assinatura do orientado					

Catalogação-na-publicação

Pastor, Miguel Antonio

Utilização de ozonização como processo oxidativo avançado para a remoção da matéria orgânica do licor Bayer / M. A. Pastor -- versão corr. -- São Paulo, 2021. 102z p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Licor Bayer 2.Ozonização 3.Processo Oxidativo Avançado 4.Hidrometalurgia I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

"Este trabalho está dedicado aos meus pais Rosalinda e Jose Antonio"

Agradecimentos

À Dra. Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar, pela inspiração, oportunidade e orientação durante todo o mestrado.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pelo empenho, dedicação, paciência em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho e por me aceitar como integrante do grupo e por todos os ensinamentos compartilhados.

À Profa. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa, pelo suporte e ensinamentos durante todo o mestrado.

A Ana Fadel, pela orientação e apoio durante as análises realizadas.

Ao Dr. Paulo Firmino Moreira Junior, pelo auxílio na montagem do sistema de ozonização.

A toda equipe de funcionários e alunos do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX), pelos ensinamentos, amizade e incentivo.

Aos meus amigos, Amanda, Julia e Bernardo, pela amizade e suporte emocional durante minha estadia em São Paulo.

A minhas irmãs, Claudia e Karla, pelo apoio emocional durante todo o mestrado.

Aos meus pais, Jose Antonio e Rosalinda, pela força que me deram para seguir em frente, sem desistir.

RESUMO

O processo Bayer é a principal rota de obtenção de alumina, no qual é formado um licor que é produto da interação da bauxita (principal minério de alumino) com hidróxido de sódio quente e concentrado. Um dos problemas operacionais desta rota é o arraste de matéria orgânica da bauxita para o licor, uma vez que esse tipo de material prejudica as etapas subsequentes do processo. O licor se caracteriza por ter uma alta concentração de matéria orgânica devido à natureza da bauxita e pela profundidade de onde é extraída. Devido ao custo elevado do processo, é interessante que se estudem rotas de remoção dos compostos orgânicos do licor para melhorar a eficiência e assim diminuindo o impacto negativo no processamento que ele causa. Dentre as etapas de maior custo está o controle e eliminação da matéria orgânica do licor. Os processos de oxidação avançada (POAs) são métodos utilizados para a degradação da matéria orgânica em resíduos líquidos, por meio da formação de radicais hidroxila (OH•), dentre estes processos existe a ozonização que consiste na injeção de gás ozônio para formação dos radicais. Este trabalho tem como objetivo aplicar a ozonização no licor Bayer para a degradação dos compostos orgânicos nele presentes. Os parâmetros avaliados nesse trabalho foram: a quantidade de carbono orgânico total (TOC), oxalatos e carbonatos presentes no licor e formação de CO₂. Primeiramente foram realizados ensaios preliminares para estabelecer condições como vazão de gás, concentração de ozônio, volume de licor, temperatura e tempo. O objetivo desses ensaios era conhecer quais as condições mais otimizadas para realização da ozonização. Uma vez delimitadas as melhores condições operacionais para ozonização, foi estudada a adição de peróxido de hidrogênio a este processo. O uso desse reagente em associação com o ozônio alcançou remover removeu 19% da matéria orgânica contra 12% sem o uso do peróxido, nas mesmas condições de temperatura (80ºC) e concentração de ozônio de 21,9 mg/L. Nessas condições a remoção de oxalato foi de 45,6%, a mineralização do TOC removido em CO₂ foi de 95% e a geração de carbonatos sobre um aumento de 2,3%. Após a ozonização o licor apresentou uma mudança na coloração o que indica que os compostos orgânicos, responsáveis pela coloração escura do licor, estariam sendo degradados e formando novos compostos com cadeias menores.

Palavras-chave: licor Bayer; processos oxidativos avançados; ozonização

ABSTRACT

The Bayer process is the main route for obtaining alumina, in this process a liquor is formed by the interaction of bauxite (main aluminum ore) with hot and concentrated sodium hydroxide. The operational problem of this route is the dragging of organic matter from bauxite to the liquor, since this type of compounds affects the subsequent stages of the process. Liquor is characterized by having a high content of organic matter, this is due to the nature of bauxite and the depth from it is extracted. Due to the high cost of the Bayer process, it is interesting to study routes to improve its efficiency and reduce the negative impact on the processing it causes, among the costliest steps is the control and elimination of organic matter from the liquor. Advanced oxidation processes (POAs) are methods used for the degradation of organic matter in liquid residues, by the formation of hydroxyl radicals (OH •), among these processes there is ozonation, it consists of the injection of ozone gas to form radicals This work aims to apply ozonation in Bayer liquor for the degradation of the organic compounds present in it. The parameters evaluated in this work were: total organic carbon (TOC), oxalates and carbonates present in the liquor and formation of CO2. First, preliminary tests were carried out to establish conditions such as gas flow, ozone concentration, volume of liquor, temperature and time. The purpose of these tests was to find out the most optimized conditions for performing ozonation. Once the best operational conditions for ozonation were defined, the addition of hydrogen peroxide to this process was studied. The use of this reagent in association with ozone was able to remove 19% of organic matter against 12% without the use of under the same temperature conditions (80°C) and ozone peroxide, concentration of 21.9 mg/L. Under these conditions, the removal of oxalate was 45.6%, the mineralization of the TOC removed in CO2 was 95% and the generation of carbonates over an increase of 2.3%. After ozonation, the liquor showed a change in color, which indicates that the organic compounds, responsible for the dark color of the liquor, would be being degraded and forming new compounds with smaller chains.

Key-words: Bayer liquor, advanced oxidation process, ozonation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagramas de blocos dos processos de Le Chatelier e do Bayer 6
Figura 2. Fluxograma do processo Bayer8
Figura 3. Bauxita vermelha9
Figura 4. Variação do carbono total em função da profundidade 10
Figura 5. Estados onde existe a extração de bauxita no Brasil 12
Figura 6. Distribuição dos componentes no licor Bayer14
Figura 7. Concentração de TOC no licor da refinaria Worsley desde o começo da
sua produção 17
Figura 8. Estrutura do DADMAC22
Figura 9. Processos de Oxidação Avançada de acordo a suas bases de
aplicação
Figura 10. Estrutura molecular do ozônio
Figura 11. Vias principais de reação do ozônio 37
Figura 12. Esquema de radicais formados na ozonização em meio alcalino
(GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987)
Figura 13. Solubilidade do ozônio em meio aquoso com relação a temperatura
em diferentes pH (SANTANA, 2010) 41
Figura 14. Fluxograma das etapas do trabalho experimental
Figura 15. Reator de ozonização: (1) Chapa de aquecimento com agitação
magnética, (2) Balão de 5 bocas, (3) Termômetro, (4) condensador tipo bola, (5)
Pedra difusora, (6) Mangueira de silicone, (7) Barra magnética51
Figura 16. Sistema de ozonização. (a) frasco lavador de gases, (b) fluxômetro e
(c) gerador de ozônio51
Figura 17. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo de ozonização a
40°C
Figura 18. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo de ozonização a
80°C
Figura 19. Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)O-80-9,8; (b)O-80-17,5
e (c)O-80-21,9

Figura 20 Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)O-40-9,8; (b)O-40-
17,5 e (c)O-40-21,9
Figura 21. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo dos ensaios
$O_3/H_2O_2 a 40^{\circ}C$, $[O_3] 21,9mg/L$
Figura 22. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo dos ensaios
$O_3/H_2O_2 a 80^{\circ}C$, $[O_3] 21,9mg/L$
Figura 23. Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)P-40-0,05; (b)P-40-0,1
e (c)P-40-0,5
Figura 24. Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)P-80-0,05; (b)P-80-0,1
e (c)P-80-0,5
Figura 25. Degradação do $C_2 O_4^{-2}$ nos ensaios de ozonização após as 5h de
ensaio65
Figura 26. Cromatograma do tempo 5h do ensaio O-80-9,8 66
Figura 27. Cromatograma do tempo 0h do ensaio O-80-9,8
Figura 28. Degradação do $C_2 O_4^{-2}$ os ensaios de O ₃ /H ₂ O ₂ após as 5h de ensaio
Figura 29. Cromatograma do tempo 0h do ensaio P-80-0,0567
Figura 30. Cromatograma do tempo 5h do ensaio P-80-0,05 68
Figura 31. Espécies de carbono inorgânico em função do pH70
Figura 32. Aumento da concentração de carbonato nos ensaios de ozonização
Figura 32. Aumento da concentração de carbonato nos ensaios de ozonização
iError! Marcador no definido.
Figura 32. Aumento da concentração de carbonato nos ensaios de ozonização
iError! Marcador no definido.
Figura 32. Aumento da concentração de carbonato nos ensaios de ozonização
iError! Marcador no definido.
Figura 33. Aumento da concentração de carbonato nos ensaios O_3/H_2O_2 ,
[O ₃] 21,8 mg/L
Figura 34. Formação de CO ₂ nos ensaios ¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caraterísticas dos principais minerais da Bauxita 10
Tabela 2. Ranking de reservas e produção de Bauxita no mundo no ano 2019
Tabela 3. Resultados de remoção de matéria orgânica e oxalato do licor Bayer
Tabela 4. Potencial eletroquímico de oxidação de diferentes agentes oxidantes
Tabela 5. Alguns POAs classificados em fotoquímicos e não fotoquímicos 28
Tabela 6. Propriedades do ozônio
Tabela 7. Parâmetros observados durante os ensaios preliminares
Tabela 8. Periodicidade de retirada de amostra para análises químicas 52
Tabela 9. Concentrações de ozônio estabelecidas para os ensaios 53
Tabela 10. Identificação dos ensaios de ozonização
Tabela 11. Identificação dos ensaios de O ₃ /H ₂ O ₂ 54
Tabela 12. Caraterização da solução de trabalho
Tabela 13. Remoção de TOC nos ensaios de ozonização
Tabela 14. Remoção de TOC nos ensaios O ₃ /H ₂ O ₂ ; [O ₃] 21,9mg/L61
Tabela 15. Porcentagem de remoção de TOC e quantidade presente de oxalato
no material degradado69

SUMÁRIO

1 INTRO	DUÇÃO	1
2 OBJET	IVO	4
2.1 Ot	ojetivo específicos	4
3 REVIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Pr	ocesso Bayer	5
3.1.1	Descrição do processo Bayer	7
3.2 Ba	uxita	9
3.2.1	Caraterísticas da bauxita	9
3.2.2	Bauxita no Brasil	11
3.3 Lio	cor Bayer	12
3.3.1	Composição do licor Bayer	13
3.3.2	Efeito das impurezas no licor Bayer	14
3.3.3	Compostos orgânicos presentes no licor Bayer	15
3.3.4	Carbono orgânico total (TOC) no licor Bayer	16
3.4 Mé	etodos de eliminação de compostos orgânicos no licor Bayer	18
3.4.1	Oxidação com ar úmido catalítica e não catalítica	18
3.4.2	Nanofiltração	19
3.4.3	Calcinação do licor	19
3.4.4	Adsorção:	20
3.4.5	Precipitação	21
3.4.6	Oxidação por mineral de dióxido de manganês	23
3.4.7	Ozonização	23
3.4.8	Fotodegradação	24
3.5 Pr	ocessos de Oxidação Avançados (POAs)	24
3.5.1	Classificação dos POAs	27
3.5.2	Aplicações dos POAs	29
3.6 Oz	onização	35
3.6.1	Molécula de Ozônio	36

	3.6.	2 Reatividade do	Ozônio em meio aquoso	37
	3.6.	3 Ozônio/Peróxid	lo de hidrogênio (O₃/H₂O₂)	42
	3.6.4	4 Aplicações		42
4	MA	TERIAIS E MÉTOD	OS	49
	4.1	Caracterização da	a solução de trabalho	50
	4.2	Ensaios prelimina	ares	50
	4.3	Equipamento exp	erimental	50
	4.4	Ensaios de Ozoni	zação	52
	4.4.	1 Dosagem de oz	ônio no ensaio	52
	4.4.	2 Variação de ten	nperatura no ensaio	53
	4.4.3	Identificação do	os ensaios de ozonização	53
	4.5	Ensaios de Ozôni	o com Peroxido de hidrogênio	53
	4.5.	1 Dosagem de pe	róxido de hidrogênio	54
	4.5.2	Identificação do	os ensaios de ozonização com peróxido de hid	rogênio
	4.6	54 Análises químicas	S	54
	4.6.	1 Análises de TOC	- C	54
	D%	= C0 – CfCf. 100	(34)	55
	4.6.	2 Análisos do cart	honatos (carbono inorgânico)	55
	4.6			55
	7.0.	3 Cálculo de form	nação de CO ₂	55
	4.6.4	 2 Analises de cart 3 Cálculo de form 4 Quantificação d 	hação de CO2 de oxalato	55 55 56
5	4.6.4 RE	3 Cálculo de form 4 Quantificação d SULTADOS E DISC	nação de CO2 de oxalato CUSSÃO	55 55 56 57
5	4.6. RES	3 Cálculo de form 4 Quantificação d SULTADOS E DISC Caraterização do	nação de CO2 de oxalato CUSSÃO licor Bayer	55 55 56 57 57
5	4.6.4 RES 5.1 5.2	2 Cálculo de form 4 Quantificação d SULTADOS E DISC Caraterização do l Degradação da ma	nação de CO₂ de oxalato CUSSÃO licor Bayer atéria orgânica	55 55 56 57 57 57
5	4.6.4 RES 5.1 5.2 5.3	2 Cálculo de form 4 Quantificação d SULTADOS E DISC Caraterização do Degradação da ma Quantificação de	nação de CO2 de oxalato CUSSÃO licor Bayer atéria orgânica oxalato	55 56 57 57 57 57 65
5	4.6. RES 5.1 5.2 5.3 5.4	2 Cálculo de form 4 Quantificação d SULTADOS E DISC Caraterização do 1 Degradação da ma Quantificação de 0	nação de CO2 de oxalato CUSSÃO licor Bayer atéria orgânica oxalato carbonatos (IC)	55 56 57 57 57 57 65 69
5	4.6. RES 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	2 Cálculo de form 4 Quantificação d SULTADOS E DISC Caraterização do l Degradação da ma Quantificação de d Quantificação de d	nação de CO2 de oxalato CUSSÃO licor Bayer atéria orgânica oxalato carbonatos (IC) CO2	55 55 57 57 57 65 69 72
5 6	4.6. RES 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 CO	2 Analises de cara 3 Cálculo de form 4 Quantificação d SULTADOS E DISC Caraterização do l Degradação da ma Quantificação de l Quantificação de l NCLUSÕES	nação de CO2 de oxalato CUSSÃO licor Bayer atéria orgânica oxalato carbonatos (IC) CO2	55 56 57 57 57 65 69 72 74

1 INTRODUÇÃO

A indústria de alumínio no Brasil é considerada muito importante para o país. Em 2018, o Brasil foi o decimo país produtor de alumínio primário, produzindo 659 mil toneladas, ficando atrás de China, Rússia, Canada, Índia, Emirados Árabes, Austrália, Noruega, Barehin e Islândia. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2019).

O processo de produção de alumínio primário é constituído por 3 fases: a mineração, fase onde o minério de bauxita é extraído do subsolo; a refinação, que é realizada pelo processo Bayer para obter alumina calcinada, e finalmente a redução por eletrólise, onde a alumina calcinada é submetida ao processo de Hall-Herouldt. Neste processo, a alumina produzida é dissolvida e passa a uma cuba eletrolítica revestida de carbono para um banho elétrico com criolita fundida, para produzir o metal alumínio (PERCHARD, 2007).

O licor Bayer se forma durante o processo Bayer, quando ocorre a digestão da bauxita com hidróxido de sódio aquecido à temperatura de XX°C e concentrado em condições altas de pressão (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999). O arraste de compostos orgânicos para o licor Bayer ocorre durante a digestão, etapa onde os hidróxidos e óxidos de alumínio são solubilizados na solução de hidróxido de sódio, arrastando também uma parte dos compostos orgânicos que a bauxita tem por natureza, alcançando concentrações de até 40 g/L de carbono orgânico total no licor (POWER et al., 2011; POWER; LOH, 2010)

Os compostos orgânicos presentes no licor Bayer podem gerar problemas e impactar o processo, diminuindo a produtividade do licor das seguintes maneiras: menor rendimento da produção de alumina, geração excessiva de finos de gibbsita, aderência de compostos orgânicos na superfície das sementes de gibbsita impactando sobre a cinética da precipitação, maior presença de impurezas na alumina, coloração do licor pela presença de ácidos húmicos, menor sedimentação da lama vermelha, perda de caustico pela formação de compostos orgânicos com os íons de sódio e aumento da

densidade, viscosidade, ponto de ebulição e espuma do licor (GUTHRIE; THE; IMBROGNO, 1984).

A presença de matéria orgânica no licor Bayer é um empecilho que ocasiona aumento de custos na indústria do alumínio pelos problemas já mencionados anteriormente. Pelo que a eliminação desses compostos é de soma importância para a indústria.

Algumas técnicas já foram estudadas e aplicadas no licor Bayer a fim de diminuir os compostos orgânicos do licor, como a oxidação úmida, filtração, ultrafiltração e osmose inversa, evaporação e filtração, calcinação do licor, calcinação sólido-líquido, precipitação com floculantes, extração líquido-líquido, precipitação de pH, biodegradação e eletrodiálise (SOUCY; LAROCQUE; FORTÉ, 2004)

Entre as novas tecnologias desenvolvidas nas últimas décadas, encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais demostraram resultados eficientes na eliminação de compostos orgânicos de efluentes líquidos. Esses processos tem como foco principal a formação de radicais oxidantes fortes por diferentes métodos, entre eles se encontra o radical hidroxila (OH•), que tem um potencial de oxidação de 2,8 V (MIKLOS et al., 2018; SALINAS, 2006). Um desses métodos para a formação de radicais é a ozonização.

A ozonização é um processo que como todo POA tem como foco a formação de radicais, entre eles o OH•. A ozonização conta com duas vias de reação que depende do pH do meio que reage. Em meio ácido ocorre a via direta ou ozonólise, que consiste na reação direta da molécula de ozônio com os compostos orgânicos. Essa via é seletiva, ou seja, só reage com algumas espécies orgânicas. Já a via radical ocorre quando o pH é básico e consiste na formação de radicais a partir de uma reação em cadeia. Essa via não é seletiva e reage com qualquer tipo de composto orgânico (IKEHATA; LI, 2018).

O processo de ozonização pode ser melhorado com a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), que é outro oxidante forte. A adição desse composto

pode gerar a aceleração da cinética de reação o que geraria o aumento da formação de radicais hidroxila (LI et al., 2015; MERÉNYI et al., 2010).

