

RODRIGO APARECIDO MORENO

Purificação do licor Bayer: remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas para aumento da produtividade e tratamento dos resíduos gerados neste processo.

Versão revisada

São Paulo
2020

Rodrigo Aparecido Moreno

Purificação do licor Bayer: remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas para aumento da produtividade e tratamento dos resíduos gerados neste processo.

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

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Profº Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2020

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, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Moreno, Rodrigo Aparecido

Purificação do licor Bayer: remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas para aumento da produtividade e tratamento dos resíduos gerados neste processo / R. A. Moreno -- São Paulo, 2020.

120 p.

Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.CE629.2 I Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

A minha esposa, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

Ao Profº Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pelo apoio e orientação deste trabalho.

Aos colegas do Larex pela parceria, companheirismo e amizade.

A Universidade de São Paulo pela oportunidade de realização do mestrado.

“If you want to fly, fly like na eagle”

(MOURA, Marco A.)

RESUMO

Os compostos orgânicos presente no licor Bayer são provenientes da bauxita em função da decomposição dos resíduos orgânicos, do metabolismo microbiano e de substâncias húmicas de alta massa molecular. No processo de digestão da bauxita com a soda cáustica (processo Bayer) ocorre a decomposição desta substância em outros compostos de menor massa molecular, sendo que cerca de 50% do carbono permaneça na solução e 10% é convertido em oxalato, o restante é incorporado ao resíduo ou convertido em carbonato. A presença destas impurezas na solução altera a propriedade física e química (densidade, viscosidade e solubilidade), impactando nas operações unitárias, e reduz a eficiência da precipitação da gibbsita e também a qualidade do óxido produzido. Um estudo de remoção das impurezas usando a técnica de evaporação e cristalização foi avaliada, bem como o impacto na produtividade da precipitação e nas propriedades do licor. A técnica apresentou uma eficiência de 44% na remoção do oxalato e 37,5% na remoção do carbonato. Houve um aumento da produtividade na precipitação de 10,4%. As impurezas precipitadas foram separadas por filtração e um tratamento com hidróxido de cálcio foi realizado para recuperação de soda, que apresentou uma eficiência de 99%.

Palavras-chave: Licor Bayer, Oxalato de sódio, Carbonato de sódio, Purificação licor Bayer, Causticização.

ABSTRACT

The organic compounds present in Bayer liquor come from bauxite due to the decomposition of organic and microbial metabolism and high molecular weight humic substances. In the process of digestion of bauxite with caustic soda occurs the decomposition of this substance into other compounds of lower molecular weight, where about 50% of the carbon remaining in the solution and 10% is converted to oxalate, the rest is incorporated into the residue or converted in carbonate. The presence of these impurities in the Bayer liquor change the physical-chemical property (density, viscosity and solubility), impacting on the unit operations, and reduces the efficiency of yield and quality. A study of impurities removal using the evaporation and crystallization technique was evaluated, as well as the impact on precipitation productivity and on the properties of the liquor. The technique showed an efficiency of 44% in the removal of oxalate and 37,5% in the removal of carbonate. There was an increase of 10.4% in the yield. The precipitated impurities were separated by filtration and a treatment with calcium hydroxide was performed for recovery of soda, which showed an efficiency of 99%.

Keywords: Bayer Liquor; Sodium Oxalate; Impurities removal; Causticization.

Lista de Figuras

Figura 1: molécula hipotética do ácido húmico (30)	21
Figura 2: Humatos e possíveis originações de compostos orgânicos de menor massa molecular (Power <i>et al.</i> (2012)).	21
Figura 3: Agregação dos compostos de menor massa molecular (Simpson <i>et al.</i> (2002)).	22
Figura 4: Fórmula molecular dos polissacarídeos presente na matéria orgânica da bauxita (Power e Tichbon (1990))	22
Figura 5: Balanço de massa para o carbono orgânico presente na bauxita digerida a 150°C (adaptado de (Grocott (1988))	24
Figura 6: Representação esquemática da distribuição das espécies no licor do processo Bayer e suas nomenclaturas. Nota: TS, TA, TC e TOS são expressos como g/L de Na ₂ CO ₃ equivalente (adaptado de (Power <i>et al.</i> (2012)).	25
Figura 7: Exemplo Produtividade teórica em função do TC, mostrando o impacto de 20 g/L de TOC (assumindo relação TOS/TOC de 2) (Power <i>et al.</i> (2012))	26
Figura 8: Geometria do cristal de gibbsita (Sonthalia <i>et al.</i> (2013))	28
Figura 9: Morfologia do cristal de gibbsita (Sonthalia <i>et al.</i> (2013))	29
Figura 10: Agulhas de oxalato competindo com cristal de gibbsita na etapa de crescimento (Reyhani <i>et al.</i> (1999))	30
Figura 11: Gibbsita crescendo nas agulhas de oxalato em teste de laboratório (Reyhani <i>et al.</i> (1999))	31
Figura 12: Comportamento da solubilidade aparente em comparação com a solubilidade termodinâmica, para um licor de uma planta com bauxita Austrália (Beckhan e Grocott (1993))	32
Figura 13: Os primeiros nove aditols (estereoisômeros entre parênteses) possuem os centros quirais identificados com círculos (Smith <i>et al.</i> (1996))	34
Figura 14: Gráfico de relação entre a superfície coberta e a inibição da produtividade para dois alditóis (manitol e adonitol) e dois ácidos hidróxi-carboxílicos (gluconato e tartarato) (Coyne <i>et al.</i> (1994)).	34
Figura 15: Complexo alumínio-aditól em solução (Seyssiecq <i>et al.</i> (1999))	35
Figura 16: Representação esquemática de uma partícula de gibbsita com um composto orgânico polihidroxilado, que o acoplamento desta unidade a um sitio bloqueia efetivamente o crescimento adicional deste local (Seyssiecq <i>et al.</i> (1999))	36

Figura 17: Relação da produtividade da precipitação em função da adsorção de compostos orgânicos individuais, em duas séries: 1. aromáticos: 2-hidroxibenzoato (salicilato), 1,2-dihidroxibenzeno (catecol) e 3,4-hidroxibenzoato (3, 4-DHBA), e 2. alifáticos: tartarato e gluconato (Loh <i>et al.</i> (2010))	37
Figura 18: A relação da produtividade da precipitação em função da "afinidade superficial" dos compostos à gibbsita tal como definido por Picard <i>et al.</i> (2002) para os policarboxilatos de benzeno, mostrando efeitos de aumento do rendimento.....	38
Figura 19: Esquema do processo Dawsonite.....	41
Figura 20 – Fluxograma simplificado da tecnologia Liquor Burning (Gnyra e Lever (1979)).....	42
Figura 21 – Diagrama de blocos do processo liquor burning (Soucy <i>et al.</i> (2004)).....	43
Figura 22 – Esquema de plasma em laboratório (Soucy <i>et al.</i> (2004)).....	45
Fig. 23 – Processo de ozonização do licor (Gnyra e Lever (1979))	46
Figura 24 – Esquema com coluna de leito fluidizado (Gnyra e Lever (1979))	47
Figura 25 – Esquema com coluna recheada de gotejamento (Gnyra e Lever (1979)).....	48
Figura 26 – Esquema com coluna de adsorção em batelada.....	49
Figura 27 – Esquema do falling film evaporation (Thermal Kinectics (2019))	51
Figura 28: fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento	55
Figura 29: aparato montado para simular o processo de evaporação da solução.....	57
Figura 30: digestor Parr utilizado para solubilização do hidróxido de alumínio.....	59
Figura 31: equipamento Intronics utilizado para simular a etapa de precipitação.....	60
Figura 32: Caracterização e classificação de resíduos (NBR-10004, 2004).....	65
Figura 33: Aparato montado para ensaios de causticização da fração sólida (impurezas).....	66
Figura 34: Ensaios de causticização com proporção estequiométrica de 1:1, após solubilização da fração sólida (impureza) em água deionizada para a determinação de sua solubilidade	67
Figura 35: Solução de aluminato de sódio após o processo de evaporação	69
Figura 36: perfil de solubilização e precipitação das impurezas presente na solução em função da concentração cáustica durante a etapa de evaporação e cristalização.	71
Figura 37: perfil de solubilização do alumínio e carbonato contido na solução em função da concentração cáustica durante a etapa de evaporação e cristalização.	71
Figura 38: perfil de solubilização e precipitação das impurezas oxalato de sódio e carbonato de sódio em função da concentração cáustica da solução durante a etapa de evaporação e cristalização.....	72