Considerando todo o anterior mencionado, este trabalho teve como objetivo aplicar o processo oxidativo avançado baseado na degradação por ozônio para avaliar a oxidação da matéria orgânica no licor Bayer. Foram avaliadas diferentes concentrações de ozônio, a adição de H₂O₂ e diferentes condições de temperatura em um tempo de determinado.

A primeira etapa do trabalho consistiu na aplicação de ozonização no licor Bayer, usando diferentes concentrações de ozônio e temperaturas. Após isso, as melhores condições da ozonização foram levadas para a segunda etapa, que consistiu na ozonização assistida com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) para ser otimizada e obter melhores resultados.

2 OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivo geral aplicar o processo oxidativo avançado baseado na degradação por ozônio, para avaliar a oxidação da matéria orgânica no licor Bayer.

2.1 Objetivo específicos

- Estudar a oxidação de matéria orgânica no licor Bayer por ozonização.
- Avaliar a degradação da matéria orgânica do licor Bayer variando os parâmetros de temperatura e concentração de ozônio.
- Avaliar a assistência de peróxido de hidrogênio para a oxidação de matéria orgânica no licor Bayer.
- Determinar a formação de CO₃ e CO₂ após o processo oxidativo
- Avaliar a diminuição de oxalato após o processamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo Bayer

O processo Bayer é considerado um dos maiores processos hidrometalúrgicos da atualidade. Foi inventado por Karl Josef Bayer em 1888, substituindo o processo de Le Chatelier, que tinha o mesmo objetivo de formar alumina (Al₂O₃) a partir da bauxita, aquecendo a bauxita com Na₂CO₃ a 1200°C, lixiviando o aluminato de sódio formado com água e posteriormente precipitando gibbsita (Al(OH)₃) por CO₂, que após ser filtrado e secado, produz Al₂O₃ (figura 1). O inicial propósito do processo Bayer foi satisfazer as necessidades da indústria têxtil, já que o hidróxido de alumínio se usava para a coloração de algodão (HABASHI, 2005).

O processo Bayer consiste em desenvolver a digestão da bauxita triturada em meio alcalino (com hidróxido de sódio concentrado) (Figura 1), a temperaturas de até 270°C, onde a maioria dos compostos que contenham alumínio na bauxita possam ser dissolvidos, formando uma solução chamada de "licor Bayer" (equação 1 e 2); deixando resíduo insolúvel (lama vermelha) nos compostos que não contenham o metal, por exemplo, óxidos de ferro, quartzo, aluminosilicatos de sódio, carbonato de cálcio e dióxido de titânio. A lama vermelha pode ser separada por sedimentação/filtração. Após a separação da lama vermelha, é preciso precipitar Al(OH)₃ (gibbsita) do licor. Para isso, a solução passa a ser esfriada, revertendo o processo da digestão inicial por meio do semeado de gibbsita na solução (equação 2). A gibbsita precipitada é retirada e lavada. E finalmente, para que a gibbsita vire alumina, é calcinada (equação 3) (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999).

Digestão:

$$Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow Na^{+}Al(OH)_{4(aq)}^{-}$$
(1)

$$AlO(OH)_{(s)} + NaOH_{(aq)} + H_2O \rightarrow Na^+Al(OH)_{4(aq)}^-$$
(2)

Precipitação:

$$Na^{+}Al(OH)^{-}_{4(aq)} \rightarrow AlO(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)}$$
 (3)
Calcinação:

$$AlO(OH)_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)}$$



(4)

Figura 1. Diagramas de blocos dos processos de Le Chatelier e do Bayer (HABASHI, 2005)

Dois processos para a extração de alumina da bauxita foram patenteados por Karl Josef Bayer. O primeiro processo foi em 1888, que consiste na sinterização a alta temperatura da bauxita como passo inicial do processo para a decomposição efetiva dos minerais que contenham alumina, e convertendo-os a fase solúvel como aluminato de sódio. Na atualidade, é pouco usado por ser um processo que consume muita energia, sendo substituído pelo processo Bayer, que foi patenteado em 1892, sendo um processo mais simples e menos custoso. Agora, o processo Bayer é responsável por mais de 95% da produção de alumina no mundo(KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011).

3.1.1 Descrição do processo Bayer

O processo Bayer, se resume nas seguintes operações: digestão, clarificação, precipitação e calcinação (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007), como se mostra no fluxograma da Figura 2.

Digestão: essa parte do processo envolve uma fase de moagem da bauxita, onde a bauxita é lavada e moída por moinhos de barras/bolas para reduzir a sua granulometria. Nas instalações industriais normalmente se adiciona uma parte de licor cáustico durante a pulverização, para obter uma suspenção com partículas de diâmetro compreendido entre 300 e 700 micras. Essa suspenção é encaminhada para os digestores, onde é agitada com NaOH concentrado. As condições de temperatura, pressão e tempo variam dependendo das propriedades da bauxita, que vão de 150° até 270°C, até 5 bares e de 2 a 8 h. Os óxidos e hidróxidos de alumínio são extraídos na solução alcalina segundo as reações das equações 1 e 2. O resto de compostos da bauxita não são solúveis no meio alcalino (Fe₂O₃, SiO₂ e TiO₂), formando assim a lama vermelha.

Clarificação: nessa etapa ocorre a separação das fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida. Para a separação se aplica as técnicas de espessamento e filtração. O espessamento é um processo de decantação onde os resíduos provenientes da digestão são adensados para aumentar o teor de sólidos, assim recuperando a maior quantidade de NaOH possível e gerando uma sobressaturação para a filtragem. A adição de polímeros, como hidroxamatos e poliacrimida, ajudam na floculação de partículas nos espessadores ou também no processo de separação com membranas poliméricas.

Precipitação: o licor passa pela precipitação, onde é esfriado. Posteriormente, ocorre a semeadura de gibbsita, que consiste na adição de cristais de gibbsita para estimular a precipitação. Nessa operação ocorre uma reação reversa à digestão (equação 3). O licor é separado da gibbsita precipitada, sendo recirculado no processo novamente na etapa de digestão, podendo ser chamado assim de processo cíclico.

Calcinação: a alumina separada do licor é encaminhada para a etapa final do processo, onde a gibbsita é calcinada a 1000°C para desidratar os cristais, formando a alumina pura (equação 4).



Figura 2. Fluxograma do processo Bayer (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007)

A etapa que define a qualidade de alumina produzida no licor é a etapa de precipitação. Nessa etapa se determina o rendimento do licor e o tamanho do cristal do produto. Para uma alumina de qualidade é desejável gerar um produto com menor quantidade de finos (-325 mesh) e superfinos (20 µm) principalmente para a alumina destinada a fundição. A eficiência do processamento e a qualidade da alumina dependem de algumas variáveis, como a cinética de precipitação do hidrato, a termodinâmica dos solutos iônicos, as condições e variações do processo, desenhos dos equipamentos hidrodinâmica qualquer tipo iniba ou е de impureza que 0 crescimento/aglomeração hidratos precipitação. de na etapa de (SONTHALIA et al., 2013)

Durante a digestão da bauxita, mais da metade dos compostos orgânicos são extraídos para o licor como impurezas, trazendo diversos problemas para o processo (GUTHRIE; THE; IMBROGNO, 1984) que serão especificados no item **3.3.2.2.**

3.2 Bauxita

A bauxita foi identificada em 1821, pelo geólogo Pierre Berthier. O nome provém da cidade que foi descoberta, Les Baux, na França. Sendo uma rocha rica em alumínio, uma bauxita com 50 a 55% de alumina é considerada economicamente aproveitável e o valor mínimo de alumina para ser aproveitada deve ser 30% (SAMPAIO; ANDRADE; DUTRA, 2008).

3.2.1 Caraterísticas da bauxita

As caraterísticas da bauxita variam dependendo de sua origem. A cor é definida pela quantidade de óxidos de ferro presentes na rocha. Quando contém de 2% a 4% se define como bauxita branca, e quando é considerada vermelha, pode conter até 25% de óxido de ferro, como é possível ver na figura 3. A bauxita é constituída por diferentes minerais impuros de alumínio, onde os mais importantes são a gibbsita (Al(OH)₃), diásporo (AlO(OH)) e boehmita (AlO(OH)), também conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio, e as quantidades na rocha variam de acordo com cada depósito onde são extraídas, como também varia a quantidade de impurezas, por exemplo: óxido de ferro, argila, sílica, dióxido de titânio, entre outros (SAMPAIO; ANDRADE; DUTRA, 2008). Na tabela 1 se mostra as caraterísticas dos três principais minerais da bauxita.



Figura 3. Bauxita vermelha (ABAL, 2017)

Minerais de alumínio contidos nas bauxitas					
Mineral	Gibbsita	Boehmita	Diásporo		
Fórmula química	Al(OH)₃ - γ	ΑΙΟΟΗ - γ	AlOOH - α		
Al ₂ O ₃ :H ₂ O	1: 3	1: 1	1: 1		
(%) máxima de alumínio	65,4	85,0	85,0		
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico	Ortorrômbico		
Dureza Moh	2,5-3,5	3,5-4,0	6,5-7,0		
Densidade	2,42	3,01	3,44		
Índice de refração	1,568	1,649	1,702		
Temperatura (°C) de desidratação	150	350	450		
Produto de desidratação	Al ₂ O ₃ - χ	Al ₂ O ₃ - γ	Al ₂ O ₃ - α		
Solubilidade (g Al ₂ O ₃ /L)	128	54	Insolúvel		

Tabela 1. Caraterísticas dos principais minerais da Bauxita

A matéria orgânica da bauxita se justifica por sua história de formação, ou seja, está relacionada com a matéria orgânica da capa superficial dos bancos de mineração. Usualmente, este mineral se encontra embaixo de bosques tropicais. Os solos destes ecossistemas se compõem de uma mistura complexa de compostos, desde matérias húmicas de alto peso molecular, até compostos orgânicos simples (ácidos oxálicos e fórmicos). Esses compostos orgânicos presentes contaminam a bauxita por meio de alguns métodos, como a lixiviação, o arrastamento de água, as escavações de animais e insetos, metabolismo biológico e a penetração de raízes (POWER; LOH, 2010).

De acordo com o estudo feito por (POWER, 1991), a quantidade de matéria orgânica pode variar também de acordo com a profundidade do solo, como mostra a figura 4.



Figura 4. Variação do carbono total em função da profundidade (POWER, 1991)

Os compostos orgânicos que podem ser encontrados na bauxita são: ácidos carboxílicos (acetato, citrato e oxalato), substâncias húmicas e, finalmente, ligninas, celulosas, polissacáridos e lipídios. Os ácidos carboxílicos existem no solo em concentrações entre 1-20 µM, portanto as concentrações na bauxita são inferiores a esses valores. As substâncias húmicas representam a maior parte de matéria orgânica na bauxita, e podem ser classificadas em três: ácidos fúlvicos, que são definidos como compostos solúveis em digestão alcalina fraca e não precipitam a acidificação a pH 1,0; ácidos húmicos, que são solúveis em álcali e precipitam por acidificação; e huminas, que não precipitam em álcali, sendo estes responsáveis pela coloração do licor Bayer, pela presença de cromóforos (POWER; LOH, 2010).

3.2.2 Bauxita no Brasil

O Brasil é um dos maiores países produtores de bauxita. Em 2019, ficou como o quarto país produtor desse minério com uma produção de 29 milhões de toneladas, depois da Austrália, Guine e China.

Ponking	Produção de bauxita (Milhões de toneladas)					
Ranking	Países	Volume				
1º	Austrália	100.000				
2º	Guine	82.000				
30	China	75.000				
4 ⁰	Brasil	29.000				
5°	Índia	26.000				
6º	Indonésia	16.000				
7 ⁰	Jamaica	8.900				
8º	Rússia	5.400				
90	Vietnam	4.500				
10	Arábia Saudita	4.100				
11 ⁰	Malásia	900				
	Outros Países	15.000				

Tabela 2. Ranking de reservas e produção de Bauxita no mundo no ano 2019

O processamento de extração de minérios no Brasil é feito a céu aberto, aplicando o método de tiras, procurando uma harmonia entre o aproveitamento econômico, as exigências legais e ambientais de operação. A extração de bauxita não exige processos complexos, porém para melhorar a qualidade do minério, pode ser usado alguns processos como lavagem, peneiramento e separação, ajudando a reduzir custos, já que o volume de minério a ser transportado até a refinaria de alumina reduz. Outra maneira de reduzir os custos é secar o minério antes do transporte. (ABAL, 2017)

Segundo a (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2019) os principais estados produtores de bauxita no Brasil são: Pará, Goiás e Minas Gerais. Colocando o estado do Pará como principal produtor de bauxita, com 91% de extração com fins metálicos. Como é visto na figura 5.



Figura 5. Estados onde existe a extração de bauxita no Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2019)

3.3 Licor Bayer

O licor Bayer é a solução que resulta da digestão da bauxita com hidróxido de sódio. A solução é totalmente alcalina (pH>14), de cor marrom avermelhado, com alto conteúdo de matéria orgânica (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1997).

A presença de matéria orgânica no licor Bayer se deve a uma série de operações que acontecem no processo Bayer, em paralelo e em diferentes escalas de tempo, como a digestão dos compostos presentes na bauxita e pelas substâncias químicas adicionadas para melhorar o processo, sendo a segunda operação uma parte mínima que não afetariam. O principal motivo de ingresso de matéria orgânica no licor é a digestão da bauxita com soda caustica (NaOH), concentrada e aquecida (150° - 270°C), que ocorre quando a bauxita entra em contato com a soda. (POWER; LOH, 2010).

O processo Bayer, por ser um processo cíclico, como já foi mencionado no item **3.1.1**, faz com que a matéria orgânica que ingresse no processo se acumule em um estado estável. As principais saídas de matéria orgânica do processo são: a separação de lama vermelha, a formação da gibbsita do produto e através dos processos de eliminação de compostos orgânicos na refinação de alumina, por exemplo, eliminação de oxalato, combustão do licor e oxidação úmida. O maior impacto que a matéria orgânica gera no processo Bayer é durante a precipitação da gibbsita (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999).

3.3.1 Composição do licor Bayer

Os compostos no licor Bayer se encontram em um grupo chamado de Soda total, que se compõe de duas partes, a parte a soda não alcalina e o soda alcalina. A soda alcalina é a parte do licor que contém o aluminato ligados com os ânions de hidróxido, além também se encontra o carbonato de sódio formado a partir da digestão. A soda não alcalina, se conforma por duas partes a soda orgânica não alcalina e a soda inorgânica não alcalina. A soda orgânica não alcalina se compõe dos compostos orgânicos arrastrados na etapa da digestão, como os oxalatos de sódio, os humatos, aromáticos, formato, acetato e entre outros orgânicos. E a parte da soda inorgânica não alcalina se forma pela digestão de sais e minerais ou pela degradação de compostos orgânicos que contenham enxofre ou nitrogênio na sua estrutura (POWER; LOH; VERNON, 2012).



Figura 6. Distribuição dos componentes no licor Bayer (POWER; LOH; VERNON, 2012)

3.3.2 Efeito das impurezas no licor Bayer

Como já se mencionou anteriormente, no item **3.1.1**, a operação de precipitação da gibbsita é a parte mais afetada do processo Bayer pela presença de impurezas, já que elas se aderem na superfície das sementes de gibbsita, interferindo na reação dos íons de aluminato nas interfaces sólido-líquido, afetando a cinética da precipitação. Essas impurezas têm impactos sobre as propriedades físicas do licor, como densidade e viscosidade, prejudicando também as operações de engenharia, como a efetividade dos agitadores de bomba em digestores e precipitadores e a separação sólido-líquido em taques de decantação. Entre as impurezas, se encontram compostos inorgânicos e orgânicos.

3.3.2.1 Impurezas inorgânicas: entre as impurezas inorgânicas as mais importantes são o ferro e o silicato, sendo eliminados antes da etapa da precipitação. A presença de ferro é eliminada do processo junto com a lama vermelha, enquanto o silicato, por apresentar problemas na digestão pelo consumo de soda, precisa de métodos de desilicação. Entre outras impurezas, há o cobre, que se adere nos cristais da semeadura, o cálcio, que afeta na aglomeração de gibbsita, entre outras (SONTHALIA et al., 2013; SWEEGERS et al., 2001). Outra impureza inorgânica é o carbonato de sódio formado durante a digestão, ocasionando problemas como aumento de densidade, viscosidade, temperatura de ebulição do licor e danos ao equipamento devido à formação de incrustação causada por sedimentação e perda de licor cáustico (MAHMOUDIAN; GHAEMI; SHAHHOSSEINI, 2015)

Impurezas orgânicas: As impurezas orgânicas podem 3.3.2.2 afetar o processo Bayer de três formas, a primeira está relacionada com os ânions de ácidos orgânicos que precisam de cátions (íons de sódio) para seu equilíbrio de carga, diminuindo a quantidade de íons de sódio para equilibrar os íons de hidróxido e aluminato; a segunda forma, as impurezas orgânicas se aderem na superfície dos cristais das sementes de gibbsita causando impacto negativo sobre a cinética da precipitação; e em terceiro lugar, gerando excesso de finos, baixando a qualidade do precipitado. A matéria húmica e fúlvica da bauxita, os agentes de sedimentação de lama e os modificadores de crescimento de partículas, são uns dos motivos da existência de compostos orgânicos no licor, dando como resultado menor rendimento e maior teor de impurezas na alumina, baixa sedimentação de lama vermelha, perda de cáustico pela formação de oxalato de sódio, geração excessiva de partículas finas de AI(OH)₃, presença de cor e cristais no licor, formação de excesso de espuma e aumento da densidade, viscosidades e do ponto de ebulição de licor (GUTHRIE; THE; IMBROGNO, 1984; POWER; LOH; VERNON, 2012; SONTHALIA et al., 2013).

3.3.3 Compostos orgânicos presentes no licor Bayer

O licor Bayer, por apresentar uma grande diversidade de compostos orgânicos, impossibilita ter uma definição única de todos estes compostos presentes, já que variam de acordo com cada licor. É por isso que Lever (1978) separa as matérias orgânicas no licor Bayer em três grupos: materiais húmicos, compostos húmicos de bloco ("humic building block") e compostos de baixo peso molecular.

3.3.3.1 Materiais húmicos: são as cadeias complexas mais extensas e de alto peso molecular que se produz naturalmente no solo. Se classificam em: ácidos fúlvicos (FAs), ácidos húmicos (HAs) e humina, sendo os ácidos húmicos a parte mais importante. Os HAs e FAs são solúveis em meio alcalino, representando a parte solúvel dos húmus, e a humina representa a parte insolúvel (PEÑA; HAVEL; PATOČKA, 2005).

3.3.3.2 Compostos húmicos de bloco ("humic building block"): o termo "building block" é usado para os compostos húmicos formados a partir de estruturas orgânicas menores, para assim formar as macromoléculas das substâncias húmicas. Normalmente, os compostos húmicos de bloco podem ser anéis aromáticos individuais, unidos com uma variedade de grupos orgânicos que se formam pela degradação do NaOH com os anéis de ácidos alifáticos. Também podem se unir com compostos como lignina e celulose (POWER; LOH, 2010).