Figura 39: perfil de solubilização e precipitação das impurezas cloreto, fluoreto e sulfato de sódio em função da concentração cáustica da solução durante a etapa de evaporação e cristalização.	72
Figura 40: Fração sólida (Impurezas) precipitada após o processo de evaporação e o licor purificado	74
Figura 41: Comparativo da granulometria do hidróxido de alumínio precipitado Sem e Após tratamento do processo de purificação da solução	79
Figura 42: Teste t da granulometria passante em 25µm da amostra Sem e Após tratamento ..	80
Figura 43: Teste t da granulometria passante em 44µm da amostra Sem e Após tratamento ..	81
Figura 44: Teste t da granulometria passante em 150µm da amostra Sem e Após tratamento.	82
Figura 45: Imagem 2.500 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Sem tratamento de purificação	83
Figura 46: Imagem 5.000 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Sem tratamento de purificação	83
Figura 47: Análise da composição química obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Sem tratamento de purificação	84
Figura 48: Imagem 1.000 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Com tratamento de purificação	85
Figura 49: Imagem 2.500 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Com tratamento de purificação	85
Figura 50: Análise da composição química obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Com tratamento de purificação	86
Figura 51: Imagem de elétrons retroespalhados e Espectro de EDS dos pontos 1,2 e 3 da fração sólida precipitada por <i>salting out</i> (impurezas), FOV: 648 µm.	87
Figura 52: Difratograma obtido da fração sólida precipitada (impurezas) com os picos característicos.....	88
Figura 53: Curvas DTA-TG de oxalato de sódio puro registradas em atmosfera de N ₂ obtidas em taxa de aquecimento de 10°C/min – 1 do RT para 1000°C (16)	91
Figura 54: Curva termogravimétrica obtida da fração sólida (impurezas) através do equipamento TAG, marca Netzsch, modelo Sta-449F1.....	91
Figura 55: Análise termogravimétrica do carbonato de sódio (11)	92
Figura 56: Curva termogravimétrica obtida da fração sólida precipitada por <i>salting out</i> (impurezas).	93

Figura 57: Conversão de carbonato de sódio em carbonato de cálcio em função do tempo de ensaio.....	97
Figura 58: Carbono inorgânico em função do tempo, em solução, nos ensaios de causticização do carbonato de sódio.	98
Figura 59: Difrátogramas de raio-X obtido nos ensaios com amostra de NaOx na razão molar de 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente.	99
Figura 60: Difrátogramas de raio-X obtido nos ensaios com amostra de Na ₂ CO ₃ na razão molar de 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente.	100
Figura 61: Curva TGA/DTG para oxalato de cálcio com razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ e vazão de ar sintético 100mL min ⁻¹ (adaptado de Denari e Cavalheiro (2012)).	102
Figura 62: Resultados da TGA nas amostras resultantes da causticização para oxalato de sódio a) Estequiometria 1:1, b) Estequiometria 1;1,5 e c) Estequiometria 1:2.	103
Figura 63: Curva TGA/DTG do carbonato de cálcio, sob vazão de ar de 100mL min ⁻¹ , com razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ até 1000°C.	104
Figura 64: Resultados da TGA nas amostras resultantes da causticização, a) Estequiometria 1:1, b) Estequiometria 1;1,5 e c) Estequiometria 1:2.....	105
Figura 65: Imagem da região de elétrons retroespalhados e espectro do EDS das ampliações das microrregiões, na torta obtida com solubilidade de 46g/100mL de água. FOV: 44,6 µm.....	107
Figura 66: Imagem da região 2 de elétrons retroespalhados e espectro do EDS das ampliações das microrregiões, na torta obtida com solubilidade de 46g/100mL de água. FOV: 44,6 µm. .	108
Figura 67: Difrátograma de raio-X obtido no ensaio com amostra na proporção de 1:1, durante 6h a 80°C.	109
Figura 68: Conversão em % de carbonato de sódio em carbonato de cálcio no tempo de 0 a 6 horas.	110
Figura 69: Carbono inorgânico em função do tempo, em solução.....	110
Figura 70: Resultados da TGA nas amostras resultantes da causticização da amostra de carbonato de sódio após conversão para carbonato de cálcio, estequeometria 1:1, 6h, 80°C.	111
Figura 71: Distribuição granulométrica da amostra de carbonato de cálcio após causticização.	112

Lista de Tabelas

Tabela 1: Efeito do gluconato, na fase de cristalização, em função da concentração de gluconato (Watling (2000))	33
Tabela 2: Compostos orgânicos e os efeitos causados no processo Bayer	39
Tabela 3: caracterização física e química da solução de aluminato de sódio utilizada no desenvolvimento.....	68
Tabela 4: Composição química da solução de aluminato de sódio durante o processo de evaporação.....	70
Tabela 5: composição química da solução de aluminato de sódio após a adição de água para recomposição conforme condição inicial.....	74
Tabela 6: balanço de massa dos componentes da solução após a recomposição.....	75
Tabela 7: resultados da solução recomposta após a dissolução do hidróxido de alumínio conforme relação alumínio / cáustico de 0,755.....	76
Tabela 8: resultados do teste de precipitação da solução de aluminato de sódio sem o processo de remoção das impurezas.....	76
Tabela 9: resultados teste de precipitação com a solução de aluminato de sódio após o processo de remoção das impurezas.....	76
Tabela 10: Massa e teor de umidade do hidróxido de alumínio após etapa de precipitação	77
Tabela 11: Comparação da granulometria do hidróxido de alumínio obtido na precipitação utilizando a solução sem remoção e solução após remoção das impurezas.....	78
Tabela 12: Porcentagem dos elementos e óxidos presentes na fração sólida precipitada por <i>salting out</i> (impurezas), analisadas por fluorescência de raios-X – análise qualitativa.....	88
Tabela 13: Concentração em % dos elementos presentes na fração sólida precipitada no <i>salting out</i> (impurezas), analisadas por ICP-OES – análise quantitativa	89
Tabela 14: Concentração em porcentagem dos elementos presentes na fase sólida precipitada por <i>salting out</i> (impurezas), analisadas por ICP-OES – análise quantitativa.....	89
Tabela 15: Caracterização de carbonos orgânicos e inorgânicos na fase sólida precipitada no <i>salting out</i> (impurezas).....	90
Tabela 16: Concentração em ppm de carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC) presentes no licor do ensaio com relação estequiométrica de 1:1	94
Tabela 17: Concentração em ppm de carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC) presentes no licor do ensaio com relação estequiométrica de 1:1,5	95

Tabela 18: Concentração em ppm de carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC) presentes no licor do ensaio com relação estequiométrica de 1:2	95
Tabela 19: Concentração em ppm de carbono inorgânico (IC) presentes no licor e conversão de carbonato do ensaio com relação estequiométrica de 1:1	96
Tabela 20: Concentração em ppm de carbono inorgânico (IC) presentes no licor e conversão de carbonato do ensaio com relação estequiométrica de 1:1,5.....	96
Tabela 21: Concentração em ppm de carbono inorgânico (IC) presentes no licor e conversão de carbonato do ensaio com relação estequiométrica de 1:2	97
Tabela 22: Densidade de polpa obtidas para os ensaios de variação estequiométrica dos sólidos do processo de causticização	98
Tabela 23: Resultados das análises de EDX realizados nos sólidos obtidos no processo de causticização	101
Tabela 24: Porcentagem dos elementos e óxidos presentes, analisadas por fluorescência de raios-X – análise qualitativa.	109
Tabela 25: Distribuição granulométrica da amostra de carbonato de cálcio obtido no processo de causticização.	112
Tabela 26: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação, adaptado da NBR 10004 de 2004.	113
Tabela 27: Padrões para o ensaio de solubilização, adaptado da NBR 10.004 de 2004.....	114