3.3.3.3 Compostos de baixo peso molecular: Existem 85 compostos de baixo peso molecular que já foram identificados em licores Bayer reais, mas só 38 compostos (24 alifáticos e 14 aromáticos) são considerados como "possivelmente presentes em geral", já que se encontraram mais de uma vez na literatura. A maioria deles são ânions carboxílicos, exceto o succinato de dimetilo, que é um éster. Os ácidos carboxílicos alifáticos se formam a partir da degradação da celulose, polissacáridos, açúcares e das cadeias laterais das moléculas húmicas. Os ácidos carboxílicos aromáticos são o resultado da degradação da lignina(BAKER; GREENAWAY; INGRAM, 1995; POWER; LOH, 2010).

3.3.4 Carbono orgânico total (TOC) no licor Bayer

A concentração de matéria orgânica é expressa em carbono orgânico total [TOC] representada em g/L de matéria orgânica que variam em quantidades de traços, até gramas por litro, podendo oscilar até 40 g/L. A presença de TOC no licor é interpretado como uma diminuição da capacidade de saturação de íons aluminatos no licor Bayer (POWER et al., 2011).

A concentração de matéria orgânica no licor Bayer depende muito do tempo de funcionamento da indústria, como é visto na figura 7, onde o trabalho de (POWER; LOH; VERNON, 2012) descreve a concentração de matéria orgânica no licor Bayer da refinaria Worsley desde o começo do seu funcionamento em 1983, dividindo o tempo de vida da industrias em duas etapas. A primeira etapa representa o funcionamento de uma refinaria nova, onde a [TOC] não é estável e a taxa entrada de TOC seguindo uma curva de primeira ordem, e a segunda etapa onde ocorre um aumento da concentração de TOC devendo-se a mudança de qualidade da bauxita, a um aumento do

rendimento de produção dando como resultado um maior uso de bauxita e/ou um aumento no uso de amido usado como floculante, duplicando o taxa de perda de licor, mas posteriormente mantendo uma constância pelo resto do período. A concentração de material orgânico com relação ao tempo no licor Bayer se pode modelar conforme a equação 5, onde a entrada de bauxita é diretamente proporcional a produção de alumina e a perda de licor é constante. No caso de que I e L sejam constantes, a [TOC] se representa na equação 6.

$$\frac{d([TOC])}{dt} = I - L \cdot [TOC]$$
⁽⁵⁾

[TOC] é a concentração de carbono orgânico total no licor (g/L)

I é a taxa de entrada de TOC (g/s)

L é a taxa volumétrica de perda de licor (L/s)





Figura 7. Concentração de TOC no licor da refinaria Worsley desde o começo da sua produção. (POWER; LOH; VERNON, 2012)

3.4 Métodos de eliminação de compostos orgânicos no licor Bayer

Nas últimas décadas, a busca de métodos apropriados para a eliminação das impurezas no licor Bayer, descritas no item **3.3.2**, causados pela contaminação dos insumos usados no processo ou extraídos da bauxita, foram matéria de pesquisa de grande interesse para a refinaria de alumina. Os métodos estudados são os seguintes:

3.4.1 Oxidação com ar úmido catalítica e não catalítica

Esse método já é usado industrialmente como estratégia de eliminação de compostos inibidores de precipitação no processo Bayer (POWER; LOH; VERNON, 2012). O método consiste na degradação de material orgânico a dióxido de carbono, usando ar ou oxigênio a condições de temperatura maiores de 120°C, e pressão elevada. A adição de um catalizador no processo de oxidação com ar úmido ajuda a melhorar a eficiência do processo, reduzindo o tempo de degradação e usando condições de temperaturas e pressões mais baixas (BHARGAVA et al., 2006; MARTÍN; KLINKE; THOMSEN, 2007; MCGINNIS; WILSON; MULLEN, 1983).

De acordo com (BHARGAVA et al., 2006), o licor Bayer precisa de temperaturas maiores que 260°C em oxidação com ar úmido para a degradação do material orgânico da sua composição, sem a adição de catalizadores.

No estudo feito por (LOH et al., 2010) foi submetida uma solução sintética de aluminato de sódio em oxidação com ar úmido a parâmetros de temperaturas diferentes, obtendo resultados ótimos; sendo o melhor resultado em aquecimento a 280°C durante uma hora, inclusive em ausência de oxigênio, confirmando que o processo estudado na temperatura de 280°C apresenta uma baixa probabilidade de aumentar os inibidores de precipitação, porém podendo formá-los em baixas temperaturas.

Outro trabalho feito por (BHARGAVA et al., 2002) estudou a degradação de compostos orgânicos com a oxidação com ar úmido catalítica e não catalítica, em condições que favorecem o processo Bayer (temperatura de 165°C e pressão de oxigênio de 500 kPa) no licor Bayer real, concluindo

uma degradação de 10 a 30% dos compostos orgânicos em oxidação catalítica com ar úmido.

3.4.2 Nanofiltração

A nanofiltração recebe muita atenção desde seu desenvolvimento na década de 80. Consiste na separação por tamanho de partícula sem mudança de fase, incide em passar um fluido a uma pressão determinada por uma membrana semipermeável que o tamanho do poro é normalmente de 1 nm, que obedece a caraterística de um "soluto de baixo peso molecular" (molecular weight cut-off, MWCO) na faixa de 100 – 5000 Da. As membranas de nanofiltração são capazes de separar sais minerais multivalentes e moléculas orgânicas pequenas a pressões aplicadas moderadas(OATLEY-RADCLI et al., 2017).

Um trabalho feito por (MARCIANO et al., 2006) estudou a nanofiltração para o tratamento das soluções do licor Bayer a 50°C, concluindo que é possível tratar licor Bayer, mesmo tendo viscosidade, pH, temperatura elevados. Se obteve de 50 até 66% de retenção de compostos orgânicos no licor Bayer, mas variando a viscosidade do licor, e em outras soluções do processo Bayer, como a solução depois da lavagem de hidróxido de alumínio, se obteve 78% de purificação dos compostos orgânicos.

3.4.3 Calcinação do licor

A calcinação do licor é usada como controlador de compostos orgânicos no licor Bayer, submetendo o licor gastado ("*spent liquor*") ao processo de calcinação. Começou-se a usar aditivos como hidrato fino com bauxita finamente moída para a calcinação, já que inicialmente se calcinava o licor Bayer sem nenhum tipo de aditivo, resultando na carbonatação de todo o caustico do licor. Os aditivos são usados como agentes cáusticos. A redução dos compostos orgânicos com este método é aproximadamente de 95% (GNYRA; LEVER, 1979)

A calcinação do licor, também conhecida como calcinação sólidolíquido por suas siglas em inglês SLC, se usou industrialmente em uma instalação da Alcao Europe localizada em San Ciprian, na Espanha. O método consiste no processo de "sinterização" e tem 4 etapas (PULPEIRO; GAYOL, 2000):

- Mistura de uma fonte de alumina com o licor Bayer
- Secagem e aglomeração da mistura
- Calcinação
- Dissolução de aluminato de sódio

3.4.4 Adsorção:

O processo de adsorção é baseado na precipitação estimulada do oxalato de sódio do licor Bayer, a consequência da eliminação de matéria húmica de um licor com mais de 1 g/L de TOC, causada por um adsorvente, desestabilizando o licor e dando como resultado a precipitação. O precipitado é separado do licor por filtração, centrifugação ou decantação. Um adsorvente atrativo é o carvão ativado, podendo ser usado em pó ou em pellets colocado no licor gastado, ou o licor gastado pode passar por uma coluna de carvão ativo particulado. A dose de uso de carvão ativo para o processo de degradação depende da quantidade de matéria húmica e do oxalato de sódio presente no licor, ou seja, quanto maior a concentração de oxalato no licor, menor será a quantidade de matéria húmica a ser removida (GNYRA, 1981).

Um estudo feito com o uso do carvão ativado mostrou resultados positivos. A pesquisa apresenta o tratamento do licor a grande e pequena escala. A grande escala, foi usado 8.5x10⁵ litros de licor gastado para ser tratado com uma quantidade de carvão ativo de 0.25 até 0.5 g/L (sendo igual a 212.5 kg até 425 kg), misturando o carvão com uma parte do licor (5000 L) e depois sendo juntado com o restante, deixando em agitação por 8 horas, se obteve um resultado de diminuição de 2 g/L de oxalato (concentração inicial 4,5 g/L, concentração final 2,5 g/L). Já em pequena escala, passaram 200 litros de licor gastado por uma coluna embalada com carvão ativado. Após ser passado pela coluna, o licor tratado foi levado a um precipitador,

onde foram adicionadas sementes de cristais de oxalato e, posteriormente, agitou-se por 15 horas, onde se obteve um resultado de eliminação de oxalato positivo, já que foi possível remover 2,4 g/L (4,6 g/L concentração inicial, concentração final 2,2 g/L) (GNYRA, 1981).

Além do carvão ativo, outra opção para a eliminação de material orgânico no licor é o adsorvente híbrido usado no método criado por (MISRA; GENITO, 1993) . Esse material contém partículas porosas de alumina, e em sua superfície há uma capa ultrafina de carbono monomolecular. A eficiência de adsorção de materiais orgânicos de uma porção do adsorvente híbrido é maior que a da mesma quantidade de carvão ativado, sendo capaz também de adsorver oxalato, composto que o carvão ativado não remove. Os resultados de remoção de impurezas de licor tratado são mostrados na tabela 3. Onde é apresentada a remoção de 1 g/L de compostos orgânicos e 1,19 g/L de oxalato.

Tabela 3.	Resultados	de remoção	de matéria	orgânica	e oxalato	do licor	Bayer.
		(MISR/	A; GENITO	, 1993)			

Licor I	nicial	Licor Tratado		
Matéria	Oxalato	Matéria	Oxalato	
orgânica	de	orgânica	de	
(g/L)	sódio	(g/L)	sódio	
	(g/L)		(g/L)	
9,2	1,95	8,2	0,76	

3.4.5 Precipitação

O tratamento por precipitação varia dependendo do método que foi usado. De acordo com (SOUCY; LAROCQUE; FORTÉ, 2004) existem diferentes métodos para conseguir um tratamento por precipitação no licor Bayer. A primeira é a precipitação por floculação, que é causada pela adição de aditivos como POLYDADMAC, polímeros acrílicos. O segundo método usado para a precipitação é a precipitação por semeado, que consiste em colocar na solução cristais de oxalato para a sua aglomeração e separação.

O polímero "POLYDADMAC" é um polieletrólito orgânico catiônico sintético, que é usado para a coagulação e floculação em tratamentos de efluentes por sua alta capacidade de eliminação de compostos inorgânicos e orgânicos, desde argila, bactérias, vírus, até materiais orgânicos como ácidos húmicos e fúlvicos (AWWA, 1998; JOHN et al., 2002). É constituído por um monômero de cloreto de amônio dimetílico de dialilo, como mostra a estrutura na figura 8, sendo capaz de remover impurezas húmicas do processo Bayer. Para o tratamento de material orgânico, o POLYDADMAC preferido tem sua viscosidade intrínseca maior de 1,5, entre 2,0 e 4,0. A concentração do polímero para o tratamento varia desde 20 mg até 50 mg, dependendo da quantidade do solido em suspensão (STROMINGER; MALITO, 1994).



Figura 8. Estrutura do DADMAC (STROMINGER; MALITO, 1994)

A precipitação por semeado consiste na adição de cristais, como exemplo os cristais de oxalato de sódio, em um licor gastado sobressaturado para a precipitação de cristais de oxalato no licor sendo separado por filtração, sedimentação ou centrifugação, assim reduzindo a sua concentração do licor gastado. A sobressaturação do licor gastado é feita por alguns processos como evaporação do licor procurando a desestabilidade da concentração do oxalato do licor aumentando a concentração de caustico. A quantidade de adição de sementes está baseado na quantidade de oxalato presente no licor, já que deve ser adicionado entre 30 e 50% em peso de oxalato do licor. A temperatura para o tratamento deve estar em torno de 20 a 60°C. Após a adição de cristais, o licor deve ser deixado em agitação de 30 min até 10 horas (YAMADA; HASHIMOTO; NAKANO, 1975).

O trabalho feito por (YAMADA; HASHIMOTO; NAKANO, 1975), consistiu em adicionar 20 g de cristais de oxalato de sódio a um litro de licor gastado sobressaturado com uma concentração de 2,8 g/L de oxalato de sódio, mantendo em agitação por uma hora e posteriormente sendo filtrado. O sólido separado na filtração foi colocado em agitação com água para que os cristais de oxalato sejam lavados dos compostos orgânicos e recuperados

por filtração. Se repetiu o mesmo procedimento por 20 vezes, obtendo uma concentração final de oxalato de 1,6 g/L, resultando em 1,2 g/L de remoção.

3.4.6 Oxidação por mineral de dióxido de manganês

O dióxido de manganês (MnO₂) é um óxido metálico de transição e tem uma boa relação com o meio ambiente, possui uma boa capacidade catalítica, estabilidade térmica, fácil síntese com materiais de baixo custo e disponibilidade em várias morfologias de cristais (YOU et al., 2018), que é capaz de oxidar o oxalato contido no licor Bayer (SWINKELS; CHOUZADJIAN, 1984).

No trabalho desenvolvido por (STUART; TRAN; SWINKELS, 1987), submeteram o licor Bayer e o mineral de MnO₂ em um reator cilíndrico que foi fechado e aquecido externamente por um queimador de Bunseneliminando aproximadamente 68% os compostos orgânicos. Entretanto, esse método forma Na₂CO₃, diminuído um problema, mas aumentando outro do processo Bayer.

3.4.7 Ozonização

A literatura sobre tratamento do licor Bayer com ozônio não está muito difundida, mas é possível encontrar alguns estudos onde o processo de ozonização é estudado para a degradação dos compostos orgânicos no licor Bayer.

Em um estudo, foi separado um licor gastado que continha 10 - 12 g/L de compostos orgânicos, dos quais 4,5 g/L eram de Na₂C₂O₄, para que fosse submetido a borbulhamento por ozônio a uma vazão de até 8 g/L. O resultado da ozonização foi a formação de 8 g/L de precipitado de oxalato de sódio, reduzindo a 2,5 g/L de oxalato do licor, entendendo que 6 g de oxalato foi formado pela reação dos compostos orgânicos com os compostos orgânicos do licor. Conclui-se que a metade da degradação dos compostos orgânicos no licor tratado foi a causa da precipitação de oxalato e a outra metade pela formação de CO₂. A realização desse trabalho deu como resultado a diminuição da cor do licor, um licor não espumante, um precipitado de excelentes caraterísticas a uma concentração cáustica de até 560 g/L e um aumento na eficiência na formação de aluminato de 2% até 3% quando se
submeteu a bauxita a digestão a 200°C, mas uma diminuição na eficiência de 2 até 3% na produção de aluminato quando a bauxita foi digerida a 150°C (GNYRA; LEVER, 1979).

Outro estudo feito por (THOMPSON; MACDONALD, 1990), coletou uma solução de humato de sódio e o tratou com ozônio. O resultado de degradação de compostos orgânicos foi positivo, resultando em 33% de remoção. Mas no resultado não se obteve eliminação de oxalato de sódio da amostra.

3.4.8 Fotodegradação

A fotodegradação consiste na alteração, pela influência da irradiação de luz, seja irradiação por luz visível, infravermelha ou luz ultravioleta (UV), de uma molécula capaz de absorver fótons. No caso da irradiação a luz UV resulta na degradação fotooxidativa, obtendo a degradação em alguns compostos fotodegradáveis (ARSHAD; MAAROU, 2018; YOUSIF; HADDAD, 2013).

Para fotodegradação do licor Bayer foi estudado em um reator anular semi-batelada usando titânio comercial durante 2 horas, incidindo irradiação UV a um comprimento de onda de 250 – 380 nm. Se viu que a velocidade de degradação dos compostos orgânicos no licor está relacionada com o pH da amostra inicial, a intensidade da luz, a carga do catalizador e a relação de diluição do licor Bayer. O estudo deu como resultado uma taxa de remoção de compostos orgânicos no licor Bayer de quase 50% (PAREEK; BRUNGS; ADESINA, 2003).

3.5 Processos de Oxidação Avançados (POAs)

Os POAs foram estudados e aplicados durante as últimas décadas para a depuração de efluentes como alternativas eficientes de tratamento, obtendo resultados positivos e custos mais baixos do que os tratamentos convencionais (GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al., 2011). Os POAs são tecnologias que vem em crescente evolução, por ser capazes de depurar e inativar de forma eficiente diferentes contaminantes de efluentes, como toxinas naturais, pesticidas, herbicidas, corantes, compostos estrogênicos, antivirais e antibióticos, e também podendo eliminar microrganismos funcionando como desinfetante, além de eliminar odor e melhorar o sabor, no caso, da água potável, (GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018), se tornando assim um método atrativo para o tratamento de efluentes, como as águas residuais das agroindústrias, domésticas, de hospitais, dos lixiviados de aterros (chorume) e provenientes da indústria têxtil (GIL; DOBROSZ; GÓMEZ, 2017).

Os POAs são basicamente os processos da formação de radicais livres para iniciar a degradação dos contaminantes. Os radicais livres como: o radical ânion superóxido $(0_2^{\circ-})$, o radical hidroperoxilo (HO_2°) oxidantes, o radical alcoxilo (RO°), o radical peroxilo (R – $0_2^{\circ})$ e o radical hidroxila (OH°), são átomos ou moléculas que contam com um elétron livre, esse elétron livre gera a instabilidade química dessas moléculas fazendo com que se torne em um agente oxidante que pode reagir rapidamente com outras espécies químicas (SALINAS, 2006).

O radical OH• é usado nos POAs, por não ser seletivo, sua alta reatividade e possuir um alto potencial eletroquímico de oxidação (EOP = 2,8 V), que comparando com outros agentes oxidativos, como mostra a tabela 4, se torna o segundo agente oxidante mais reativo depois do flúor (AMETA, 2018).

Os radicai OH• podem reagir com os compostos orgânicos de três formas, a primeira é pela extração de hidrogênio dos grupo C—H, N-H ou O-H (equação 7), formando radicais orgânicos que na adição de oxigênio molecular tem como resultado a reação radical-radical, gerando os radicais peroxilos (equação 8); outro mecanismo de reação é a transferência direta de elétrons ao radical OH• (equação 9) produzindo intermediários oxidados ou a mineralização completa dos compostos formando CO₂, H₂O e ácidos inorgânicos (GIRALDO; FRANCO; ARANGO, 2004; KANAKARAJU; GLASS; OELGEM, 2018; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993)

 $OH^{\circ} + RH \rightarrow R^{\circ} + H_2O$ (7)

$$R^{\circ} + O_2 \rightarrow RO_2^{\circ} \rightarrow Produtos + CO_2$$
(8)

 $OH^{\circ} + RX \rightarrow RX^{\circ} + HO^{-}$ (9)

Existem vários tipos de POAs onde cada um deles são aplicados por diferentes métodos ou bases para a remoção de matéria orgânica. Na figura 9 se podem contextualizar os processos de forma geral com as bases de cada um deles. Onde as bases são ozônio (O₃), irradiação UV, eletroquímicos (POAe), catalíticos (POAc) e físicos (POAf) (MIKLOS et al., 2018).