SUMÁRIO

1.	Introdução	17
1.1	Processo Bayer.....	18
1.2	Substâncias orgânicas presente na bauxita	19
1.3	Substâncias húmicas	19
1.4	Humatos.....	20
1.5	Comportamento dos orgânicos no licor Bayer.....	23
1.6	Efeitos das impurezas no licor Bayer	25
1.6.1	Efeito termodinâmico – Soda total.....	26
1.6.2	Efeito cinético - Contaminação da semente.....	27
1.6.3	Efeito do oxalato.....	29
1.6.4	Efeito do Gluconato.....	32
1.6.5	Compostos poli-hidroxi alifáticos – os Aditols.....	33
1.6.6	Compostos Carboxilatos	36
1.6.7	Outros efeitos no processo	38
1.6.8	Sumarizando os efeitos dos orgânicos no licor / processo Bayer	39
1.7	Tecnologias para remoção das impurezas do licor	39
1.7.1	Purga de Licor (Dawsonite Process).....	40
1.7.2	Oxidação à Úmido.....	41
1.7.3	Liquor Burning.....	42
1.7.4	Cristalização de Sal de Bário	44
1.7.5	Absorção parcial.....	44
1.7.6	Tratamento com Plasma	44
1.7.7	Ozonização do Licor	45
1.7.8	Colunas de Oxalato.....	46
1.7.8.1	Coluna de Leito Fluidizado	47
1.7.8.2	Coluna de Gotejamento Recheada.....	47
1.7.8.3	Coluna de Adsorção em Batelada.....	48
1.7.9	Aditivos coagulantes (Cyquest 365 Cytec Solvay ®).....	49
1.7.10	<i>Salting out</i> evaporation (falling film evaporation)	50
1.8	Processo para tratamento de resíduos.....	52

1.9	Causticização.....	52
1.9.1	Causticização do Carbonato de sódio	52
1.9.2	Causticização do Oxalato de sódio	53
2.	Objetivos	53
3.	Materiais e Métodos	53
3.1	Acondicionamento do licor Bayer e caracterização física e química	56
3.2	Evaporação – reprodução da técnica <i>salting out</i>	56
3.3	Filtração da fração sólida (impurezas) precipitada após evaporação.....	57
3.4	Recomposição da fração líquida para ajuste concentração cáustica	57
3.5	Preparação solução para teste de precipitação da gibbsita	58
3.6	Precipitação da gibbsita para avaliação da produtividade.....	59
3.7	Filtração hidróxido alumínio precipitado	60
3.8	Caracterização do hidróxido de alumínio precipitado.....	60
3.9	Caracterização da fração sólida (impurezas) após evaporação/filtração.....	61
3.9.1	Determinação do teor de umidade dos sólidos	61
3.9.2	Microscopia eletrônica de varredura e análise de microrregiões (MEV-EDS).....	61
3.9.3	Difratometria de raios-X (DRX)	61
3.9.4	Análise química por equipamento de fluorescência de raios-X (EDX)	62
3.9.5	Espectrometria emissão óptica plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	62
3.9.6	Análise de Carbonos Orgânicos e Inorgânicos Totais (TOC/IC)	63
3.9.7	Titulação para quantificação do oxalato	63
3.9.8	Análise Termogravimétrica (TGA)	64
3.9.9	Análise Granulométrica	64
3.9.10	Classificação da fração sólida (resíduo) após etapa de causticização	65
3.10	Causticização.....	66
4.	Resultados e Discussão	68
4.1	Caracterização física e química da solução aluminato de sódio	68
4.2	Evaporação – reprodução da técnica <i>salting out</i>	69
4.3	Filtração da fração sólida (impurezas) precipitada após evaporação.....	73
4.4	Recomposição da solução (fração líquida)	74
4.5	Dissolução do hidróxido de alumínio no licor Bayer	75
4.6	Precipitação e caracterização da solução	76
4.7	Filtração hidróxido alumínio	77

4.8	Caracterização do hidróxido de alumínio precipitado.....	77
4.8.1	Granulometria	77
4.8.2	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
4.9	Caracterização da fase sólida precipitada no <i>salting out</i> (impurezas).....	87
4.9.1	Determinação do teor de umidade	87
4.9.2	Microscopia eletrônica varredura e análise microrregiões (MEV-EDS).....	87
4.9.3	Difratometria de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX)	88
4.9.4	Espectrometria emissão óptica plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	89
4.9.5	Análise de Carbonos Orgânicos e Inorgânicos Totais (TOC/IC)	90
4.9.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	90
4.9.7	Quantificação do oxalato de sódio por titulação	93
4.10	Causticização das impurezas precipitadas	93
4.10.1	Análise química por Análise de Carbonos Orgânicos e Inorgânicos Totais	94
4.10.2	Difração de raios-X (DRX)	98
4.10.3	Análise química por equipamento de fluorescência de raios-X (EDX)	101
4.10.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	101
4.10.5	Quantificação de oxalato de sódio remanescente após causticização	106
4.10.6	Causticização com maior densidade de torta na estequiometria 1:1	106
4.10.7	Microscopia eletrônica de varredura e análise de microrregiões (MEV-EDS)	106
4.10.8	Análise por difração de raios-x (DRX)	108
4.10.9	Análise química por equipamento de fluorescência de raios-X (EDX)	109
4.10.10	Análise por TOC/IC.....	110
4.10.11	Análise Termogravimétrica (TGA).....	111
4.10.12	Análise granulométrica por difração de raios Laser	112
4.10.13	Classificação do resíduo da causticização (torta).....	113
5.	Conclusão	115
	REFERÊNCIAS	117

1. Introdução

O óxido de alumínio (Al_2O_3), conhecido também como alumina é produzido a partir do minério bauxita utilizando o processo Bayer, que foi descoberto 1877 por Karl Josph Bayer, que consiste em solubilizar a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em soda cáustica a 150°C , que em seguida é precipitada e calcinada a aproximadamente 1000°C para obtenção do óxido de alumínio. A alumina é a principal matéria prima para a produção do alumínio metálico, através da eletrólise no processo eletrolítico Hall-Hérout. Segundo o IAI, International Aluminium Institute (2019) em 2018 a produção mundial de alumina foi 130.433.000 t, sendo que 93% desta foi para produção de alumínio metálico e 7% para outras aplicações.

O grande desafio mundial da produção de alumina são os custos de processamento, que estão diretamente relacionados a qualidade da bauxita. Para a bauxita do Brasil, segundo o Cetem (2019) os teores de gibbsita variam de 33% a 59%, caulinita de 0,5% até 7,8% e o teor de carbono orgânico total até 0,30%. A produtividade e qualidade da alumina no processo Bayer são afetadas por diferentes variáveis de processo como a cinética da precipitação, a termodinâmica de solutos iônicos, as variações e condições do processo, o design dos equipamentos e as impurezas presente no licor que desaceleram o crescimento / aglomeração na etapa de precipitação (Misra (1970)). Tem sido estudada várias tecnologias para minimizar os efeitos das impurezas no licor, aumento da produtividade e melhoria da qualidade da alumina produzida (Solymar *et al.* (1965)), bem como estudos para melhor entendimento da dinâmica destas Impurezas (Power *et al.* (1990) e Power *et al.* (2012)).

Um roadmap elaborado pelo Instituto Internacional do Alumínio (2019) e também por Anich (2002) indicam a necessidade de aumentar a produtividade das refinarias para redução dos custos operacionais e uma das formas e desafios é a remoção de impurezas do licor.

Este trabalho compreende na avaliação da tecnologia de evaporação e cristalização para reduzir o nível de impurezas do licor, bem como o tratamento dos resíduos gerados neste processo através da causticização para recuperação da soda cáustica, e avaliar o

aumento da produtividade e da qualidade da alumina produzida em termos de composição química e granulometria. Avaliou-se também as propriedades do licor.

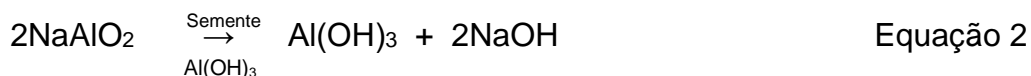
1.1 Processo Bayer

O processo Bayer consiste na solubilização da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), presente na bauxita, utilizando soda cáustica sob a temperatura de 150°C e pressão de 45 psi, produzindo uma solução supersaturada de aluminato de sódio, conforme a equação 1.



As impurezas presentes na bauxita são os óxidos de ferro (hematita, magnetita, goethita e outros), sílica, titânio e aluminossilicatos não se dissolvem nestas condições e são filtrados e descartados, que é o resíduo conhecido como lama vermelha. Parte dos compostos orgânicos presente na bauxita são solubilizados e causam efeitos no processo.

Esta solução supersaturada segue para a etapa de precipitação para obtenção do hidróxido de alumínio, conforme a equação 2, que em seguida é calcinado para obtenção do óxido de alumínio (produto), conforme a equação 3.



A fração líquida, denominada licor Bayer, retorna a etapa de digestão, onde é realizada a correção de concentração cáustica, para iniciar um novo ciclo. Por ser um processo de cíclico, as impurezas orgânicas solubilizadas ficam sendo acumuladas no licor Bayer. Uma forma de eliminar parte das impurezas é através da perda de soda pela lama vermelha, porém os custos são elevados.