Tabela 4. Potencial eletroquímico de oxidação de diferentes agentes oxidantes (AMETA, 2018; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993)

Agentes oxidantes	Potencial eletroquímico de oxidação (EOP) (v)			
Flúor	3,06			
Radical hidroxila	2,80			
Oxigênio atômico	2,42			
TiO ₂ + hv	2,35			
Ozônio	2,08			
Persulfato	2,01			
Perbromato	1,85			
Peroxido de hidrogênio	1,78			
Radical hidroperoxilo	1,70			
Hipoclorito	1,49			
Bromato	1,48			
Cloro	1,36			
Dicromato	1,33			
Dióxido de cloro	1,27			
Permanganato	1,24			
Oxigênio molecular	1,23			
Perclorato	1,20			
Bromo	1,09			
lodo	0,54			



Figura 9. Processos de Oxidação Avançada de acordo a suas bases de aplicação (MIKLOS et al., 2018)

3.5.1 Classificação dos POAs

Os POAs operam de diferentes formas podendo variar dependendo dos reativos utilizados para a degradação e mineralização dos contaminantes (BHUTA, 2014), e se classificam em dois grupos, em métodos fotoquímicos e métodos não fotoquímicos, como mostrado na tabela 5.

- Métodos não fotoquímicos: São os métodos capazes de formar os radicais OH• sem a assistência de luz, aplicando o uso de oxidantes fortes (H₂O₂, O₃), catalizadores (íons de ferro, eletrodos, óxidos metálicos), aplicação de ultrassom e micro-ondas (PAŹDZIOR; BILIŃSKA; LEDAKOWICZ, 2018).
- Métodos fotoquímicos: São os métodos assistidos por luz UV ou luz solar com o fim de melhorar os AOPs, acelerando a formação de radicais OH• e assim também acelerando o processo de oxidação (BILINSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2017).

Tabela 5. Alguns POAs classificados em fotoquímicos e não fotoquímicos. (AMETA, 2018; GARCIA, 2014)

Métodos não fotoquímicos	Métodos fotoquímicos
 Ozonização em meio alcalino (O₃/OH) Ozonização com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) Processos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e relacionados Oxidação eletroquímica Radiólise γ e tratamento com feixes de elétrons Plasma não térmico Oxidação em condições supercríticas 	 Fotólise da água no UV de vácuo. UV/peróxido de hidrogênio UV/O₃ Foto-Fenton Fotocatálise heterogênea

O que faz com que os POAs sejam um processo de grande interesse em comparação aos processos convencionais são as seguintes vantagens (AMETA, 2018; ANDREOZZI et al., 1999; DEWIL et al., 2017; GIRALDO; FRANCO; ARANGO, 2004):

- Alta taxa de degradação.
- Mineralização completa dos compostos orgânicos e inorgânicos.
- Não produção de resíduos secundários, diferentemente do processo por membranas ou a absorção por carvão ativado.
- Não formação ou a formação limitada de compostos perigosos, produto da degradação, como é o caso da oxidação por cloro, que forma uma quantidade relevante de espécies organocloradas.
- Reatividade com a maioria dos compostos orgânicos sem seletividade.
- Decomposição dos reativos utilizados como agentes oxidantes em produtos inócuos e a compatibilidade com o meio ambiente.
- Custos relativamente baixos.

3.5.2 Aplicações dos POAs

Diferentes tipos de POAs já foram usados para o tratamento de diferentes tipos de efluentes residuais de diversas indústrias, obtendo resultados positivos sobre a degradação dos compostos presentes.

3.5.2.1 Indústria de petróleo

Na indústria de petróleo já foram estudados diferentes tipos de POAs para o tratamento dos seus efluentes. (HU et al., 2008) estudaram a degradação em condições especificas de um contaminante comum na indústria do petróleo usado como aditivo da gasolina, Éter metil terc-butílico (MTBE), com a aplicação de dois POAs, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂, obtendo como resultado uma degradação de 98% e 80% respectivamente. Também encontraram que um aumento da concentração de H₂O₂ e TiO₂ tem um aumento significante na degradação do contaminante até um certo ponto, depois a porcentagem de degradação começa a diminuir.

Outro trabalho feito por (BUSTILLO-LECOMPTE; KAKAR; MEHRVAR, 2018), onde foi estudada a degradação de águas residuais que continham benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) aplicando UV/H₂O₂, se encontrou que as concentrações recomendadas de H₂O₂ para degradar 100mg/L de TOC do BTEX é de 250 mg/L a 185nm e 300 mg/L a 254nm a pH 3, com um tempo de residência de 6h, obtendo como resultado de 80% e 90% respectivamente de mineralização do BTEX. É recomendado que esse POA seja usado como um tratamento posterior de outro, já que o efluente tratado por um POA se torna menos biodegradável.

Já no trabalho realizado por (ESTRADA ARRIAGA; ZEPEDA AVILES; GARCÍA SÁNCHEZ, 2016), aplicou-se foto-ferrioxalato e reação fenton para o tratamento de um efluente residual real de uma instalação de petróleo com alta concentração de fenol. Notou-se que a reação de ferri-oxalato teve a maior taxa de degradação, com 84% de eliminação de fenol e 100% de DQO, a uma condição especifica (200mg/L de oxalato, 20mg/L de Fe²⁺, 500 mg/L de H₂O₂ e a pH 5), diferentemente da reação fenton com concentrações de Fe²⁺ 20mg/L e de H₂O₂ 300mg/L a pH 5, tendo como resultado 55% de eliminação de fenol e 100% de DQO.

29

Os POAs híbridos, que são os processos onde se juntam dois métodos para otimizar o resultado, também já foram aplicados na indústria de petróleo. O estudo feito por (SIVAGAMI et al., 2019) usou o processo fenton assistido com ultrassom para o tratamento de hidrocarbonetos de petróleo presente na lama de derrame de hidrocarbonetos, em especial dos hidrocarbonetos C7, C10, C11, C20, C21 e C30. Mostrando uma degradação de 84,25% a condições de pH 3, potência ultrassónica de 100W com 40-50% de amplitude ultrassónica, relação de 10:1 em peso de H_2O_2/Fe^{2+} e um tempo de tratamento ultrassónico de 10 min. Concluindo que juntar esses dois POAs melhora significativamente a degradação da lama de derrame de petróleo.

Outro POA aplicado na indústria de petróleo foi o electro-fenton. No trabalho feito por (DAVARNEJAD; MOHAMMADI; FAUZI, 2014) submeteu-se água residual de uma instalação petroquímica a processo electro-fenton para a degradação de DQO e eliminação de cor. Os autores usaram dois tipos de eléctrodos, um de ferro e outro de alumínio. A taxa de degradação com o eléctrodo de ferro foi de 67,3% de DQO e 71,58% de cor, já o eléctrodo de alumínio apresentou uma taxa menor, 53,94% de DQO e 67,35% de cor.

A pesquisa realizada por (ZHAO et al., 2018), aplicou a oxidação úmida em duas etapas para o tratamento de lodos oleosos produzidos nas indústrias petroquímicas. Demonstrando que a oxidação úmida em duas etapas pode remover 93,1% do óleo dos lodos e pode reduzir o volume em até 85,4%.

3.5.2.2 Industria farmacêutica

O processo de elaboração de carbamazepina, medicamento anticonvulsivante usado para o tratamento da epilepsia, gera água residual contendo esse composto que é recalcitrante. Se aplicou o processo fenton como pre-tratamento desse efluente, onde se observou que só o processo fenton deu como resultado a degradação de 49,39% de remoção desse composto a condições de pH de 3,5 e o tratamento por processo fenton e por uma coluna de carvão ativo deu como resultado o 99,51% de eliminação desse composto (DWIVEDI et al., 2018)

Para a remoção de cetroprofeno, anti-inflamatório não esteroidal usado para o tratamento de reumatoide osteoartrite, aplicou-se o processo

30

fotocatalítico com TiO2 em uma amostra sintética com esse composto e observou-se que depois de 30 minutos de irradiação se conseguiu 60% de remoção do composto (MARTÍNEZ et al., 2013).

Também se avaliou os POAs no tratamento de vários compostos em um efluente, como se viu no trabalho de (RIZZO et al., 2009), onde se avaliou a degradação por fotocatálise de TiO₂ da amoxilina, dicofenaco e carbamazepina em um efluente sintético e outro real. Resultando que a maior taxa de degradação se conseguiu com o efluente sintético com uma remoção de 80%, já que no efluente real está composto por outros compostos oxidáveis e que sequestram os radicais durante a reação.

Aplicou-se a oxidação eletroquímica para a o tratamento da amoxicilina usando um eletrodo condutor de diamante dopado com boro. Esse estudo teve como resultado uma remoção total de 92% de DQO por 5 horas sob tratamento com corrente (QUAND et al., 2015).

Os autores (VILLEGAS et al., 2017) fizeram uma comparação de diferentes POAs para conseguir a melhor remoção da dicloxaicilna, que é um antibiótico. Os processos estudados nesse trabalho foram: ultrassom, foto-fenton e fotocatálise com TiO₂. O resultado do trabalho foi que o processo que apresento melhor foi a fotocatálise com TiO₂ onde se conseguiu mais de 95% de remoção de DQO.

Outro produto farmacêutico tratado por POAs foi o naproxeno. No trabalho de (SÉTIFI et al., 2019), trataram uma amostra sintética de naproxeno pelo processo tipo-fenton usando como catalisador nanopartículas de geothitamontmorillonita sintetizada conseguindo uma eliminação de 100% do naproxeno em 60 minutos de tratamento a condições de pH 3.

3.5.2.3 Industria têxtil

No estudo feito por (KHATRI et al., 2018), tratou-se águas residuais da indústria têxtil por POAs baseados em alumínio zero valente, com o fim de remover DQO, cor e nitrogênio amoniacal. O melhor resultado encontrado conseguiu-se por meio do método de Al/Fe³⁺/O₂/H₂O₂ nas condições de 1g/L Al, 0,5g/L Fe³⁺, 6,7g/L H₂O₂ durante três horas de reação. Mostrando uma remoção de 97,9% de DQO, 94,4% de cor e 58,3% de nitrogênio amoniacal.

Os efluentes da indústria têxtil também já foram submetidos a tratamento por fotocatálise. No trabalho feito por (SAJAN et al., 2010), usaram um fotocatalisador de óxido de molibdênio suportado com titânia sintetizado hidrotermicamente a 200°C com uma pressão autógena. Conseguindo assim, uma remoção de 48,7% de DQO durante 5 horas de tratamento.

No trabalho feito por (SILVA et al., 2018), aplicou-se POAs químicos e eletroquímicos para um efluente residual real da indústria têxtil. Os processos estudados foram: fotólise de peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (UVC) (H₂O₂/UVC), oxidação anódica (AO), oxidação anódica com peróxido de hidrogênio eletrogerado (AO-H₂O₂) e oxidação anódica com peróxido de hidrogênio com radiação UVC (AO-H₂O₂/UVC). Encontrou-se como resultado 39% de mineralização e a remoção completa de cor.

Outro trabalho realizado por (RAJORIYA et al., 2018) submeteram um efluente real de uma instalação têxtil a combinação de processos, cavitação hidrodinâmica junto com reagentes usados no processo Fenton, dando como resultado uma degradação quase completa de cor, 48% na redução de TOC e 38% de DQO.

O composto azul de metileno usado na indústria têxtil também já foi estudado frente aos POAs, no trabalho de (KUMAR; SONAWANE; PANDIT, 2017). Onde uma solução aquosa de azul de metileno foi colocado sob cavitação hidrodinâmica combinada com H₂O₂ e fotocatalisação de TiO₂, conseguindo um 94,64% de remoção de cor em 60 minutos de tratamento.

Na pesquisa feita por (PALAS; ERSOZ; ATALAY, 2018), se estudou a remoção do corante têxtil, Reactive Black 5, por oxidação úmida assistida pelo catalisador perovskite LaNiO₃. Os resultados foram de 48,7% de remoção de DQO e 33% de TOC, mostrando um 65.5% de eficiência de degradação e um 89,6% de eficiência de eliminação de cor.

3.5.2.4 Industria de alimentos

No estudo realizado por (LEIFELD et al., 2018), as águas residuais de uma instalação de mandioca para a elaboração de amido foram submetidas a um tratamento por sistema foto-Fenton, onde obtiveram como resultado a remoção de 68% de turbidez e 70% de DQO. O processamento para a fabricação de óleo de palma gera águas residuais com concentrações altas de contaminantes, podendo conter 51000mg/L de DQO, 25000mg/L de DBO, 40000mg/L de sólidos totais e 6000mg/L de óleos e graxas, o qual requere que esses efluentes sejam tratados antes da descarga (MOHAMMED; RAMAN, 2017). Já existem vários estudos onde se aplicam POAs para esse tipo de águas residuais. A fotocatálise já foi aplicada para o tratamento, no trabalho de (TAN et al., 2014) aplicou-se processo fotocatalítico com TiO₂ onde o resultado foi uma degradação de cor de 70%. Outro trabalho feito por (NG; CHENG, 2016), substituíram o TiO₂ por ZnO, alcançando uma degradação 50% de DQO depois de quatro horas de irradiação UV.

O processo Fenton também já foi utilizado para o tratamento das águas residuais de óleo de palma. O trabalho feito por (SAEED et al., 2016), demonstra que o processo fenton também é um bom método para o tratamento desse efluente. O trabalho resulto em 85% de degradação de DQO a condições de pH de 3,5 em 90 minutos de tempo de reação.

As águas residuais geradas durante as operações aplicadas nas indústrias processadoras de frutas; como lavado e cozimento das frutas e lavagem dos equipamentos como tanques e barris; apresentam caraterísticas atrativas para a aplicação de um POA, como uma alta concentração de carga orgânica, cheiro desagradável e uma baixa biodegrabilidade (OZBAS et al., 2006; RODRÍGUEZ et al., 2016). Um estudo realizado por (RODRÍGUEZ et al., 2016) com um efluente real de águas residuais de uma instalação de elaboração de fruta cristalizada, localizada em Portugal, mostrou que o tratamento desse efluente por um POA, foto-fenton, com a combinação de coagulação-floculação pode alcançar bons resultados. A aplicação de foto-fenton resultou em uma degradação de 74% de DQO nas melhores condições, e a combinação dos métodos apresentou uma degradação de 80% de DQO, remoção de 99% de turbidez e 95% de sólidos suspensos totais, além de aumentar a biodegrabilidade do efluente.

Outro estudo feito por (DURÁN; MONTEAGUDO; CARNICER, 2011), onde se aplicou foto-fenton como alternativa de pré-tratamento para as águas residuais de uma indústria de suco de maçã. O trabalho consistiu na aplicação do processo foto-fenton em um efluente sintético, se observou uma mineralização de 91% dos compostos orgânicos depois de 40 minutos de tratamento.

3.5.2.5 Outras aplicações

Na indústria de couro os POAs também foram aplicados. No trabalho feito por (SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018) tratou-se águas residuais de uma instalação de couro por processo fenton e ozonização. Observou-se um resultado onde a ozonização teve uma maior taxa de degradação de DQO de 60 a 70%, em comparação com o fenton, que obteve uma degradação de 50 a 60% de DQO.

No trabalho realizo por (GANIYU et al., 2018), se estudou o tratamento por processos de oxidação avançado eletroquímicos para a eliminação de surfactante e matéria orgânica das aguas residuais reais de uma lavagem de carro. Se colocou a prova a eletroxidação, a eletroxidação com peroxido de hidrogênio e o electro-fenton, onde se viu que o electro-fenton foi o melhor processo para o tratamento desse efluente. O electro-fenton mostra uma eliminação de surfactante de 96% e 96% do material orgânico na amostra.

Outro efluente com características atrativas para a aplicação dos POAs são as águas lixiviadas de aterros sanitários, também conhecidos como chorume. Um estudo feito por (KLAUCK et al., 2017), apresenta o tratamento de uma amostra real de chorume pelo método hibrido de fotoeletrooxidação combinado com a adição de carvão ativo, onde se conseguiu uma degradação de 67,2% de DQO. Outro estudo onde é visto o tratamento desse efluente por alguns POAs é visado no trabalho de (BAIJU et al., 2018), onde aplicou-se o processo electro-fenton como pré-tratamento para o tratamento biológico do efluente. O processo electro-fenton deu como resultado 82% de eliminação de DQO e depois do tratamento biológico mostrou uma eliminação de 97% de DQO.

Existem outros estudos onde se aplicam individualmente os POAs para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, como é dito no trabalho de (SRUTHI et al., 2018), que estudou a aplicação de dois POAs no efluente, processo fenton e electro-fenton. Dando como resultado a maior eliminação

34

de DQO no processo fenton com 88,6%, sendo uma diferença baixa do electro-fenton, que removeu 87,5%. Além de reduzir o DQO do efluente, também se viu um aumento na biodegrabilidade do efluente.

Os efluentes residuais da indústria de hidrometalurgia também já foram tratados com POAs. Um estudo feito por (CIFUENTES et al., 2013), estudou a aplicação de três POAs sobre uma amostra sintética que continha isopropilxantato de sódio, composto utilizado no processo flotação dos minerais do cobre. Os resultados de remoção do composto foram: por eletrólise 76%, por fotólise 95% e finalmente 99% por fotoeletrooxidação.

3.6 Ozonização

A necessidade de preservar o meio ambiente fez com que o homem desenvolvesse tecnologias sustentáveis (ANDRE, 2014). A capacidade do ozônio como desinfetante em águas contaminadas foi descoberta em 1886 por de Meritens (BRINK; LANGLAIS; RECKHOW, 1991).

O ozônio foi anunciado pela primeira vez em 1839, como uma substância nova descoberta, na conferência chamada "Naturforschende Gesellschaft Basel". (MÜLLER, 2009).

O ozônio é uma molécula alotrópica do oxigênio com um alto poder oxidativo (EOP= 2,08v), em temperatura ambiente se encontra em estado gasoso e é muito instável, é incolor e é detectável pelo olfato a partir de concentrações de 0,02 e 0,05 ppm. Quando se encontra em excesso (mais de 30%), se torna um gás explosivo (BELTRÁN, 2004; BLACK & VEATCH, 2010).

A assistência de radiação no ozônio conduz a sua fotodescomposição, absorvendo luz na região de infravermelho, luz visível e ultravioleta (UV), conseguindo absorver até 253,7 nm de comprimento de onda, com coeficiente na fase gasosa ε = 2950L/mol.cm (BLACK & VEATCH, 2010; OPPENLÄNDER, 2003). Na tabela 6 são apresentadas as principais propriedades do ozônio.

35

Propriedades	Valores		
Massa molar	48 g/mol		
Densidade específica do gás (ar 1,0)	1,66		
Temperatura de ebulição	-111,9°C		
Calor latente	297 kJ/kg		
Calor específico	0,767 kJ/kg°C		
Solubilidade em água, vol/vol a 0°C	0,64		

Tabela 6. Propriedades do ozônio (BLACK & VEATCH, 2010)

O ozônio naturalmente se forma em zonas superiores da atmosfera, onde se encontra para proteger o planeta Terra dos raios UV-B e UV-C. A geração dele é dada pela mistura de oxigênio bimolecular e oxigênio atômico que se encontram nessa zona. O ozônio na água, passa por algumas reações onde conduz na geração de várias espécies oxidativas, incluído o °OH (BELTRÁN, 2004; IKEHATA; LI, 2018).

A eficiência da ozonização é ocasionada pelas espécies oxidativas produzidas; incluindo o radical hidroxila, que é uma das espécies mais oxidativas por possuir um elevado potencial eletroquímico de oxidação, como já se explicou na tabela 4. Existem vários métodos para melhorar a geração de radicais hidroxila na ozonização, como a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), irradiação de luz UV e a adição de catalisadores metálicos (IKEHATA; LI, 2018). Os radicais livres formados na ozonização, contém um ou mais elétrons sem emparelhar, o que é base da sua reatividade não seletiva, já que reagem com qualquer elétron que esteja disponível (CALDERÓN et al., 2000).

3.6.1 Molécula de Ozônio

O ozônio é constituído por três moléculas de oxigênio, tornando-o um alótropo desse (AUDRAN; MARQUE; SANTELLI, 2018). A reatividade do ozônio é causada pela configuração eletrônica da molécula. O oxigênio possui a seguinte configuração eletrônica: $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^2$, $2p_y^1$, $2p_z^1$, onde tem dois elétrons desemparelhados no orbital 2p Como resultado, o ozônio apresenta uma molécula hibrida formada por quatro possíveis estruturas como é visto na figura 11. A distância entre os enlaces de oxigênio na molécula de ozônio é de 1,278 Å. Sendo maior que a de um duplo enlace de oxigênio (1,21 Å) e menor que a de um enlace oxigênio-hidrogênio na

molécula de peroxido de hidrogênio. A probabilidade que os enlaces nas moléculas de oxigênio no ozônio sejam duplos é de 50% (BELTRÁN, 2004). Na figura 10 é apresentada a estrutura de ressonância no ozônio.



Figura 10. Estrutura molecular do ozônio (BELTRÁN, 2004)

3.6.2 Reatividade do Ozônio em meio aquoso

Quando o ozônio está dissolvido na água, ele começa a reagir como agente oxidante causado pelo seu alto potencial redox (E°= 2,08V) (IKEHATA; LI, 2018), mas existem condições, como pH e temperatura, que variam a reatividade do ozônio no meio aquoso.

3.6.2.1 Efeito do pH

Existem duas vias principais de oxidação pelas quais o ozônio em meio aquoso reage com os compostos, por oxidação direta e por oxidação via radical (LÒPEZ, 2011). Como é visto na figura 11.



Figura 11. Vias principais de reação do ozônio. (BABLON et al., 1991)

Essas duas vias de oxidação dependem das condições de pH do meio que a ozonização vai ser realizada. A condições de pH ácido-neutro, a via de reação que predomina é a de via direta, onde o ozônio reage como ozônio molecular com as moléculas orgânicas que contenham restos nucleofilos

como enlaces duplos, triplos, hidroxilos(-OH), alquil(-CH₃), metoxilos(-OCH₃) e outros grupos funcionais que contenham nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. Essa caraterística da molécula de ozônio de reagir só com moléculas orgânicas com essas estruturas faz com que a via direta, ou também chamada ozonólise, se torne um método seletivo de oxidação (IKEHATA; GAMAL, 2004).

Em meio básico a oxidação via radical é a encarregada da oxidação dos compostos, já que a partir da reação do íon hidroperoxilo (H0⁻₂) com uma molécula de ozônio gera-se um radical hidroperoxilo (H0⁺₂), que se decompõe em outro radical livre, e assim sucessivamente gerando uma reação em cadeia de radicais (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; IKEHATA; LI, 2018; TOMIYASU; FUKUTOMI; GORDON, 1985), como é visto nas seguintes equações 13-20.

A iniciação da reação do ozônio em água pura é vista na equação 10.

$$0_3 + 0H^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + 0_2^{\bullet-} \qquad k_{i1} = 70 \text{ M/s}$$
 (10)

Reações de iniciação de decomposição do ozônio em meio alcalino:

$$0_3 + 0H^- \rightarrow H0_2^- + 0_2$$
 $k_{i2} = 40 \text{ M/s}$ (11)

$$O_3 + HO_2^- \to HO_2^{\bullet} + O_3^{\bullet-}$$
 $k_{i3} = 2.2 \times 10^6 \text{ M/s}$ (12)

A reação entre a molécula de ozônio e o íon hidroxilo (OH⁻) em meio alcalino é mais lenta no meio que a via direta. A partir dessa reação em meio alcalino, se formam as espécies de radicais mostrados na figura 12 (GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987).



Figura 12. Esquema de radicais formados na ozonização em meio alcalino (GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987)

$$\mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{O}_{2}^{\bullet-} + \mathrm{H}^{+} \tag{13}$$

$$0_2^{\bullet-} + \mathrm{H}^+ \to \mathrm{H}\mathrm{O}_2^{\bullet} \tag{14}$$

$$0_3 + 0_2^{\bullet-} \to 0_3^{\bullet-} + 0_2 \tag{15}$$

$$O_3^{\bullet-} + H^+ \to HO_3^{\bullet} \tag{16}$$

$$HO_3^{\bullet} \to O_3^{\bullet-} + H^+$$
 (17)

$$\mathrm{HO}_{3}^{\bullet} \to \mathrm{OH}^{\bullet} + \mathrm{O}_{2} \tag{18}$$

$$O_3 + OH^{\bullet} \to HO_4^{\bullet} \tag{19}$$

$$\mathrm{HO}_{4}^{\bullet} \to \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} + \mathrm{O}_{2} \tag{20}$$

O mecanismo de reações mostrado nas equações anteriores é visto que na ozonização via radical, além do radical hidroxilo (OH[•]), se formam outros radicais que também são responsáveis do efeito oxidativo do processo, como os radicais de oxigênio reativo, os radicais superóxido $(0_2^{\bullet-})$, radicais hidroperoxil $(H0_2^{\bullet})$, radicais oxigênio tripleto $(0_3^{\bullet-})$, radicais de trioxido de hidrogênio $(H0_3^{\bullet})$, radicais tetróxido de hidrogênio $(H0_4^{\bullet})$, radicais orgânicos (HR^{\bullet}) , e além dos radicais peroxila orgânicos (ROO^{\bullet}) .

Os radicais orgânicos (HR[•]), se formam a partir das moléculas orgânicas que reagem com o radical hidroxila (OH[•]) equação 23. E esses radicais orgânicos reagem com o oxigênio dissolvido formando o radical peroxila, orgânicos (ROO[•]), que se decompõem em $0_2^{\bullet-}$ e H 0_2^{\bullet} , equações 21-24, e assim se incorporando nas reações em cadeia.

$$H_2R + OH^{\bullet} \rightarrow HR^{\bullet} + H_2O$$
(21)

$$HR^{\bullet} + O_2 \to HRO_2^{\bullet}$$
(22)

$$HRO_2^{\bullet} \to R + HO_2^{\bullet} \tag{23}$$

$$HRO_2^{\bullet} \to RO + OH^{\bullet} \tag{24}$$

A terminação da reação em cadeia ocorre quando dois radicais reagem entre si, um excesso de peroxido de hidrogênio (H₂O₂), pode sequestrar os radicais hidroxila pela formação do radical hidroperoxila, que é menos reativo, como é visto nas equações 25- 27 (IKEHATA; LI, 2018). Existem também outras substâncias que afetam negativamente as reações via radical, entre essas se encontram o carbonato e bicarbonato, também conhecidas como inibidores/eliminadoras de radicais hidroxila, já q esses íons reagem com os radicais hidroxila, aumentando o tempo de vida do ozônio em solução aquosa e diminuindo a cinética do mecanismo de decomposição em cadeia do ozônio, equações 28 e 29.

$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \to H_2O + HO_2^{\bullet}$$
 (25)

 $HO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \to H_2O + O_2$ (26)

$$0\mathrm{H}^{\bullet} + 0\mathrm{H}^{\bullet} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \tag{27}$$

$$OH^{\bullet} + CO_3^{2-} \to OH^- + CO_3^{\bullet-}$$
 (28)

$$OH^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3^{\bullet}$$
⁽²⁹⁾

3.6.2.2 Efeito da temperatura

Outro parâmetro que influi no processo de degradação da ozonização é a temperatura. De acordo com (COCA; PEÑA; GONZÁLEZ, 2005; JUNG et al., 2017), a temperatura tem um efeito sobre a química, a solubilidade e estabilidade do ozônio em meio aquoso, já que enquanto a temperatura

aumenta as constantes de velocidade da decomposição do ozônio também aumentam, ou seja a velocidade de reação será mais rápida. Isso quer dizer que a solubilidade do ozônio diminui enquanto a taxa de degradação sobe junto com a temperatura. Melhorando os resultados na degradação de cor e DQO.

No meio aquoso a solubilidade do ozônio segue a lei de Henry (GOMELLA; GUERREE, 1977), equação 30. Ou seja, o ozônio se dissolve no líquido enquanto a pressão parcial do gás aumenta, a uma temperatura constante e em equilíbrio. O aumento de pressão força as partículas do ozônio a se dissolver no meio aquoso, porém, quando a temperatura aumenta, as partículas de gás têm maior energia cinética, o qual baixa a solubilidade do ozônio da fase líquida (BATTINO; TOMINAGA; RETTICH, 1983). Na figura 13 se observa a dependência da constante de Henry com a temperatura e o pH do meio.

$$[0_3] = K p_{0_3} \tag{30}$$

Onde $[0_3]$ é a concentração de ozônio no meio aquoso, K é a constante de Henry para o ozônio a uma temperatura constante e p_{0_3} é a pressão parcial.



Figura 13. Solubilidade do ozônio em meio aquoso com relação a temperatura em diferentes pH (SANTANA, 2010)

3.6.2.3 Dosagem de ozônio

A dosagem de ozônio tem importância no processo. O que ocorre quando a dosagem de ozônio é maior, é que as constantes de velocidade de reação aumentam, obtendo maior redução da cor, DQO e carbono orgânico dissolvido da solução, o qual da como resultado um aumento na degradação. Porém, quando o ozônio na solução começa a chegar perto do seu ponto de saturação na solução ocasiona uma redução na velocidade de reação. (BYUN et al., 2011; SEVIMLI; SARIKAYA, 2002)

3.6.3 Ozônio/Peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂)

O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante, por catálise ele pode ser decomposto em radical hidroxila. O tratamento de ozônio com peróxido de hidrogênio ou também conhecido como processo peroxona, já é um processo estabelecido para o tratamento de águas potáveis e tratamento de águas residuais (MATTOS et al., 2003).

No processo, o peróxido de hidrogênio a baixas concentrações, de 10⁻⁵ até 10⁻⁴ M, se decompõe no íon hidroperoxido (HO₂⁻) como é visto na equação 31, que reage com o ozônio como já foi visto na equação 12.Por ser uma reação com uma alta constante de velocidade, a reação ocorre muito rápido, acelerando a decomposição do ozônio nos radicais livres que se formam na reação em cadeia já mencionados no **item 3.6.2.1**. A melhor relação estequiométrica para esse processo é de 2 mol de ozônio por 1 de peróxido de hidrogênio, visto na equação 32 (IKEHATA; LI, 2018; MERÉNYI et al., 2010; MIKLOS et al., 2018)

$$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+ \tag{31}$$

$$H_2O_2 + 2O_3 \to 2OH^{\bullet} + 3O_2$$
(32)

3.6.4 Aplicações

A ozonização é reconhecida por ser um excelente método oxidativo, usado de diferentes formas industrialmente, como tratamento de águas municipais e industriais, no tratamento para água potável, no tratamento dos efluentes residuais das indústrias farmacêuticas, na indústria de alimentos e bebidas, controle da contaminação do ambiente e como também nas aplicações médicas e dentais (LOEB, 2011; LOEB et al., 2012).

3.6.4.1 Industria de petróleo

A pesquisa de (CHEN et al., 2019) estudou a aplicação de ozonização catalítica para uma amostra real de uma instalação de tratamentos de aguas residuais de petróleo da China. Se preparou um biochar a partir da lama de rejeito da indústria do petróleo para ser usado como catalisador do processo. Após o tratamento removeu-se de 53,5% de TOC.

As águas residuais de uma refinaria de petróleo também foram submetidas a ozonização na pesquisa de (HUANG et al., 2019), onde as águas residuais tratada vinham de uma refinaria de petróleo da China. Aplicou-se ozonização catalítica para o tratamento, usando ferro-níquel como catalisador, removendo de carbono orgânico dissolvido de 40% até 61% e eliminação de DQO de 73% até 96%.

O trabalho de (CHEN et al., 2017) também submeteu à ozonização catalítica uma amostra proveniente do sistema de tratamento de águas residuais de uma refinaria de petróleo na China, após um tratamento biológico e físico-químico. Preparou-se um catalisador de Al₂O₃ carregado dos metais Mn-Fe-Mg-Ce para o tratamento. Os resultados que mostrou o tratamento foram positivos, eliminando 54% de produtos químicos polares e 60% dos ácidos naftênicos e ésteres de ácido naftênico.

O tolueno também foi submetido a ozonização catalítica no estudo de (REZAEI et al., 2016), onde foi usado para a descontaminação das correntes de ar residual. Na pesquisa usou-se MgO e carvão ativo como catalisadores mostrando uma decomposição do tolueno de 90%.

O fenol que é um contaminante comum nas indústrias de petróleo, também já foi estudado baixo ozonização catalisada por nanocristais de MgO, como no trabalho de (MOUSSAVI; KHAVANIN; ALIZADEH, 2010). O estudo consistiu em tratar um efluente salino que continha fenol por ozonização catalítica e um pós-tratamento biológico. O resultado apresentou que o tratamento por ozonização catalítica mostrou uma degradação de 96% de fenol e uma remoção de DQO de 70% a 80 minutos de reação nas melhores condições.

43

3.6.4.2 Industria farmacêutica

Um estudo realizado por (AZUMA et al., 2019), pesquisou a degradação de 37 compostos farmacêuticos identificados em efluentes residuais hospitalares, e entre eles se encontravam antirretrovirais, antibacterianos, psicofármacos, anti-hipertensivos, anticancerígenos, analgésicos, broncodilatadores,. O estudo aplicou microborbulhamento de ozônio e também em combinação de peroxido de hidrogênio e irradiação UV para comparação. Os resultados que mostram esse estudo foi que o microboubulhamento de ozônio conseguiu uma degradação maior de 90%, a combinação do microborbulhamento com irradiação UV conseguiu um aumento da degradação a 93,8%, 98,8%. Além disso, também foi verificado que a combinação dos métodos aumentou a constante de velocidade de reação, demostrando que o microboubulhamento de ozônio combinado com UV e H₂O₂ podem diminuir a concentração de contaminantes nos efluentes residuais da indústria farmacêutica.

Na pesquisa de (LU et al., 2019), aplicou-se um POA híbrido onde se combinou a ozonização catalítica e a fotocatálise usando como catalisador MgMnO₃, que agiu como catalisador bifuncional, ou seja foi catalisador de ambos processos. O trabalho mostrou a degradação dos seguintes compostos farmacêuticos: sulfametoxazol, tetraciclina, ciprofloxacina e trimetoprima; conseguindo uma remoção de TOC 94,7%, 88,4%, 97,8% e 76,3% de cada composto, respetivamente.

O trabalho de pesquisa de (LI et al., 2019), estudou a degradação do processamento E-peroxona, combinação da ozonização com eletrólise, sobre 30 compostos farmacêuticos com diferentes estruturas químicas que incluíam antibióticos, antidepressivos, betabloqueadores, analépticos, anticonvulsivantes e anti-inflamatórios. O resultado do estudo mostrou que a combinação desses dois processos foi eficaz para a remoção dos fármacos, já que foi possível conseguir a degradação de 90% em todos os fármacos depois de 15 minutos de tratamento.

44

Outro trabalho onde se combina um POA com a ozonização para melhorar a eficiência do tratamento é a pesquisa realizada por (MÁRQUEZ et al., 2014). Onde prepararam soluções com quatro compostos farmacêuticos (atenolol, hidroclorotiazida, ofloxacina e trimetoprim) para sua degradação. Aplicou-se diferentes processos oxidativos, como ozonização clássica, ozonização fotocatalítica, ozonização catalítica e oxidação fotocatalítica onde se usou TiO₂ como catalisador em todos os processos catalíticos e luz solar para a assistência de luz. Mostrando que o processo com melhor resultado foi a ozonização fotocatalítica com uma mineralização dos compostos de ~85% e uma eliminação da toxicidade de ~90%.

As águas residuais de uma instalação de uma instalação farmacêutica também já foram estudadas. Na pesquisa de (IMRAN et al., 2016) aplicouse ozonização para tratamento de um efluente industrial residual de uma instalação farmacêutica no Paquistão, onde se obteve os seguintes resultados: 93,4% na remoção de cor e 13,5% na eliminação de DQO em uma hora de ozonização.

3.6.4.3 Industria têxtil

No trabalho de (TEZCANL; NADEEM; DIZGE, 2016), se estudou a degradação das águas residuais de lavagem/braqueamentos de tingimento dos tecidos de algodão, aplicando os processos de O_3 , UV/ O_3 , O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$. Foi removido 55% de DQO (taxa maior de remoção) com o processo de $O_3/H_2O_2/UV$ e a remoção de cor foi semelhante em todos os processos >95%.

A degradação do ácido vermelho 18 (AR18) foi estudado no trabalho de (QUAN et al., 2017), onde se aplicou ozonização com Ca(OH)₂ em um reator de microborbulhas. O trabalho revelou que nas melhores condições de tratamento, ou seja ao aumentar a concentração de entrada do ozônio e a concentração de Ca(OH)₂ superando os 3g/L, o processamento deu como resultado uma eliminação de cor e TOC de AR18 de quase 100% depois de 6 e 25 minutos de reação respetivamente.