1.2 Substâncias orgânicas presente na bauxita

O composto orgânico (matéria orgânica) presente na bauxita (solo) pode ser dividido em dois grupos fundamentais. O primeiro é constituído pelos produtos da decomposição dos resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano como proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas e outros. O segundo grupo é representado pelas substâncias húmicas propriamente ditas, constituindo aproximadamente 90% da reserva total do carbono orgânico. As substâncias húmicas podem ser classificadas segundo a sua solubilidade, reatividade e tamanho de suas moléculas em humina, ácidos húmicos e fúlvicos (Power *et al.* (1990)). A humina é a fração insolúvel tanto em meio alcalino como em meio ácido, o ácido húmico é a fração escura extraída geralmente em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído e os ácidos fúlvicos são frações coloridas alcalino-solúveis que se mantêm em solução após a remoção dos ácidos húmicos por acidificação (Beckam *et al.* (1993)).

1.3 Substâncias húmicas

A matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grupos fundamentais. O primeiro é constituído pelos produtos da decomposição dos resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano como proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas e outros. Essas macromoléculas constituem, aproximadamente, 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico nos solos minerais. O segundo grupo é representado pelas substâncias húmicas propriamente ditas, constituindo 85 a 90% da reserva total do carbono orgânico (Kononova (1961)). A formação das substâncias húmicas se dá por inúmeros mecanismos e rotas bioquímicas, que são mais ou menos atuantes de acordo com a quantidade do substrato orgânico e das condições químicas e ou bioquímicas do meio onde se processam essas reações (Stevenson (1994)). Embora as substâncias húmicas não sejam consideradas polímeros, por não apresentarem uma unidade básica definida que se repita regularmente (Hayes *et al.* (1989)), as mesmas se constituem de uma série de unidades estruturais aromáticas, produzidas pela degradação microbiana de compostos orgânicos, que se ligam por meio de ligações covalentes, formando o núcleo da macromolécula (Guggenberg *et al.* (1994)). A partir desse núcleo aromático são associados outros compostos existentes no meio, como compostos nitrogenados e

substâncias alifáticas (Power *et al.* (2012)). Ao longo da macromolécula húmica são encontrados diversos grupos funcionais, entre os quais estão os grupos fenólicos e carboxílicos. De acordo com as condições do meio, força iônica e pH, os grupos funcionais da molécula orgânica podem estar ionizados, representando importante fonte de carga para a capacidade de troca catiônica do solo e fazendo com que está se comporte como um polieletrólito (Hayes *et al.* (1989)).

As substâncias húmicas podem ser classificadas segundo a sua reatividade e solubilidade, o que de certo modo, depende do tamanho de suas moléculas. São classificadas em humina, ácido húmicos e fúlvicos. A humina é a fração insolúvel tanto no meio alcalino como no meio ácido, o ácido húmico é a fração escura extraída geralmente em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído e os ácidos fúlvicos são frações coloridas alcalino-solúvel que se mantêm em solução após a remoção dos ácidos húmicos por acidificação e possuem um maior conteúdo de grupos funcionais ácidos (Power *et al.* (2012)). Alguns autores consideram ainda os ácidos himatomelânicos, que são a fração solúvel em álcool dos ácidos húmicos (Kononova (1961)). Nas substâncias húmicas somente frações de massa molecular menor são biologicamente ativas. A maior parte do carbono orgânico da superfície do planeta encontra-se na matéria orgânica humificada, ou seja, nas substâncias húmicas.

1.4 Humatos

Humatos são componentes orgânicos de alta massa molecular. A maioria do carbono orgânico não é solúvel em água em pH neutro (a química dos solos e pH são fatores importantes para transporte) mesmo com água fervendo não é possível remover uma fração significativa. A concentração de orgânicos no solo geralmente diminui com a profundidade, sendo maior na interface solo / bauxita (Kononova (1961)). Os principais minerais presentes nas camadas superiores do depósito de bauxita são gibbsita e hematita, dando lugar para uma predominância de quartzo e hematita mais embaixo. Segundo (Power *et al.* (1990) e Power *et al.* (2012)), a hematita e a gibbsita são os melhores absorventes de orgânicos seguido da caulinita enquanto o quartzo não

apresenta capacidade de absorção. As camadas com mais orgânicos absorvidos são também as que apresentam bauxita de melhor qualidade (maior teor de gibbsita).

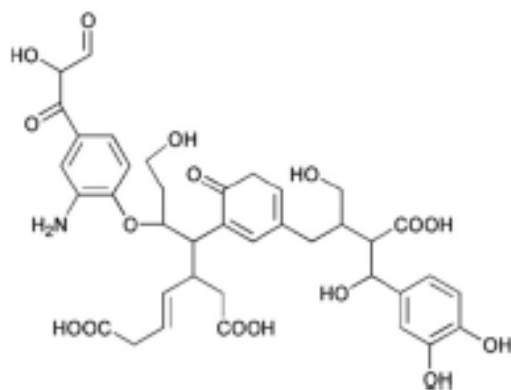


Figura 1: molécula hipotética do ácido húmico (30)

Quando este ácido é decomposto na solução cáustica é originado outros compostos de menor massa molecular conforme figura 2:

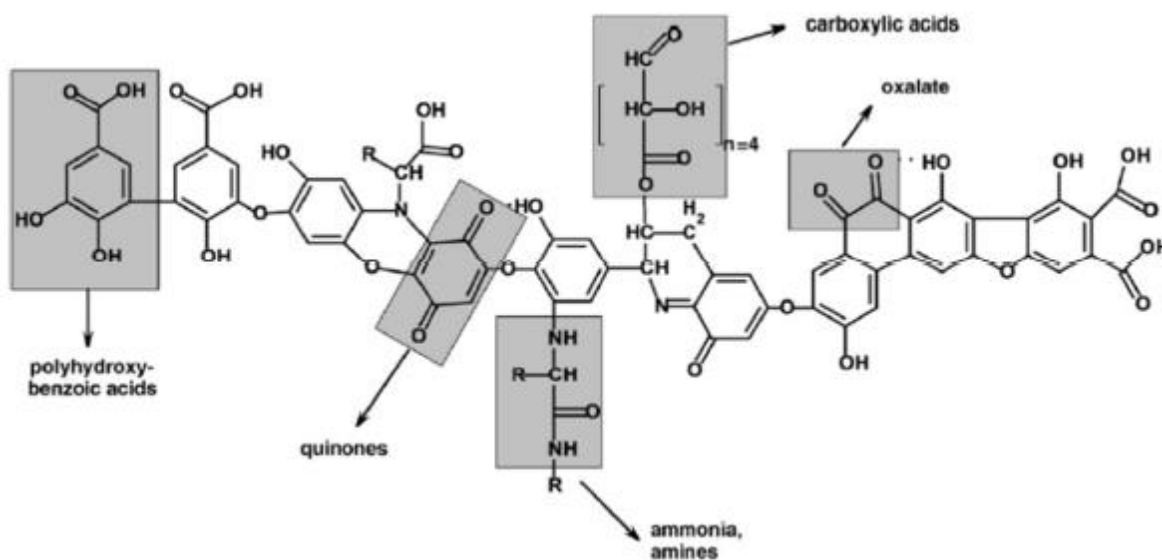


Figura 2: Humatos e possíveis originações de compostos orgânicos de menor massa molecular (Power *et al.* (2012)).

Os materiais húmicos não são compostos que fazem ligações, mas consiste na agregação de moléculas de menor massa molecular.

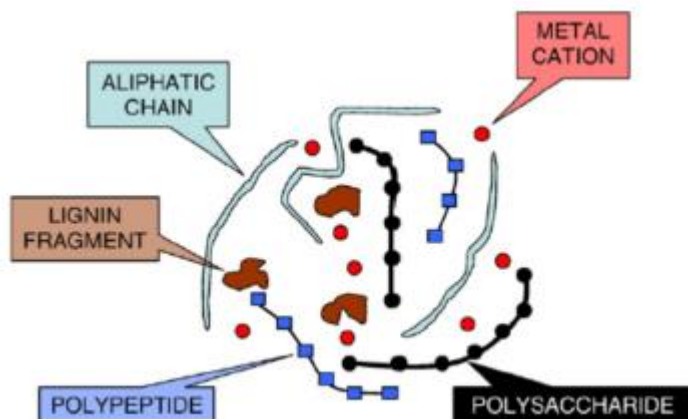


Figura 3: Agregação dos compostos de menor massa molecular (Simpson *et al.* (2002)).

Uma outra fonte de orgânicos na bauxita são através das raízes (madeira), onde os principais compostos são lignina e polissacarídeos (particularmente celulose) (Power *et al.* (1990)).