Outro estudo onde se avaliou a degradação de corantes em águas residuais foi no trabalho de (WIJANNARONG et al., 2013). Eles submeteram a degradação duas soluções, um efluente residual de uma instalação de tingimento de têxtil localizada na Austrália e a outra uma solução preparada de "nova cron super black G" e "Tesail red ww 2BS" a concentrações semelhantes a da água residual. Os resultados na amostra real mostraram que depois de seis horas de ozonização se degradou de 90% de cor.

No estudo de (GHUGE; SAROHA, 2018), também se avaliou um efluente de uma indústria de tinturaria têxtil com a comparação de uma amostra sintética. O estudo se baseou na degradação por ozonização catalítica, usando como catalisador Ru-Cu/SBA-15, de uma amostra que continha o corante "reactive orange 4 (RO4)" e um efluente real residual de uma instalação têxtil que continha uma alta concentração de bicarbonato. A degradação da amostra sintética nas suas melhores condições mostrou um resultado de eliminação de 100% de cor depois de 21 minutos do processo e uma eliminação de 70,4% de DQO, depois de 60 minutos. Com a amostra foi possível observar que a eficiência da degradação pode melhorar com a eliminação de íons de bicarbonato da amostra antes do seu tratamento, conseguindo uma remoção de 90% de DQO em quatro horas de ozonização.

3.6.4.4 Industria de alimentos

As águas residuais da indústria de fermentação de melaço já foram avaliadas frente a ozonização. No trabalho de (COCA; PEÑA; GONZÁLEZ, 2005), foram submetidas a ozonização águas residuais de uma instalação de fabricação de melaço de beterraba após um tratamento anaeróbio-aeróbico. O estudo revelou que a via de reação que predominou no tratamento foi a via direta. Os resultados do estudo foram 90% de redução de cor, 37% de carbono orgânico dissolvido e a remoção de TOC não passou de 15%.

Também já foi aplicado um POA híbrido para o tratamento de águas residuais de uma padaria que continha melaço a altas concentrações. No trabalho de (MISCHOPOULOU et al., 2016), aplicou-se ozonização junto com o ultrassom para o tratamento desse efluente. Após cinco horas de tratamento se conseguiu uma remoção de 3% de DQO, também se observou

que uma significativa perda de cor depois de 20 minutos do começo do processo.

Outro trabalho feito por (BALCIOGLU; GÖNDER, 2018), onde também tratou-se águas residuais de uma padaria que já foram tratadas biologicamente. O fim dessas águas era ser reutilizadas para irrigação. O trabalho aplicou um POA híbrido onde os métodos combinados eram a ozonização e posteriormente as membranas. O tratamento por ozonização teve com resultados de eliminação de 98% de cor e 56% de DQO. O processo de membranas se aplicou para que as águas tratadas consigam a cumprir as qualidades para ser uma água de irrigação.

Os autores (GUZMÁN et al., 2016) estudaram a degradação de um efluente sintético residual de uma instalação de cítricos por processos oxidativos que tem como base o uso de ozônio como, ozonização clássica, ozonização assistida por luz UV, ozonização usando peroxido de hidrogênio e a combinação de ozônio, luz UV e peroxido de hidrogênio. A maior taxa de degradação se conseguiu com a ozonização assistida por luz UV e peroxido de hidrogênio durante 150 minutos de tratamento, mostrando um resultado de 15,7% de eliminação de DQO e 10,9% de carbono orgânico dissolvido.

Um estudo onde se usou a ozonização na indústria de alimentos foi no trabalho de (CHOI et al., 2012). Neste estudo utilizaram a ozonização para a inativação de patógenos no suco de maçã, como a Escherichia coli O157: H7, Salmonella typhimurium e Listeria monocytogenes. Demonstrando que com ozônio é possível alcançar uma boa eficiência para inativar esses patógenos, mas depende da quantidade de sólidos que está presente na amostra.

3.6.4.5 Outras aplicações

A ozonização também já foi aplicada para efluentes de instalações de tratamento de águas residuais municipais. No estudo realizado por (PUSPITA; RODDICK; PORTER, 2015), tratou-se um efluente secundário de uma instalação de tratamento de águas residuais localizada na Austrália. O trabalho analisou o POA de O₃/UV/H₂O₂ para esse efluente, obtendo um resultado de 73% remoção de carbono orgânico dissolvido.

47

A remoção do catecol também já foi submetido a um processo híbrido no trabalho de (AHMAD; MOUSSAVI; YAGHMAEIAN, 2015), onde foi avaliado preparando uma amostra que continha o composto e submetendo o processo de ozonização catalítica usando MgO e carvão ativado como catalisadores e um processo biológico. Após o tratamento degradou-se 91% de catecol.

Para a remoção de pesticidas, a ozonização já foi usada. No trabalho de (QUIÑONES et al., 2015) é apresentado o tratamento para uma solução que contém quatro compostos recalcitrantes comuns nos pesticidas, como Diuron, o-phenylphenol, MCPA e terbuthylazine, por meio de ozonização fotocatalítica usando catalisadores de TiO₂ e boro, removendo completamente os pesticidas em um tempo menor de 90 minutos e com uma mineralização de 75% depois de 120 minutos de tratamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi recebido uma amostra real de licor Bayer, fornecida por uma indústria brasileira de refinação de aluminato. A amostra fornecida foi de licor gasto do processo, que é o licor após precipitação de hidróxido de alumínio.

Após a recepção da solução de trabalho, realizaram-se as caracterizações do licor e montou-se o reator para a realização dos ensaios de ozonização, o qual será descrito no item 4.2. Posteriormente, foram realizados ensaios preliminares para a definição dos parâmetros que foram utilizados para os ensaios de ozonização e ozonização com peróxido de hidrogênio. Definidos os parâmetros, os ensaios de ozonização foram realizados, onde foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo determinados. Os parâmetros de temperatura definidos foram controlados durante todo o processo em cada ensaio. Todos os detalhes experimentais serão descritos a seguir. As alíquotas foram retiradas a cada hora durante os ensaios de ozonização e levadas para as análises que serão descritas no item 4.5.

Conhecendo os resultados de ozonização, os ensaios com peróxido de hidrogênio foram realizados nas melhores condições da ozonização, mantendo as temperaturas usadas durante os ensaios anteriores, retirando as alíquotas no mesmo intervalo de tempo. Da mesma forma que as alíquotas da ozonização, as alíquotas dos ensaios de O₃/H₂O₂ seguiram para as mesmas análises. As etapas são descritas no fluxograma da Figura 14.



Figura 14. Fluxograma das etapas do trabalho experimental.

4.1 Caracterização da solução de trabalho

O licor Bayer é extremamente perigoso, não inflamável, pode reagir quimicamente de forma violenta e é altamente corrosivo. Para sua caracterização, retirou-se uma alíquota, mediu-se o pH e submeteu-se às análises que serão descritas no item 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.4.

4.2 Ensaios preliminares

Os ensaios preliminares foram realizados para escolher a forma de alimentação do gás Ozônio no processo, se por um tubo Venturi ou borbulhamento por uma pedra difusora. Além disso, foram definidos parâmetros como volume da solução, temperatura, vazão de gás, potência do gerador de ozônio, concentração de H₂O₂ para os ensaios de ozonização com peroxido de hidrogênio e tempo de ensaio. Os parâmetros utilizados durante os ensaios preliminares são vistos na tabela 7.

Parâmetro	Dados utilizados
Injetor	Tubo Venturi e pedra difusora
Volume de licor	300, 500, 1000 (mL)
Tempo de ensaio	1, 3, 5, 8 (h)
Temperatura	25, 40, 80 (°C)
Vazão de Gás	0,5; 1; 1,5; 2 (L/min)
Potência do gerador	1, 2, 3, 4 e 5
Concentração de H ₂ O ₂	0,05; 0,1; 0,5; 1; 3 e 5 (mol/L)

Tabela 7. Parâmetros observados durante os ensaios preliminares

4.3 Equipamento experimental

Os experimentos de ozonização foram realizados dentro de uma capela de exaustão de gases, em um reator em batelada, conforme figura 15. O reator contava com um frasco de 5 bocas, uma chapa com agitação magnética, um termômetro para o controle da temperatura, um condensador tipo bolas, uma barra magnética para homogeneização o gás na solução, uma pedra difusora para a injeção do gás na solução e uma mangueira de silicone para o transporte do gás. O condensador foi alimentado a partir de um banho ultratermostático, da marca Novatecnica.



Figura 15. Reator de ozonização: (1) Chapa de aquecimento com agitação magnética, (2) Balão de 5 bocas, (3) Termômetro, (4) condensador tipo bola, (5) Pedra difusora, (6) Mangueira de silicone, (7) Barra magnética

Para a geração de ozônio foi utilizado um gerador de ozônio de bancada OzônioBras modelo GOB (figura16.c), que foi alimentado a partir de um cilindro de oxigênio Medipure 99,5%, e a vazão de gás medida por um fluxômetro (figura 16.b).Para a lavagem de ozônio residual, uma solução de iodeto de potássio (KI) de 2% foi adicionada ao lavador de gases (figura 16.a).



Figura 16. Sistema de ozonização. (a) frasco lavador de gases, (b) fluxômetro e (c) gerador de ozônio

4.4 Ensaios de Ozonização

Os ensaios foram realizados no sistema de ozonização de bancada, que foi descrito no item **4.3**, exibido na figura 16. Foi utilizado 500 mL de amostra para cada ensaio realizado durante 5 horas, a diferentes valores de temperatura, a uma vazão de 1L/min a diferentes concentrações de ozônio. Os parâmetros utilizados foram definidos de acordo com os resultados dos ensaios preliminares que mostraram maior degradação dos compostos orgânicos do licor Bayer.

Enquanto os ensaios eram realizados, foram coletadas alíquotas de 5 mL, para as análises de degradação de material orgânico no licor. As alíquotas eram coletadas periodicamente do sistema desde o início do ensaio, conforme tabela 8.

Tabela 8. Periodicidade de retirada de amostra para análises químicas.

Tempo total de	Intervalos de coleta de	Volume retirado por	Volume retirado
ensaio	amostra	alíquota	total
5 horas	1 hora	5 mL	30 mL

4.4.1 Dosagem de ozônio no ensaio

Como visto no item **3.6.2.3**, o aumento da dosagem de ozônio traz melhores resultados na taxa de oxidação e na eficiência da mineralização dos compostos orgânicos, mas um excesso de ozônio não apresenta nenhum efeito, e só aumenta o custo do processo. Para a definição das dosagens de ozônio a serem utilizadas, realizaram-se ensaios preliminares observando as maiores porcentagens de degradação alcançadas. As concentrações utilizadas estão descritas na tabela 9. As concentrações de ozônio estão indicadas pelo manual de usuário do gerador de ozônio, que variam em função da vazão de oxigênio e as potências dadas pelo gerador. As potencias no gerador estavam identificadas de 1 a 5P. Sendo a unidade de potência do gerador.

Vazão de O ₂ (L/min)	Potência (P)	[O ₃] (mg/L)
1	5	21,9
1	4	17,5
1	3	9,8

Tabela 9. Concentrações de ozônio estabelecidas para os ensaios

4.4.2 Variação de temperatura no ensaio

A temperatura pode ter um papel importante, já que o aumento de temperatura pode melhorar a eficiência de degradação uma vez que a cinética da reação aumenta, mas a solubilidade do gás diminui, como já foi revisado no item **3.6.2.2**. As temperaturas de ensaio foram definidas pelos ensaios preliminares realizados, sendo escolhidas as temperaturas de 40°C e 80°C. Sendo 80°C a temperatura real do processo Bayer.

4.4.3 Identificação dos ensaios de ozonização

Os ensaios de ozonização foram identificados de acordo com a concentração de ozônio e temperatura utilizada no processo. Tal identificação é apresentada na tabela 10.

Código	Temperatura (°C)	Concentração de O ₃ (mg/L)
O-40-9,8	40	9,8
O-40-17,5 40		17,5
O-40-21,9	40	21,9
O-80-9,8	O-80-9,8 80 9,8	
O-80-17,5	80	17,5
O-80-21,9	80	21,9

Tabela 10. Identificação dos ensaios de ozonização

4.5 Ensaios de Ozônio com Peroxido de hidrogênio

O sistema utilizado nos ensaios de ozonização também foi usado para os ensaios de O₃/H₂O₂, adaptando-se uma bomba peristáltica ao sistema para a adição de 50 mL de peróxido de hidrogênio durante os primeiros 15 minutos de ensaio. O volume de licor, as variáveis de temperatura e o tempo de ensaio se mantiveram iguais; 500 mL, 40 e 80°C e 5h de duração. A

concentração de ozônio foi definida pelo resultado mais eficiente obtido na ozonização.

4.5.1 Dosagem de peróxido de hidrogênio

Conforme visto no item **3.6.3**, uma adição de peróxido de hidrogênio a baixas concentrações gera uma otimização da geração de radicais no processo de ozonização, devido à aceleração da decomposição do ozônio. As concentrações de peróxido de hidrogênio foram definidas conforme ensaios preliminares. As concentrações de peroxido de hidrogênio utilizadas para os ensaios foram 0,05; 0,1 e 0,5 mol/L.

4.5.2 Identificação dos ensaios de ozonização com peróxido de hidrogênio

Os ensaios de ozonização foram identificados de acordo com a concentração de H₂O₂ e temperatura utilizada no processo. Tal identificação é apresentada na tabela 11.

Código	Temperatura (°C)	Concentração de H ₂ O ₂ (mol/L)	
P-40-0,05	40	0,05	
P-40-0,10	40	0,10	
P-40-0,50	40	0,50	
P-80-0,05	P-80-0,05 80 0,05		
P-80-0,10	80	0,10	
P-80-0,50	80	0,50	

Tabela 11. Identificação dos ensaios de O₃/H₂O₂

4.6 Análises químicas

4.6.1 Análises de TOC

As análises de carbono orgânico total (TOC) foram realizadas em um analisador Shimadzu TOC-L. As amostras retiradas a cada hora foram previamente diluídas 100 vezes e acidificadas a pH 2. O método de quantificação de TOC do equipamento baseia-se na medição de Carbono Total (TC) e Carbono Inorgânico (IC) presentes na amostra, proporcionando o valor do TOC pela diferença de ambos parâmetros presentes na solução, como é visto na equação 33.

$$TOC = TC - IC \tag{33}$$

A porcentagem de degradação de COT foi calculado pela equação 34, já usada em alguns trabalhos (BALCIOGLU; GÖNDER, 2018; CAN; GENGEC; KOBYA, 2019). Onde C_0 é a concentração inicial de TOC no licor Bayer e C_f é a concentração final de TOC no licor Bayer após o processo.

$$D\% = \left(\frac{c_0 - c_f}{c_f}\right). 100 \tag{34}$$

4.6.2 Análises de carbonatos (carbono inorgânico)

As análises de carbonatos foram realizadas com o analisador Shimadzu TOC-L. Foram selecionadas as alíquotas de ensaio no tempo Oh e 5h. As alíquotas foram diluídas 100 vezes e então analisadas.

O cálculo do aumento do IC foi feito pela equação 35. Onde IC_f foi o IC formado após o tratamento e o IC_0 foi a concentração inicial de IC do licor Bayer.

$$\% IC = \left(\frac{IC_f}{IC_0} x 100\right) - 100 \tag{35}$$

Para o cálculo do Carbonato formado a partir do TOC degradado foi utilizada a equação 36. Onde o $[TOC]_f$ era o total de massa do TOC removido após o processamento, $[IC_F]$ foi o total de IC formado após o tratamento.

$$[IC]_{\text{TOC}} = \frac{[IC_f] \times 100}{[\text{TOC}]_f}$$
(36)

4.6.3 Cálculo de formação de CO₂

Para os cálculos de CO₂, teve-se que quantificar o carbono total (TC), para isso foi necessário usar os dados quantificados no item 4.5.1 e 4.5.2, onde o TC foi calculado a partir da somatória do TOC e IC, como é visto na equação 37.

$$TC = TOC + IC \tag{37}$$

O CO₂ liberado a partir da degradação dos compostos orgânicos, foi quantificado a partir de outro balanço de massa, pela diferença de TC inicial e final. Onde o resultado da diferença representa o carbono liberado em forma de gás como CO₂.

$$CO_{2(g)} = TC_i - TC_f \tag{38}$$

A quantificação do CO_2 formado a partir do TOC removido foi calculada pela seguinte formula 39. Onde o $[TOC]_f$ era o total de massa do TOC removido após o processamento, $[CO_2]$ foi o total de carbono liberado em forma de gas do licor, calculado na fórmula 37.

$$[CO_2]_{TOC} = \frac{[CO_2] \times 100}{[TOC]_f}$$
(39)

4.6.4 Quantificação de oxalato

Para a quantificação de oxalato foram utilizadas as amostras iniciais e finais de cada ensaio e diluídas a 500 vezes para serem colocadas no cromatógrafo iônico Metrohm 850 Professional IC AnCat-MCS, utilizando a coluna Metrosep A Supp 5 - 150/4.0, tempo corrida de 25 minutos e com um fluxo 0,7 mL/min.

Para a quantificação de quanto oxalato foi degradado do total de TOC removido, utilizou-se a fórmula 38. Onde o $[TOC]_f$ era o total de massa do TOC removido após o processamento, $[C_2O_4]$ foi o total de oxalato removido após.

$$[C_2 O_4]_{\text{TOC}} = \frac{[C_2 O_4] \times 100}{[\text{TOC}]_{\text{f}}}$$
(40)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caraterização do licor Bayer

Os resultados da caraterização da amostra do licor Bayer são mostrados na tabela 12.

Parâmetro	Valor
рН	14,3
TOC	21763,5 mg/L
Carbono Inorgânico	7349,2 mg/L
Oxalato	1350,4 mg/L

Tabela 12. Caraterização da solução de trabalho

5.2 Degradação da matéria orgânica

A acidificação previa ao analises foi realizada, porque de acordo com o manual de usuário do equipamento, o analisador tem um rango de pH de 2 a 3 onde é mais preciso na leitura das amostras, além que nessas condições não acelera com o tempo de vida do equipamento a diferencia se a solução se encontrasse em um pH básico.

A diminuição de TOC na solução significa que está ocorrendo uma mineralização dos compostos orgânicos, que é basicamente quando os radicais formados durante os processos de oxidação avançados estão reagindo sobre os compostos orgânicos da solução quebrando as ligações de carbono. A ideia de mineralização completa consiste em quebrar as ligações de carbono até se converter em CO₂ ou CO₃ (OPPENLÄNDER, 2003). A tabela 13 mostra os resultados dos ensaios de ozonização a 40 e 80°C. Os ensaios demonstram que existe uma remoção de TOC no licor Bayer de até 7,6% e 12% no processo de ozonização a 40 e 80°C, respectivamente.