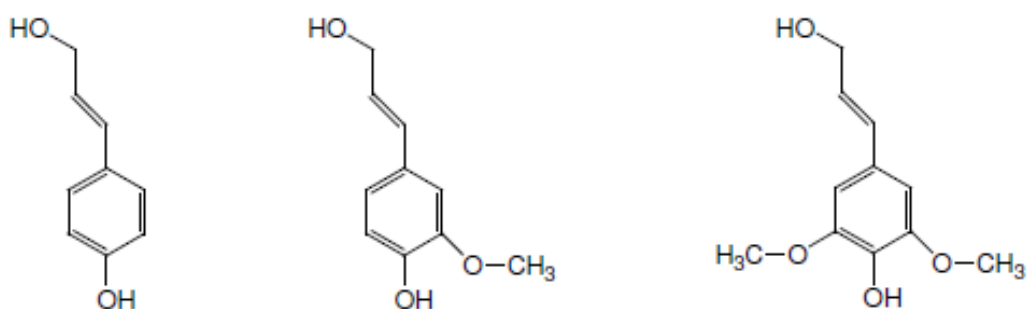


Figura 4: Fórmula molecular dos polissacarídeos presente na matéria orgânica da bauxita (Power e Tichbon (1990))

1.5 Comportamento dos orgânicos no licor Bayer

Os orgânicos entram no processo Bayer através da bauxita durante o processo de digestão, sendo por processos naturais como lixiviação, homogeneização mecânica (escavação por animais e insetos), metabolismos biológicos, penetração das raízes e vegetações densas são responsáveis por contribuir significativamente para os níveis de material orgânico no minério.

A extração dos orgânicos começa na bauxita em contato com a soda cáustica durante a moagem e a reação continua durante outras etapas antes da digestão (dessilicação por exemplo), entretanto, a grande extração é na digestão (Solymár *et al.* (1965)).

Existem outros processos que influenciam a quantidade e natureza dos orgânicos, como:

- Degradação e perda do processo incluindo depósito de resíduo;
- Absorção e precipitação associado com o resíduo de bauxita, produtos da alumina, incrustações e causticização;
- Perdas para a atmosfera através da formação dos COV (Compostos Orgânicos Voláteis);
- Inputs por outras fontes que não seja a bauxita, como: floculante, auxiliar de desaguamento, modificador de crescimento dos cristais e impurezas da soda;
- Remoção de orgânicos do processo.

Segundo Grocott (1988) estima-se que apenas 50% do carbono presente na bauxita persista no licor e que aproximadamente 10% seja convertido em oxalato. Os 40% restante é purgado com o resíduo ou convertido em carbonato, conforme a figura 5.

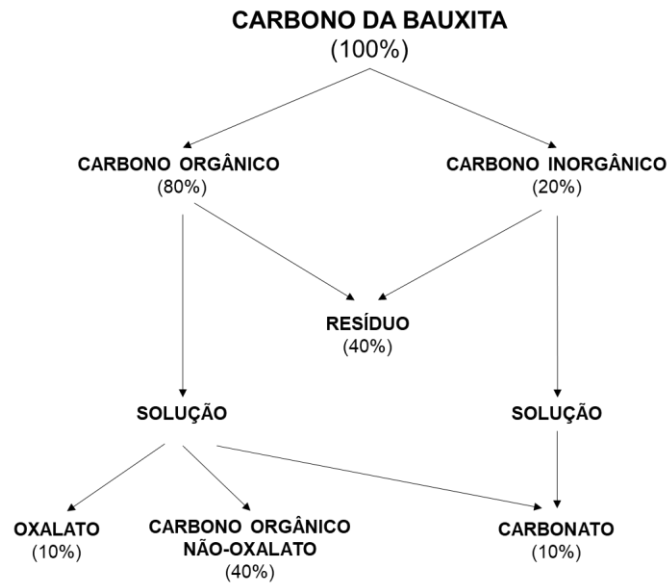


Figura 5: Balanço de massa para o carbono orgânico presente na bauxita digerida a 150°C (adaptado de (Grocott (1988)))

Os compostos orgânicos acumulam-se no licor pelo processo de recirculação até determinada concentração em função da complexa interação de inputs, outputs e reações. A presença de compostos orgânicos aumenta o consumo de matérias prima, reduz a eficiência de produção e diminui a qualidade da alumina.

A mitigação dos efeitos dos compostos orgânicos requer à instalação de equipamentos adicionais que aumentam os custos operacionais (Rosenberg (2017)). Os compostos orgânicos voláteis emitidos da digestão e de outras partes da refinaria podem aumentar as questões de preocupação com a saúde e segurança.

Além dos compostos orgânicos, existem compostos inorgânicos que são formados na digestão. Portanto, a concentração do íon sódio no licor, que é convencionalmente expresso como teor de Soda Total (ST), deve ser considerada uma combinação de soda alcalina e não alcalina. Somente os íons de sódio que são úteis para o processo Bayer são aqueles associados com hidróxido e ânions de aluminato, exemplo o Teor Cáustico (TC). O restante que está ligado com o carbonato, ânions de ácido orgânico e inorgânico, não agrega valor e está tecnicamente e economicamente carregado no licor. Em geral, os parâmetros têm sido encontrados para ter uma maior influência nas propriedades físicas são Soda Total (ST) e teor de alumina, sendo que a Soda Total (ST) tem maior

impacto. É estimado que 10 g/L de qualquer impureza aumenta a densidade em aproximadamente 1%.

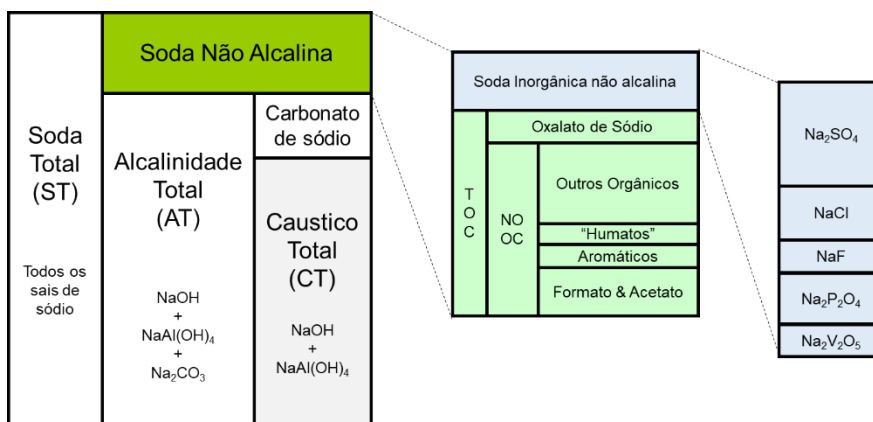


Figura 6: Representação esquemática da distribuição das espécies no licor do processo Bayer e suas nomenclaturas. Nota: TS, TA, TC e TOS são expressos como g/L de Na₂CO₃ equivalente (adaptado de (Power et al. (2012))).

1.6 Efeitos das impurezas no licor Bayer

O cash cost de uma refinaria de alumina é diretamente influenciado pela produtividade do licor. Tipicamente somente a metade da alumina contida no licor após a digestão é recuperada na etapa da precipitação, o restante é recirculado com o licor e é improdutivo. Como é conhecido desde 1930 que os compostos orgânicos têm uma influência negativa na produtividade do licor (Gynra e Lever (1979)) e existem três principais formas que isto pode ocorrer.

Primeira: a presença de ânions de ácidos orgânicos (e o que os íons de carbonato que estão presentes como o resultado da degradação oxidativa dos ácidos orgânicos) requer uma quantidade equivalente de cátions, em particular íons sódio, para manter o balanço de carga, que reduz o número de íons sódio disponível para o balanço de íons hidróxido e aluminatos. Segunda: que compostos orgânicos podem adsorver na superfície da semente e afetar a cinética de precipitação da gibbsita, que reduz a produtividade da precipitação (Reyhani *et al.* (1999)). Terceira: efeitos de absorção e a influência da cristalização do oxalato de sódio sólido pode ter um maior efeito na distribuição da gibbsita precipitada (Sonthalia *et al.* (2013)). Isto tem um efeito indireto na produtividade

da precipitação devido as medidas necessárias para manter uma granulometria aceitável (Chen *et al.* (2005) e Power *et al.* (2012) e Sonthalia *et al.* (2013)).

1.6.1 Efeito termodinâmico – Soda total

A produtividade máxima teórica da refinaria, Y_t , é definido e medido pela diferença do teor de alumina ($\Delta \text{Al}_2\text{O}_3$) digerida e o teor de alumina após a precipitação vezes o teor cáustico da solução (TC), conforme a equação 4 (Misra (1979)).

$$Y_t = (\Delta \text{Al}_2\text{O}_3) * \text{TC} \quad \text{Equação 4}$$

A refinaria opera com o TC máximo possível, que é determinado pela concentração máxima de soda total (ST), isto inclui soda associada com as impurezas orgânicas, desta forma, qualquer aumento das impurezas reduz o TC e também a produtividade. Porque a influência do TC está relacionada ao equilíbrio, que é essencialmente um efeito termodinâmico. A presença do TOC (Total Organic Carbon) pode se atribuir como a diminuição da capacidade de carga do licor para os íons aluminato.

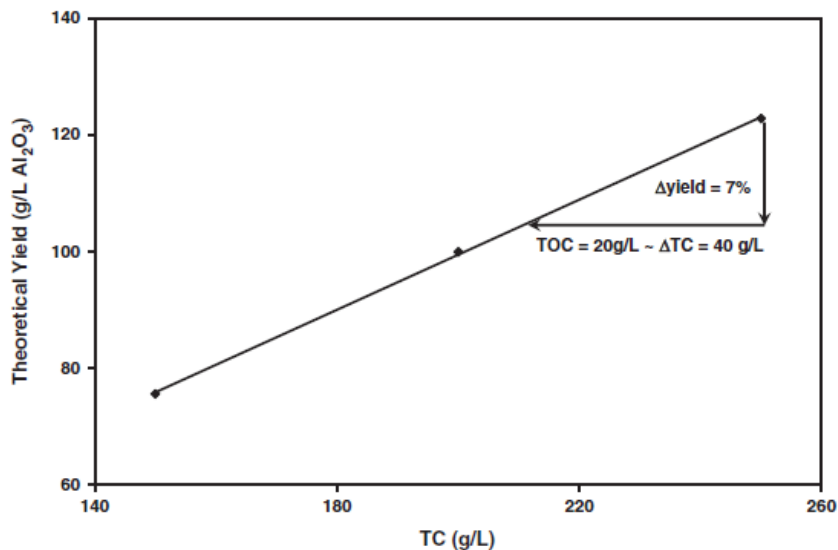


Figura 7: Exemplo Produtividade teórica em função do TC, mostrando o impacto de 20 g/L de TOC (assumindo relação TOS/TOC de 2) (Power *et al.* (2012))

1.6.2 Efeito cinético - Contaminação da semente

Tem sido estudado desde 1950 que as impurezas no licor, sejam orgânicas e inorgânicas, podem afetar consideravelmente a produtividade da precipitação (Power *et al.* (1990)). A contaminação da semente apresenta três possíveis formas de ação: (a) redução de velocidade da taxa de precipitação, (b) inibição temporária, que tem sido relatado como “período de indução”, e (c) indução permanente.

Foi descoberto que o glucosesacarato, um produto de degradação de açúcares que podem estar presentes como um resultado da degradação de orgânicos da bauxita e/ou no amido adicionado como floculante, tem um efeito inibidor significativo na precipitação. Os efeitos dos ânions orgânicos na precipitação dependem de sua estrutura química e das condições da precipitação. Por exemplo, compostos com dois ou mais grupos de hidroxila tende a inibir a precipitação pela adsorção na superfície, enquanto compostos mono-hidroxilos tendem a adsorver sem afetar a taxa de precipitação. Alguns compostos afetam a taxa de precipitação e também a morfologia, enquanto outros tem um pequeno ou nenhum efeito sobre ambos (Power *et al.* (2012)). A maioria dos compostos considerados não são encontrados em quantidades detectáveis no licor Bayer, mesmo que muitos sejam esperados se serem formados durante a digestão da bauxita.

A presença de inibidores orgânicos afeta não somente a produtividade da precipitação, mas também as formas e número de partículas formadas. Os efeitos exatos na forma das partículas são complexas e dependem da natureza do inibidor e das condições de cristalização, em particular se as condições favorecem a nucleação, aglomeração ou crescimento, embora o mecanismo fundamental (molecular) de inibição parece ser independente do regime de cristalização macroscópica.

Foi descoberto que há inserção destes aditivos orgânicos dentro dos cristais na etapa de crescimento e também nas formas moleculares complexas com alumínio em soluções básicas (Sonthalia *et al.* (2013) e Reyhani *et al.* (1999)).

O cristal de gibbsita desenvolvido é composto por dois átomos de alumínio cercado por 10 grupos hidroxílicos, compartilhando entre eles, conforme figura abaixo:

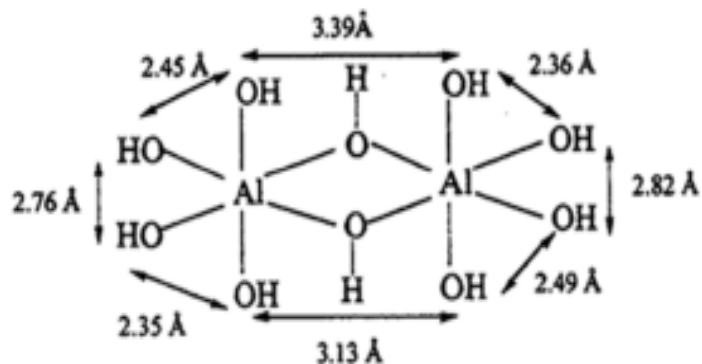


Figura 8: Geometria do cristal de gibbsita (Sonthalia *et al.* (2013))

A habilidade do aditivo orgânico em reduzir a taxa de aglomeração e alterar o crescimento do cristal está relacionado com a capacidade dele em formar um complexo molecular com a gibbsita. Há uma forte correlação entre as distâncias dos átomos de oxigênio sobre as moléculas ativadas quando comparado com aquela molécula de gibbsita no crescimento, em função da inibição do crescimento do cristal. Portanto, quanto melhor for este ajuste entre as distâncias entre os grupos hidroxilos do ácido carboxílico e dos átomos de oxigênio na superfície da gibbsita, maior será a inibição no crescimento dos cristais (Sonthalia *et al.* (2013)).

Adicionalmente, a força do ácido carboxílico para agir como um inibidor aumenta com o número de grupos (-CHOH) ao longo da cadeia principal. Alternativamente, quando dois ácidos tem um número igual de grupos carboxílicos, os ácidos que possuem menor cadeia carbônica são os mais eficazes para inibir o crescimento do cristal.

Em licor Bayer livre de contaminantes, os cristais de gibbsita tem sua morfologia na forma hexagonal, conforme a figura 9:

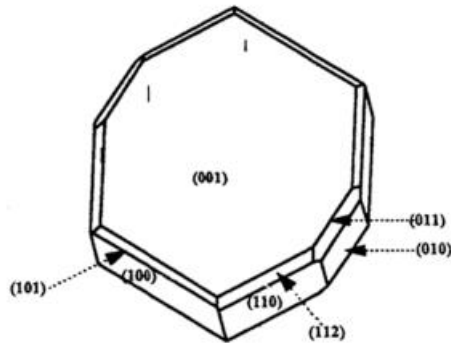


Figura 9: Morfologia do cristal de gibbsita (Sonthalia *et al.* (2013))

A adição de vários ácidos carboxílicos altera a morfologia do cristal. Por exemplo, usando ácidos málico, tartárico e tartrônico 100 e 101, as faces do cristal são mais desenvolvidas resultando em uma estrutura mais acicular (como uma agulha) onde o ácido oxálico produz cristais mais laminares, com um desenvolvimento das faces 101 e 102. Foi também descoberto que poli álcoois são inibidores mais fortes do que os ácidos poli carboxílicos. Para uma mesma dosagem de 0,02 M de aditivo, a aglomeração da gibbsita é somente desacelerada pelo ácido enquanto com o álcool é completamente interrompida (Reyhani *et al.* (1999)).

1.6.3 Efeito do oxalato

Estudos minuciosos da complexa interação entre o oxalato de sódio e da gibbsita sólida durante a cristalização tem mostrado que a superfície de cada sólido pode fornecer sítios de nucleação um para o outro. Também, as substâncias orgânicas podem ter efeitos significantes em ambos promovendo ou inibindo estas interações. Estes efeitos podem ter influência dramática nas formas e na distribuição do tamanho de partículas dos produtos sólidos, bem como na produtividade alcançada da precipitação (Reyhani *et al.* (1999)). Dados mostram que as partículas de gibbsita são núcleos preferidos para a cristalização do oxalato. Enquanto algumas nucleações de oxalato foram observadas na gibbsita em solução de aluminato de sódio puro, parece ocorrer somente num pequeno número de sites. Verifica-se que o crescimento não era epitaxial (película de espessuras finas depositada sobre o cristal) e, por conseguinte o cristal de oxalato estava ligado apenas fracamente aos cristais de gibbsita.