		Remoção de TOC (%)				
Tempo (h)		40°C		80°C		
	O-40-9,8	0-40-17,5	O-40-21,9	O-80-9,8	O-80-17,5	O-80-21,9
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,3	0,6	2,0	0,2	4,7	3,0
2	2,0	1,8	5,2	2,4	4,7	4,5
3	3,3	3,7	5,5	5,0	8,9	6,8
4	4,7	5,2	5,6	7,5	9,6	8,4
5	4,7	6,3	7,6	8,6	10,9	12,0

Tabela 13. Remoção de TOC nos ensaios de ozonização

A 40°C os resultados indicaram que enquanto a concentração de ozônio aumenta, a porcentagem de remoção do TOC aumenta, demonstrando que o ensaio O-40-21,9 obteve a maior remoção a com relação aos outros ensaios nessas condições de temperatura, com 7,6% de degradação de TOC. Como é visto na figura 17.



Figura 17. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo de ozonização a 40°C

A 80°C, os resultados apresentaram um aumento da eficiência de remoção de TOC em relação aos resultados obtidos nos ensaios realizados a 40°C, representado na figura 18. A maior remoção de TOC foi de 12%, obtida no ensaio O-80-21,9, aproximadamente o dobro da degradação do TOC nas mesmas condições de concentração a 40°C.



Figura 18. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo de ozonização a 80°C

Os ensaios de ozonização comprovaram que, à medida que a concentração de ozônio aumenta na solução, a taxa de remoção de TOC é maior, devendo-se ao aumento das constantes de velocidade da reação de formação de radicais, mesmo que a solubilidade do gás seja menor, ou seja o tempo de residência do gás na solução seja menor. Como revisado no item 3.6.2.2, à medida que a temperatura do processo de ozonização aumenta, ocorre um aumento na cinética de decomposição do ozônio assim acelerando a formação de radicais livres, enquanto a solubilidade do ozônio na solução diminui. Os resultados mostraram que mesmo que a solubilidade do ozônio diminua conforme a temperatura aumenta, o processo de ozonização a 80°C atingiu uma remoção aproximadamente 2 vezes mais eficaz que a 40°C.

Os ensaios mostraram uma perda de cor no licor tratado. A 40 e 80°C, a perda de cor é mais evidente nos ensaios que apresentam maior porcentagem de remoção de TOC. Nos ensaios realizados a 40°, o ensaio que evidencia maior diminuição da cor do licor foi o ensaio O-40-21,9 (figura 19). Dos ensaios realizados a 80°C, o ensaio que maior perda de cor foi O- 80-21,9. Ambos ensaios mostraram as maiores porcentagens de remoção de TOC de 7,6 e 12%, respectivamente. Sendo o ensaio a 80°C o que mostrou maior diferença de cor dos ensaios de ozonização, figura 20. A perda de cor estaria relacionada com a degradação dos compostos orgânicos do licor Bayer, já que os responsáveis pela coloração do licor são as
substâncias húmicas presentes no licor, e a perda de cor estaria relacionada com a degradação desses compostos. Como é visto no trabalho de (NAKAYA; NAKASHIMA; TAKAHIRO, 2019) onde a perda de cor das soluções que continha ácidos húmicos y fulvicos foram a causa da degradação da estrutura química dos compostos de tipos húmicos.





(b)



Figura 20. . Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)O-40-9,8; (b)O-40-17,5 e (c)O-40-21,9



Figura 19. Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)O-80-9,8; (b)O-80-17,5 e (c)O-80-21,9

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de ozonização, os ensaios de O_3/H_2O_2 a 40 e 80°C realizaram-se com a concentração de 21,9 mg/L de ozônio, com o fim de aumentar a porcentagem de remoção pela adição do reagente.

Os resultados dos ensaios demostraram que a adição de peróxido de hidrogênio favorece o processo de ozonização, atingindo 19% de remoção de TOC do licor Bayer. Os resultados são mostrados na tabela 14.

	Remoção de TOC (%)					
Tempo (h)	40°C			80°C		
()	P-40-0,05	P-40-0,1	P-40-0,5	P-80-0,05	P-80-0,1	P-80-0,5
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	11,0	10,3	10,7	13,0	12,2	8,7
2	11,0	13,1	10,7	16,3	13,8	10,0
3	13,0	14,3	12,9	18,0	16,4	11,8
4	16,2	16,9	13,7	18,2	16,6	13,1
5	16,8	18,0	14,9	19,0	16,8	15,6

Tabela 14. Remoção de TOC nos ensaios O₃/H₂O₂; [O₃] 21,9mg/L

Os resultados dos ensaios de ozonização assistido com peróxido de hidrogênio a 40°C demostraram que a maior taxa de degradação se obteve no ensaio P-40-0,1; com a concentração de H_2O_2 0,1 mol/L atingindo uma diminuição de TOC de 18,0%. Os ensaios P-40-0,05 e P-40-0,5 alcançaram uma degradação de 16,8% e 14,9%, respectivamente. Como é visto na figura 21.



Figura 21. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo dos ensaios O_3/H_2O_2 a 40°C, [O₃] 21,9mg/L

Como já foi mencionado no item **3.6.3**, o H2O2 a baixas concentrações no processo de ozonização, se decompõe no íon hidroperoxido (HO_2^-) o que acelera a reação de iniciação de decomposição do ozônio para gerar os radicais, assim aumentando a cinética da reação. Mas um mínimo excesso de H2O2 pode reagir como um sequestrante de radicais OH•, o que geraria ineficiência na formação de radicais por tanto menor degradação dos compostos orgânicos da solução. (MERÉNYI et al., 2010; MIKLOS et al., 2018) Os resultados a 80°C mostraram que quanto menor a concentração do peróxido de hidrogênio, maior a taxa de degradação de TOC, avaliando o mencionado anteriormente. O ensaio P-80-0,05, com concentração de 0,05mol/L de H₂O₂, foi o que obteve a maior taxa de degradação de 19,0% TOC. Os resultados dos ensaios P-80-0,1 e P-80-0,5 mostraram 16,8% e 15,6% de remoção de TOC, respectivamente. Figura 22



Figura 22. Eficiência de remoção de TOC ao longo do tempo dos ensaios O_3/H_2O_2 a 80°C, [O₃] 21,9mg/L

A coloração das alíquotas dos ensaios de O₃/H₂O₂ também mostrou uma diminuição da cor mais acentuada comparada aos ensaios em que somente se utilizou ozônio. As alíquotas a 40°C dos ensaios de O₃/H₂O₂ mostram-se mais translucidas e claras em comparação com as alíquotas dos ensaios de ozonização. A 80°C observou-se também o mesmo comportamento na diminuição da coloração do licor comparado ao ensaio a 40°C.

Nos ensaios de O₃/H₂O₂ realizadas a 40°C as alíquotas do ensaio P-40-0,1 mostrou uma diferença bem marcante comparando os outros ensaios nas condições de 40°C, como é visto na figura 23.







(c)

Figura 23. Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)P-40-0,05; (b)P-40-0,1 e (c)P-40-0,5 Nos ensaios a 80°C, o ensaio que mostrou maior diferença de cor do licor Bayer a comparação dos outros ensaios foi o ensaio P-80-0,05 (figura 24) o qual foi o ensaio que atingiu a maior remoção de TOC. A perda de cor do licor após os processamentos de ozonização e O3/H2O2 estaria apontando a diminuição dos compostos responsáveis da coloração presentes no licor, substâncias húmicas, o que estaria causando a formação de novos compostos menos complexos.



(c)

Figura 24. Alíquotas retiradas a cada hora dos ensaios (a)P-80-0,05; (b)P-80-0,1 e (c)P-80-0,5

A diminuição de 4 g/L de TOC no licor teria um impacto sobre a perda de rendimento teórico, já que o TOC está relacionado com o equilíbrio termodinâmico do processo. De acordo com a literatura, a perda de rendimento teórico de um licor de 20 g/L de TOC, como o licor utilizado nesse trabalho, é cerca de 9 g/L ou de 7% de Al₂O₃ (POWER; LOH; VERNON, 2012). Por tanto, a diminuição de 4 g/L poderia aumentar o rendimento teórico de alumina no licor.

Comparando com o estudo realizado por (GNYRA; LEVER, 1979), onde também foi utilizado a ozonização como processo para remover a matéria orgânica do licor a uma vazão de 8g/L de ozônio, atingindo 50% da diminuição de compostos orgânicos, onde a remoção dos compostos orgânicos do licor foi causada pela precipitação de Na₂C₂O₄ a consequência da injeção de ozônio, diminuindo a soda do licor. Este trabalho apresentou 30% menos da quantidade TOC removido, mas não apresentou precipitação de Na₂C₂O₄, o que não diminui a soda do licor.

5.3 Quantificação de oxalato

Os resultados da determinação do oxalato nas amostras ao início e final dos ensaios, mostraram que os processos oxidativos aplicados no licor Bayer por O₃ e O₃/H₂O₂ resultaram na diminuição da concentração do ânion, o que seria o resultado da ação da degradação dos radicais livres sobre o oxalato presente no licor Bayer. Os resultados da quantificação de oxalato nos ensaios de ozonização são apresentados na figura 25. A 40°C o ensaio O-40-9,8 mostrou a maior redução do oxalato 49,3%. A 80°C o processo oxidativo de ozonização alcançou uma redução de 65,8% na concentração de oxalato no ensaio O-80-9,8, os cromatogramas são vistos nas figuras 26 e 27. Estes resultados demostraram que o aumento da temperatura gera uma maior diminuição do oxalato no licor Bayer.



Figura 25. Degradação do $C_2 O_4^{-2}$ nos ensaios de ozonização após as 5h de ensaio

No cromatograma do tempo inicial (0h) do ensaio 0-80-9,8 detectou-se um sinal da área de 0,6906 (μ S/cm) x min, o qual foi maior a área detectada no cromatograma do tempo final (5h) de 0,3104 como é visto na figura 27.



Nos ensaios de Ozonização mostraram que na condição de menor concentração de ozônio de 9,8 mg/L, o processo conseguiu maior diminuição de oxalato do licor Bayer. Já que enquanto menor seja a concentração de ozônio injetado, menor sera formação de radicais (BYUN et al., 2011; SEVIMLI; SARIKAYA, 2002) o que estaria limitando a reação de compostos orgânicos mais complexos e reagindo só com os compostos orgânicos simples.



Os resultados da diminuição de oxalato dos ensaios por O_3/H_2O_2 são apresentados na figura 28. mbas temperaturas usadas obtiveram resultados semelhantes, a 40 e a 80°C no ensaio P-40-0,5; 44,3% e no ensaio P-80-0,05,

45,6% de diminuição de oxalato, respectivamente. Os cromatogramas do ensaio P-80-0,05 são vistos nas figuras 29 e 30.



Figura 28. Degradação do $C_2 O_4^{-2}$ nos ensaios de O₃/H₂O₂ após as 5h de ensaio

Na figura 29, o cromatograma do tempo inicial (0h) do ensaio P-80-0,05 detectou-se um sinal da área de 0,6620 (μ S/cm) x min e na figura 30 o cromatograma reduziu a sinal da área para 0,4481 (μ S/cm) x min após as 5h de ensaio.



Figura 29. Cromatograma do tempo 0h do ensaio P-80-0,05



Figura 30. Cromatograma do tempo 5h do ensaio P-80-0,05

Na tabela 15 é apresentada a porcentagem de oxalato presente no material degradado. Como é visto na tabela, os ensaios que apresentaram a maior degradação de oxalato foram os ensaios que removeram menor porcentagem de TOC. Como é no caso do ensaio O-40-7, que o 73,7% do material removido foi de oxalato.

No caso dos ensaios de O₃/H₂O₂, a quantidade de oxalato no TOC removido foi menor, como é visto no ensaio P-80-0,05, onde apenas 15% do material degradado era oxalato. Isso indica que embora o H₂O₂ aumente a degradação da matéria orgânica presente no licor, uma menor fração dela é oxalato. Isso ocorre porque os radicais formados durante o processamento ao não ser seletivos estariam reagindo sobre outros compostos orgânicos do licor, além do oxalato.

Ensaio	%TOC	$C_2 O_4^{-2}$ presente no material		
	removido	degradado (%)		
O-40-9,8	4,7	73,7		
O-40-17,5	6,3	44,1		
O-40-21,9	7,6	35,5		
O-80-9,8	8,6	48,3		
O-80-17,5	10,9	31,5		
O-80-21,9	12,0	22,6		
P-40-0,05	16,8	13,9		
P-40-0,1	18,0	13,7		
P-40-0,5	14,9	23,2		
P-80-0,05	19,0	15,4		
P-80-0,1	16,8	16,3		
P-80-0,5	15,6	13,6		

Tabela 15. Porcentagem de remoção de TOC e quantidade presente de oxalato no material degradado

5.4 Quantificação de carbonatos (IC)

Os carbonatos foram determinados do mesmo modo que o TOC, pelo equipamento Shimadzu TOC-L. Admitiu-se que nas condições de pH que o licor Bayer se encontra, de aproximadamente 14, todo o carbono inorgânico presente no licor se encontra em forma de CO_3^{2-} , conforme representa o diagrama de especiação química elaborado pelo software Hydra Medusa®, ilustrado na figura 31.



Figura 31. Espécies de carbono inorgânico em função do pH

Após as 5 horas de ensaio, foi constatado que em todos os experimentos houve um aumento da concentração de carbonato. Isso indica que uma parte dos compostos orgânicos mineralizados pelo processo tiveram como rota final a formação de carbonato. Já que as duas rotas de mineralização completa dos compostos orgânicos é a formação de CO₂ e a formação de CO₃ (OPPENLÄNDER, 2003)

Os resultados dos ensaios de ozonização a 40°C indicaram que com uma maior concentração de ozônio houve menor formação de carbonato, mineralizando a maior parte dos compostos orgânicos em CO₂, tendo o ensaio O-40-21,9 um aumento de apenas 4,8% na concentração de carbonato.

Os ensaios a 80°C demostraram um aumento na formação de carbonato em comparação aos ensaios a 40°C. A maior concentração de ozônio resultou na maior formação de CO₃, e a menor concentração de ozônio, na menor formação de CO₃, sendo esse o ensaio O-80-9,8, que apresentou um aumento de 18,8%. Mas o ensaio que apresentou maior remoção de TOC, mostrou um aumento de 27,2% de CO₃. Os resultados são exibidos na figura 32.





Os resultados dos ensaios O_3/H_2O_2 mostraram que a menor concentração de H_2O_2 exibiu as menores porcentagens de formação de CO_3 para ambas temperaturas, 40 e 80°C. A 40°C o ensaio P-40-0,05 apresentou 10,5% de aumento na concentração de CO_3 e a 80°C obteve-se a menor formação de carbonato dentre todos os ensaios realizados, 2,3%. Os resultados são apresentados na figura 33.



Figura 33. Aumento da concentração de carbonato nos ensaios O_3/H_2O_2 , $[O_3]$ 21,8 mg/L

A menor formação de carbonatos no ensaio P-80-0,05 é causada pela pelas condições de temperatura e a adição de H_2O_2 ao processamento. De acordo com (OPPENLÄNDER, 2003),o aumento da temperatura acelerar a decomposição do O_3 igual que a adição do reagente, além de aumentar a formação de radicais hidroxilas, favorecendo na oxidação completa dos

compostos orgânicos formando CO₂ como rota final dos compostos degradados, assim diminuindo a formação de CO₃.

5.5 Quantificação de CO₂

Os ensaios realizados mostraram que todos os experimentos apresentaram uma diminuição na concentração de TC, o que representa a formação de CO₂ a partir da degradação dos compostos orgânicos, o qual é liberado em forma de gás da solução e o restante representa o aumento do carbonato. Na figura 34 são apresentados os resultados obtidos da quantificação de CO₂ nos ensaios de ozonização.





Nos ensaios de ozonização, o ensaio O-40-21,9 realizado a 40°C e a concentração de O₃ de 21,9 mg/L mostrou que do TOC degradado, 78,5% foi convertido a CO₂ sendo liberado em forma de gás do licor Bayer e o ensaio O-80-21,9 ajustado a temperatura de 80°C e a concentração de 21,9 mg/L, mostrou que 35,8% do TOC degradado foi convertido a CO₂. Ambos ensaios foram realizados na mesma condição de concentração de injeção de ozônio, o que mostra que nos ensaios de ozonização o aumento de temperatura estaria diminuindo a formação de CO₂ a partir do TOC degradado, o que corrobora o aumento da formação de CO₃ na figura 27.

Os ensaios de O_3/H_2O_2 mostraram um aumento na formação de CO_2 pela degradação de compostos orgânicos. Conforme se pode verificar na comparação dos resultados apresentados figura 34, a adição de H_2O_2 foi responsável pelo aumento da formação de CO_2 como rota final da degradação dos compostos orgânicos. A 40°C o ensaio P-40-0,05 apresentou 80,3% de conversão de CO_2 do TOC degradado do licor Bayer. A 80°C o ensaio P-80-0,05 apresentou que 95,4% do TOC degradado foi liberado em forma de CO_2 , visando que o aumento de temperatura estaria degradando os compostos orgânicos na sua maioria em CO_2 . Ambos ensaios foram realizados com a mesma concentração de H_2O_2 .

6 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais do presente trabalho permitiram as seguintes conclusões:

- Os processos oxidativos avançados utilizando O₃ e O₃/H₂O₂ como base do processo, mostraram diminuição de carga orgânica do licor Bayer:
 - A variação de concentração de ozônio, mostrou que conforme a concentração injetada aumenta, maior foi a remoção de TOC do licor Bayer.
 - De acordo com os resultados de remoção de TOC, o aumento da temperatura no processo mostrou uma maior eficiência na remoção de TOC do licor Bayer. O ensaio O-40-21,9realizado a 40°C a concentração de 21,9 mg/L de ozônio, mostrou-se uma diminuição do 7,6% e no ensaio O-80-21,9 a 80°C, e nas mesmas condições de concentração de ozônio apresentaram uma redução de 12% de TOC. O aumento na remoção de TOC é causada pelo aumento da velocidade de reação do ozônio que ocorre ao aumentar a temperatura do processo.
 - A assistência de H₂O₂ no processo aumentou a eficiência de degradação de TOC no licor Bayer. Após os 300 min, a 40°C, o ensaio M08 foi o que mostrou maior taxa de degradação, 18%, usando uma concentração de 0,1 mol/L de H₂O₂. A 80°C, o ensaio M10 usando uma concentração de 0,05 mol/L de H₂O₂, obteve a maior taxa de degradação, 19%, após o mesmo tempo.
- A redução na coloração do licor, de um marrom escuro para um amarelo claro, seria causada pela degradação dos compostos orgânicos responsáveis pela coloração. O que precisa que mais estudos para validação desse comportamento.
- Os ensaios mostraram uma diminuição na concentração de oxalato, isso indicaria que a degradação dos compostos orgânicos de maior tamanho como as substancias húmicas, não estaria formando oxalato como parte da sua rota de degradação.