Um exemplo da competição entre os cristais da gibbsita e o oxalato, durante a etapa de crescimento, pode ser identificado na figura 10, obtida em um MEV (microscópio eletrônico de varredura), em que um cristal de oxalato (acicular) interrompe o crescimento normal do cristal de gibbsita (hexagonal).

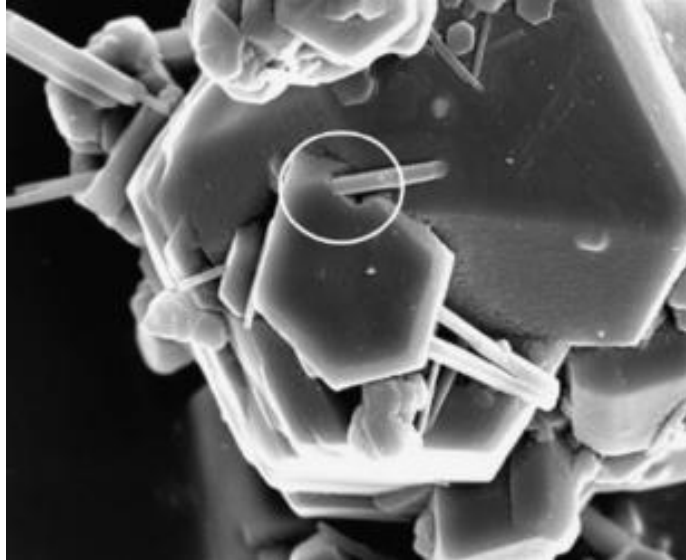
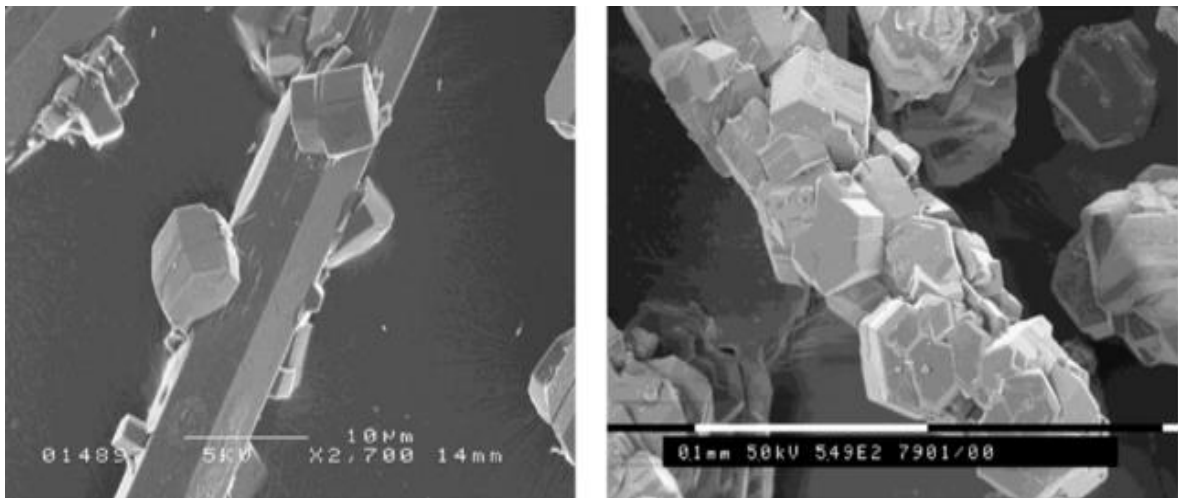


Figura 10: Agulhas de oxalato competindo com cristal de gibbsita na etapa de crescimento
(Reyhani *et al.* (1999))

Por outro lado, as agulhas de oxalato parecem ter sites que são favoráveis para nucleação da gibbsita. Como resultado da formação dos cristais simples nucleado nos cantos da superfície do oxalato, podem levar a geração de uma grande população de cristais muito finos grudados nos cristais de oxalato. Tem sido observado que o oxalato nucleia preferencialmente sobre as faces finais dos cristais de oxalato acicular, que leva a sugestão de que a preferência por cantos pode ser melhorada porque eles revelam as faces, possivelmente indicando alguma diminuição da epitaxia (película depositada) (Reyhani *et al.* (1999)).

A figura 11 mostra o estágio inicial de nucleação da gibbsita no oxalato e também após 24 horas as agulhas de oxalato estão completamente revestidas pelos cristais de gibbsita. Desta forma, a presença de agulhas de oxalato estimula a formação núcleos de gibbsita, e ao mesmo tempo inibe a aglomeração. Esta combinação de efeitos explica,

pelo menos uma parte, o fenômeno bem conhecido da geração de finos na presença de oxalato na fase sólida no processo Bayer (Reyhani *et al.* (1999)).



a) Tempo de 4 horas

b) tempo de 24 horas

Figura 11: Gibbsita crescendo nas agulhas de oxalato em teste de laboratório (Reyhani *et al.* (1999))

Efeitos diretos: a cristalização do oxalato de sódio tem mostrado que os ânions de oxalato reduzem a taxa de crescimento da gibbsita pela absorção nos sites de crescimento, mas este efeito é menor em comparação aos outros ânions mais fortes absorvidos. Os efeitos dominantes do oxalato são causados pela cristalização do oxalato de sódio e as interações que ocorrem entre o oxalato e a gibbsita.

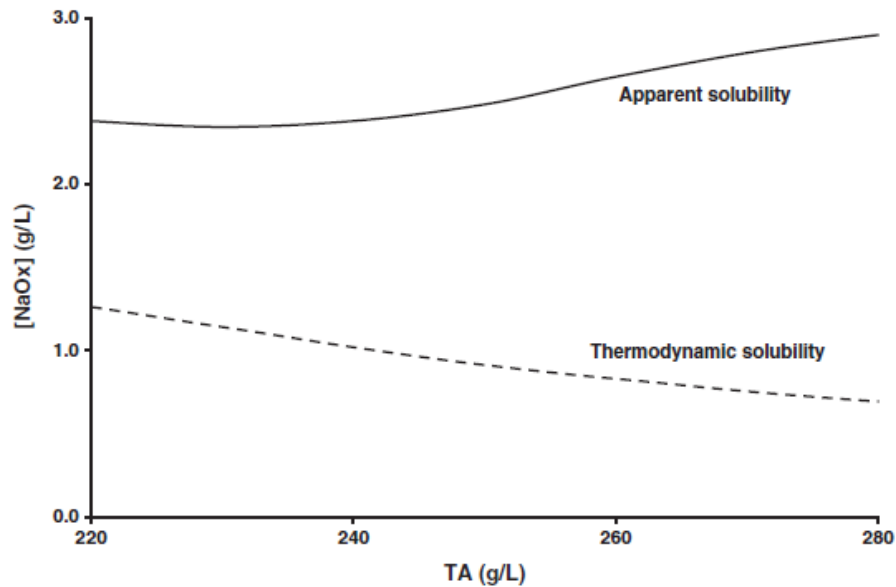


Figura 12: Comportamento da solubilidade aparente em comparação com a solubilidade termodinâmica, para um licor de uma planta com bauxita Austrália (Beckhan e Grocott (1993))

1.6.4 Efeito do Gluconato

Determinados ânions de ácido orgânico são conhecidos por serem capazes de estabilizar soluções de aluminato para prolongar e prevenir a precipitação da gibbsita, mesmo quando a solução está neutralizada em pH 7. Tartarato e gluconato são particularmente eficazes neste aspecto, e são a base para o método de determinação da concentração de alumina no licor. Em alta concentração, o gluconato substitui um dos ânions hidroxila, inibindo a precipitação. Em baixa concentração, o gluconato tem mostrado ter um efeito na precipitação que é muito maior do que pode ser explicado pela complexação do aluminato na solução (Beckhan e Grocott (1993)). Análises em microscópio eletrônico de cristais mostra que ocorreram significantes taxas de rugosidade na superfície durante o período de indução, correspondendo para a formação de um novo site de crescimento pela nucleação secundária. Isto mostra que a taxa de rugosidade da superfície foi muito menor na presença de gluconato, que é consistente com a observação de um período de indução prolongado da precipitação e uma menor taxa de crescimento. Foi concluído que há uma menor taxa de crescimento na presença de gluconato devido a uma redução da

área superficial disponível para cristalização, mas não para uma alteração na atividade da superfície (Beckhan e Grocott (1993)), exemplo é o mecanismo de inibição foi pelo bloqueio simples em vez de que uma mudança fundamental na química das sementes da gibbsita.