- Os ensaios de ozonização mostraram uma diminuição na concentração de oxalato de até 49,3 e 65,8% a 40 e 80°C, respectivamente.
- Os ensaios de O₃/H₂O₂, alcançaram uma degradação de oxalato de 44,3% e 45,6% a 40 e 80°C, respectivamente.
- A degradação dos compostos orgânicos do licor Bayer a partir dos POAs a base de O₃ e O₃/H₂O₂ formam CO₃ como rota final de degradação.
 - Na ozonização, a menos formação de CO₃ foi de 4,8% e 18,8% a 40 e 80°C, nos ensaios O-40-21,9 e O-80-9,8 respectivamente.
 - No processo de O₃/H₂O₂, a 40°C, no ensaio P-40-0,05 foi verificado um aumento na formação de carbonato de 10,5% e a 80°C, no ensaio P-80-0,05 obteve-se a menor formação de CO₃ com 2,3%.
- A degradação dos compostos orgânicos do licor também tivera como rota final a formação de CO₂ liberado em forma de gás da solução. Os ensaios de O₃/H₂O₂ mostraram uma maior formação de CO₂ a partir do TOC degradado, conseguindo que 95,4% do TOC fosse liberado em forma de CO₂, no ensaio M10.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. **BAUXITA NO BRASIL, Mineração responsável e competitividade**. [s.l: s.n.].

AHMAD, A.; MOUSSAVI, G.; YAGHMAEIAN, K. Degradation and COD removal of catechol in wastewater using the catalytic ozonation process combined with the cyclic rotating-bed biological reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 157, p. 262–266, 2015.

AMETA, S. C. Introduction. In: **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment**. [s.l: s.n.]. p. 1–12.

ANDRE, P. Procesos De Depuración De Los Efluentes Líquidos De Actividades Petroliferas. [s.l: s.n.].

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.

ARSHAD, M. A.; MAAROU, A. Kinetics of photodegradation mechanisms in organic photovoltaics. **Physica B : Condensed Matter**, v. 545, p. 465–474, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Industry profile. 2019.

AUDRAN, G.; MARQUE, S. R. A.; SANTELLI, M. Ozone , chemical reactivity and biological functions. **Tetrahedron**, v. 74, p. 6221–6261, 2018.

AWWA. POLY (DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE). [s.l: s.n.].

AZUMA, T. et al. Removal of pharmaceuticals in water by introduction of ozonated microbubbles. **Separation and Purification Technology**, v. 212, n. September 2018, p. 483–489, 2019.

BABLON, G. et al. Fundamental Aspects. In: **Ozone in Water Treatment. Application and Engineering**. [s.l: s.n.]. p. 11–78.

BAIJU, A. et al. Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 328–337, 2018.

BAKER, A. R.; GREENAWAY, A. M.; INGRAM, C. W. A microwave digestionbased determination of low molecular weight organic acids in Bayer process liquor. **Talanta**, v. 42, n. 10, p. 1355–1360, 1995.

BALCIOGLU, G.; GÖNDER, Z. B. Baker's yeast wastewater advanced treatment using ozonation and membrane process for irrigation reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 43–50, 2018.

BATTINO, R.; TOMINAGA, T.; RETTICH, T. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 2, p. 163–178, 1983.

BELTRÁN, F. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. [s.l: s.n.].

BHARGAVA, S. et al. Organics removal from alumina industrial liquor: Application of the catalytic wet oxidation process to natural and synthetic bayer liquors. **Proceeding of the 6th International Alumina Quality Workshop**, p. 105–108, 2002.

BHARGAVA, S. K. et al. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. Industrial & Engineering Chemistry Research, p. 1221–1258, 2006.

BHUTA, H. Advanced Treatment Technology and Strategy for Water and Wastewater Management. In: Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. p. 193–214.

BILINSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 9, p. 420–428, 2017.

BLACK & VEATCH, C. Ozone. In: White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. [s.l: s.n.]. p. 767–847.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BRINK, D.; LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. Introduction. In: **Ozone in Water Treatment. Application and Engineering**. [s.l: s.n.]. p. 1–10. BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; KAKAR, D.; MEHRVAR, M. Photochemical treatment of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) in aqueous solutions using advanced oxidation processes: Towards a cleaner production in the petroleum refining and petrochemical industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 609–617, 2018.

BYUN, S. et al. Performance of polymeric membranes treating ozonated surface water: Effect of ozone dosage. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 3, p. 270–278, 2011.

CALDERÓN, D. et al. El ozo como molécula reactiva. Concepto actual. **Medigraphic**, v. 14, n. 2, p. 115–123, 2000.

CAN, O. T.; GENGEC, E.; KOBYA, M. TOC and COD removal from instant coffee and coffee products production wastewater by chemical coagulation assisted electrooxidation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. January, p. 28–35, 2019.

CHEN, C. et al. Mn-Fe-Mg-Ce loaded Al2O3 catalyzed ozonation for mineralization of refractory organic chemicals in petroleum refinery wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 183, p. 1–10, 2017.

CHEN, C. et al. Activated petroleum waste sludge biochar for ef fi cient catalytic ozonation of re fi nery wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 2631–2640, 2019.

CHOI, M. et al. Inactivation of Escherichia coli O157:H7, Salmonella typhimurium and Listeria monocytogenes in apple juice with gaseous ozone. **Food Microbiology**, v. 32, n. 1, p. 191–195, 2012.

CIFUENTES, G. et al. Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes. **Minerals Engineering**, v. 45, p. 88–93, 2013.

COCA, M.; PEÑA, M.; GONZÁLEZ, G. Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. **Chemosphere**, v. 60, p. 1408–1415, 2005.

DAVARNEJAD, R.; MOHAMMADI, M.; FAUZI, A. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes:

Statistical comparison. **Journal of Water Process Engineering**, v. 3, p. 18–25, 2014.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. Journal of Environmental Management, v. 195, p. 93–99, 2017.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; CARNICER, A. Photo-Fenton mineralization of synthetic apple-juice wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 102–107, 2011.

DWIVEDI, K. et al. Evaluation and optimization of Fenton pretreatment integrated with granulated activated carbon (GAC) filtration for carbamazepine removal from complex wastewater of pharmaceutical industry. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3681–3689, 2018.

ESTRADA ARRIAGA, E. B.; ZEPEDA AVILES, J. A.; GARCÍA SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 285, p. 508–516, 2016.

GANIYU, S. O. et al. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) as alternative treatment techniques for carwash wastewater reclamation. **Chemosphere**, v. 211, p. 998–1006, 2018.

GARCIA, J. **Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe2O3 soportado en nanotubos de carbono**. [s.l.] Pontificia Universidad Javeriana, 2014.

GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Catalytic ozonation of dye industry effluent using mesoporous bimetallic Ru-Cu/SBA-15 catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 125–132, 2018.

GIL, E.; DOBROSZ, I.; GÓMEZ, M. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 615, 2017.

GIRALDO, L. F. G.; FRANCO, E. A. M.; ARANGO, J. J. S. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. **Revista Lasallista de**

Investigación, v. 1, n. 1, p. 83–92, 2004.

GLAZE, W. H.; KANG, J.; DOUGLAS, H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone : Science & Engineering : The Journal of the International Ozone Association**, v. 9, n. December 2012, p. 335–352, 1987.

GNYRA, B. Removal of oxalate from bayer process liquor, 1981.

GNYRA, B.; LEVER, G. Review of Bayer organics-oxalate control processes. **Light Metals**, v. 1, p. 278–283, 1979.

GOMELLA, C.; GUERREE, H. Tratamiento de aguas para abastecimiento publico. [s.l: s.n.].

GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L. F. et al. Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 217, n. 1, p. 201–206, 2011.

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

GUZMÁN, J. et al. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 155–162, 2016.

HABASHI, F. A short history of hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 79, n. 1– 2, p. 15–22, 2005.

HIND, A.; BHARGAVA, S.; GROCOTT, S. Quantitation of alkyltrimethylammonium bromides in Bayer process liquors by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 765, n. 2, p. 287–293, 1997.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, 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.

HU, Q. et al. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by H2O2 and

UV/TiO2. Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 795-803, 2008.

HUANG, Y. et al. Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 211, n. May 2018, p. 269–278, 2019.

IKEHATA, K.; GAMAL, M. Degradation of Recalcitrant Surfactants inWastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review.Ozone: Science & Engineering, v. 26, p. 327–343, 2004.

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

IMRAN, M. et al. Integrated treatment of pharmaceutical effluents by chemical coagulation and ozonation. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 158, p. 383–386, 2016.

JOHN, W. et al. **Synthesis and use of polydadmac for water purification**. Biennial Conference of the Water Institute os Southem Africa (WISA). **Anais**...2002

JUNG, Y. et al. A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O3 dose, salinity, pH, and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 30–38, 2017.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEM, M. Advanced oxidation processmediated removal of pharmaceuticals from water : A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 219, p. 189–207, 2018.

KHATRI, J. et al. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, n. February, p. 67–73, 2018.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 11–32, 2011.

KLAUCK, C. et al. Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 246–255, 2017.

KUMAR, M. S.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Degradation of methylene blue dye in aqueous solution using hydrodynamic cavitation based hybrid advanced oxidation processes. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 122, n. September, p. 288–295, 2017.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671–698, 1993.

LEIFELD, V. et al. Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 222, n. January, p. 284–292, 2018.

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.

LI, X. et al. Combination of ozonation and electrolysis process to enhance elimination of thirty structurally diverse pharmaceuticals in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 368, n. January, p. 281–291, 2019.

LOEB, B. L. Ozone: Science & Engineering: Thirty-Three Years and Growing. **Ozone: Science and Engineering**, v. 4, p. 329–342, 2011.

LOEB, B. L. et al. Worldwide Ozone Capacity for Treatment of Drinking Water and Wastewater: A Review. **Ozone: Science & Engineering**, v. 34, p. 64–77, 2012.

LOH, J. S. C. et al. Hydrometallurgy Wet oxidation of precipitation yield inhibitors in sodium aluminate solutions : Effects and proposed degradation mechanisms. **Hydrometallurgy**, v. 104, n. 2, p. 278–289, 2010.

LÒPEZ, A. Diseño de un proceso de ozonización por inyección venturi para la eliminación de pesticidas presentes en un afluente a una estación de tratamiento de agua potable. [s.l: s.n.].

LU, J. et al. Efficient mineralization of aqueous antibiotics by simultaneous catalytic ozonation and photocatalysis using MgMnO3 as a bifunctional catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. May 2018, p. 48–57, 2019.

MAHMOUDIAN, M.; GHAEMI, A.; SHAHHOSSEINI, S. Removal of carbonate and oxalate pollutants in the Bayer process using thermal and chemical techniques. **Hydrometallurgy**, v. 154, p. 137–148, 2015.

MARCIANO, S. et al. Nanofiltration of Bayer process solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 260–267, 2006.

MÁRQUEZ, G. et al. Chemosphere Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water. **Chemosphere**, v. 113, p. 71–78, 2014.

MARTÍN, C.; KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. **Enzyme and microbial technology**, v. 40, p. 426–432, 2007.

MARTÍNEZ, C. et al. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 143, p. 633–646, 2013.

MATTOS, I. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Quim. Nova**, v. 26, p. 373–380, 2003.

MCGINNIS, G. D.; WILSON, W. W.; MULLEN, C. E. Biomass Pretreatment with Water and High-pressure Oxygen . The Wet-Oxidation Process. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, p. 352–357, 1983.

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.

MISCHOPOULOU, M. et al. Effect of ultrasonic and ozonation pretreatment on methane production potential of raw molasses wastewater. **Renewable Energy**, v. 96, p. 1078–1085, 2016.

MISRA, B.; GENITO, B. Alumina coated with a layer of carbon as an

absorbentUnited States, 1993.

MOHAMMED, M.; RAMAN, A. Trend and current practices of palm oil mill effluent polishing: Application of advanced oxidation processes and their future perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 170–182, 2017.

MOUSSAVI, G.; KHAVANIN, A.; ALIZADEH, R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 97, n. 1–2, p. 160–167, 2010.

MÜLLER, R. A brief history of stratospheric ozone research. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 18, n. 1, p. 3–24, 2009.

NAKAYA, Y.; NAKASHIMA, S.; TAKAHIRO, O. Evaluation of kinetic competition among formation and degradation processes of dissolved humic-like substances based on hydrothermal reactions measured by ultraviolet-visible spectroscopy. **GEOCHEMICAL JOURNAL**, v. 53, n. 6, p. 407–414, 2019.

NG, K. H.; CHENG, C. K. Photo-polishing of POME into CH4-lean biogas over the UV-responsive ZnO photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, n. 2016, p. 127–138, 2016.

OATLEY-RADCLI, D. L. et al. Nanofiltration membranes and processes : A review of research trends over the past decade. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 164–171, 2017.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air. [s.l: s.n.]. v. 42

OZBAS, E. E. et al. Aerobic and anaerobic treatment of fruit juice industry effluents. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 65, n. October, p. 830–837, 2006.

PALAS, B.; ERSOZ, G.; ATALAY, S. Catalytic wet air oxidation of Reactive Black 5 in the presence of LaNiO3 perovskite catalyst as a green process for azo dye removal. **Chemosphere**, v. 209, 2018.

PAREEK, V.; BRUNGS, M. P.; ADESINA, A. A. Photocausticization of spent

Bayer liqour: A pilot-scale study. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 411–420, 2003.

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, 2018.

PEÑA, E.; HAVEL, J.; PATOČKA, J. Humic substances – compounds of still unknown structure : applications in agriculture , industry , environment , and biomedicine. **J. Appl. Biomed.**, v. 3, p. 13–24, 2005.

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

POWER. The impact and control of organic compunds in the extraction of alumina from bauxite. Proceeding of the Fifth AusIMM Extractive Metallurgy Conference. Anais...1991

POWER, G. et al. A review of the determination of organic compounds in Bayer process liquors. **Analytica Chimica Acta**, v. 689, n. 1, p. 8–21, 2011.

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.

POWER, G.; LOH, J. S. C.; VERNON, C. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process. **Hydrometallurgy**, v. 127–128, p. 125–149, 2012.

PULPEIRO, J. G. F.; GAYOL, M. A year of operation of the solid-liquid calcination (SLC) process. **Light Metals**, p. 309–313, 2000.

PUSPITA, P.; RODDICK, F.; PORTER, N. Efficiency of sequential ozone and UV-based treatments for the treatment of secondary effluent. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 268, p. 337–347, 2015.

QUAN, X. et al. Ozonation of acid red 18 wastewater using O3/Ca(OH)2 system in a micro bubble gas-liquid reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 283–291, 2017. QUAND, G. et al. Electrochemical oxidation of amoxicillin in its pharmaceutical formulation at boron doped diamond (BDD) electrode. **Journal Electrochem**, v. 5, n. 2, p. 129–143, 2015.

QUIÑONES, D. et al. Boron doped TiO 2 catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides : Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. **Applied Catalysis B : Environmental**, v. 178, p. 74–81, 2015.

RAJORIYA, S. et al. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1109–1115, 2018.

REZAEI, F. et al. Toluene removal from waste air stream by the catalytic ozonation process with MgO/GAC composite as catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 348–358, 2016.

RIZZO, L. et al. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 4070–4078, 2009.

RODRÍGUEZ, J. et al. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation e fl occulation. **Chemosphere**, v. 145, p. 351–359, 2016.

SAEED, M. O. et al. Treatment of POME using Fenton oxidation process: removal efficiency, optimization, and acidity condition. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, p. 1–10, 2016.

SAJAN, C. P. et al. Photocatalytic degradation of textile effluent using hydrothermally synthesised titania supported molybdenum oxide photocatalyst. **Materials Research Innovations**, v. 14, n. 1, p. 89–94, 2010.

SALINAS, J. ¿Qué sabe usted acerca de... radicales libres? **Revista Mexicana de Ciencias Famacéuticas**, v. 37, p. 69–73, 2006.

SAMPAIO, J.; ANDRADE, M.; DUTRA, A. Bauxita. In: Rochas e Minerais Industriais. [s.l: s.n.]. p. 311–337.

SANTANA, C. Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes

aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O3-H2O2/UV e foto-fenton. [s.l: s.n.].

SÉTIFI, N. et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite. **Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry**, v. 370, n. October 2018, p. 67–74, 2019.

SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 77, p. 842–850, 2002.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, n. July, p. 223–233, 2018.

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.

SILVA, L. et al. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

SIVAGAMI, K. et al. Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 51, n. September 2018, p. 340–349, 2019.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3656–3663, 2018.

SONTHALIA, R. et al. Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particle growth rate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 125, p. 137–148, 2013.

SOUCY, G.; LAROCQUE, J.; FORTÉ, G. Organic control technologies in bayer process. Light Metals, p. 291–296, 2004.

SRUTHI, T. et al. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 210, p. 38–43, 2018.

STROMINGER, M.; MALITO, J. Purification of bayer process liquors using cationic polymeric quaternary ammonium salts, 1994.

STUART, A. D.; TRAN, T.; SWINKELS, D. The oxidative removal of organics in Bayer Liquors from Alumina Plants using Manganese Dioxide Ore. **Hydrometallurgy**, v. 19, n. 1, p. 37–49, 1987.

SWEEGERS, C. et al. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 233, n. 3, p. 567–582, 2001.

SWINKELS, D.; CHOUZADJIAN, K. **1984. Removal of organics from bayer process streams.pdf**, 1984.

TAN, Y. H. et al. Treatment of Aerobic Treated Palm Oil Mill Effluent (AT-POME) by using TiO2 Photocatalytic Process. **Jurnal Teknologi**, v. 2, p. 61– 63, 2014.

TEZCANL, G.; NADEEM, K.; DIZGE, N. Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 488–494, 2016.

THOMPSON, D. C.; MACDONALD, D. J. Removal of organic matter from bauxite or Bayer leach liquors. [s.l: s.n.].

TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON, G. Kinetics and mechanics of ozone decomposition in basic aqueous solution. **Inorganic Chemestry**, n. 20, p. 2962–2966, 1985.

VILLEGAS, P. et al. Selecting the best AOP for isoxazolyl penicillins degradation as a function of water characteristics: Effects of pH , chemical nature of additives and pollutant concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 72–79, 2017.

WIJANNARONG, S. et al. Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 279–282, 2013.

YAMADA, K.; HASHIMOTO, T.; NAKANO, K. Method for the removal of organic substances from sodium aluminate solutin, 1975.

YOU, Z. et al. The mechanism on reducing manganese oxide ore with elemental sulfur. **Powder Technology**, v. 330, p. 310–316, 2018.

YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers , especially polystyrene : review. **Springer Plus a SpringerOpen Journal**, p. 1–32, 2013.

ZHAO, Y. et al. Treatment of oily sludge by two-stage wet air oxidation. **Journal** of the Energy Institute, 2018.