A concentração de gluconato suficiente para cobrir somente 3,5% da superfície total da semente pode ser suficiente para reduzir a taxa de cristalização para aproximadamente zero, indicando que o gluconato adsorve preferencialmente para locais de crescimento ativos.

Tabela 1: Efeito do gluconato, na fase de cristalização, em função da concentração de gluconato (Watling (2000))

[Gluconato] (mM)	1	2	3	4	5	6
1º Nucleação	Impedido					
2º Nucleação	Promovido		Suprimida			
Período de indução	Aumentado					
Aglomeração	Atrasada					
Taxa de crescimento	$\times 10^{-3}$		$\times 10^{-4}$		~ 0	

Segundo (Wating (2000)), mesmo que uma pequena quantidade deste inibidor de precipitação na planta pode ter um impacto significativo. Uma adição de 0,07 g/L de carbono (1 mM) na forma de gluconato para um licor sintético (inicialmente sem carbono) é similar ao efeito de todas as impurezas na planta contendo aproximadamente 30 g/L de carbono assim como carbonato e impurezas inorgânicas.

1.6.5 Compostos poli-hidroxi alifáticos – os Aditols

Os aditols são hidróxi alcanos de cadeia linear, com um único grupo hidroxílico em cada átomo de carbono com fórmula: $\text{CH}_2\text{OH}-[\text{C}^*\text{HOH}]_n - \text{CH}_2\text{OH}$

Os compostos orgânicos com grupos hidroxílicos adjacentes deveriam ter uma forte afinidade com a superfície da gibbsita (Smith *et al.* (1996)). Compostos que, além disto, tem um ou mais grupo de ácido carboxílico foram encontrados adsorvidos mais fortemente que aqueles sem, e a adsorção aumentou com o comprimento da cadeia

carbônica. Verifica-se que o grau de inibição na produtividade depende linearmente do grau da cobertura superficial independente da identidade do adsorvente.

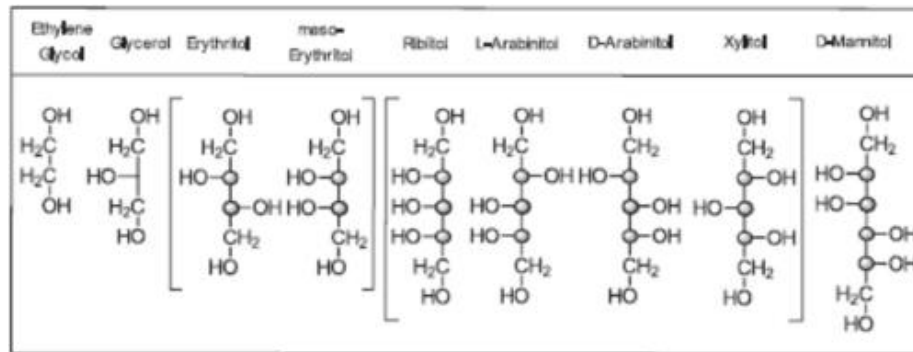


Figura 13: Os primeiros nove aditols (estereoisômeros entre parênteses) possuem os centros quirais identificados com círculos (Smith *et al.* (1996))

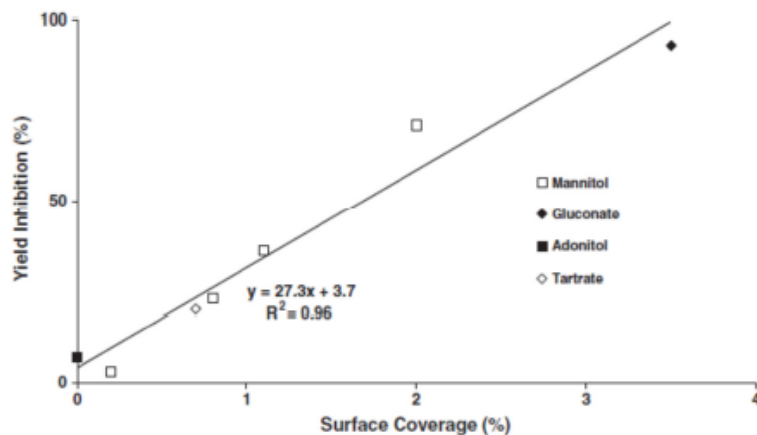


Figura 14: Gráfico de relação entre a superfície coberta e a inibição da produtividade para dois alditóis (manitol e adonitol) e dois ácidos hidróxi-carboxílicos (gluconato e tartarato) (Coyne *et al.* (1994)).

Para o íon da gibbsita precipitar, duas etapas chave são requeridas: a primeira o íon deve adsorver na superfície e o segundo as espécies de alumínio devem transitar do estado de coordenação tetraédrico para octaédrico para se tornarem devidamente incorporado no sólido. Uma possível explicação do poderoso efeito de inibição do alditól pode, portanto, estar relacionado com a estabilização do alumínio coordenado tetraédricamente

por complexação, com a seguinte forma: Os alditóis formam complexos com alumínio substituindo dois ou três dos grupos hidróxido nos íons aluminato originais (Simpson *et al.* (2002)).

Isto deixa pelo menos um grupo hidroxilo que pode ser eliminado para permitir que o alumínio se ligue a um local de crescimento na superfície. A transição para a coordenação octaédrica seria então inibida pela presença do quelante do alditol, resultando no bloqueio do complexo no local. Verifica-se que o grau de inibição se correlaciona com o grau relativo em que estes compostos são capazes de formar complexos com íons metálicos em solução aquosa. Estes resultados sugerem que o modo de ação dos alditóis inibindo a cristalização da gibbsita pode não ser por contaminação de locais em linha por adsorção direta do composto orgânico, mas que pode ser o complexo alumínio-alditol, não o alditol propriamente dito, que se liga a locais de crescimento e faz com que sejam desativados.

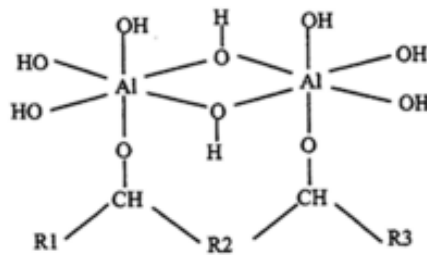


Figura 15: Complexo alumínio-alditol em solução (Seysiecq *et al.* (1999))

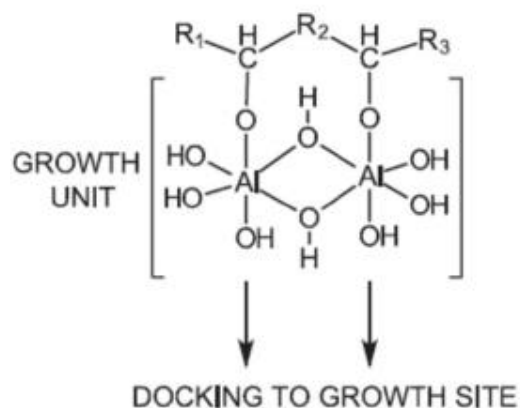


Figura 16: Representação esquemática de uma partícula de gibbsita com um composto orgânico polihidroxiado, que o acoplamento desta unidade a um sitio bloqueia efetivamente o crescimento adicional deste local (Seyssiecq et al. (1999))

1.6.6 Compostos carboxilatos

Em soluções neutras ou ácidas, muitos carboxilatos têm fortes interações com as superfícies da gibbsita. Os dicarboxilatos de baixa massa molecular, incluindo oxalato, malonato e succinato (que estão todos geralmente presentes em licores de processo Bayer) mostram adsorção significativa, mas apenas abaixo de pH 9. Consequentemente, a presença de carboxilatos alifáticos simples parece ter pouco efeito na precipitação de gibbsita, além do efeito agregado sobre a força iônica do licor (Loh *et al.* (2010)).

O lactato, o acetato e o succinato têm efeitos significativos na produtividade e na distribuição do tamanho das partículas do produto sob condições de precipitação não semeada por carbonatação do licor, aparentemente devido a efeitos no período de indução. A ordem observada do efeito é: p-metil benzoato > benzoato > m-metil benzoato > o-metil benzoato.

Verificou-se que esta ordem se correlacionava com a ordem da carga líquida no grupo ácido carboxílico, tendo como base o efeito foi racionalizado em termos de um modelo electrostático da interface solução / interface gibbsita.

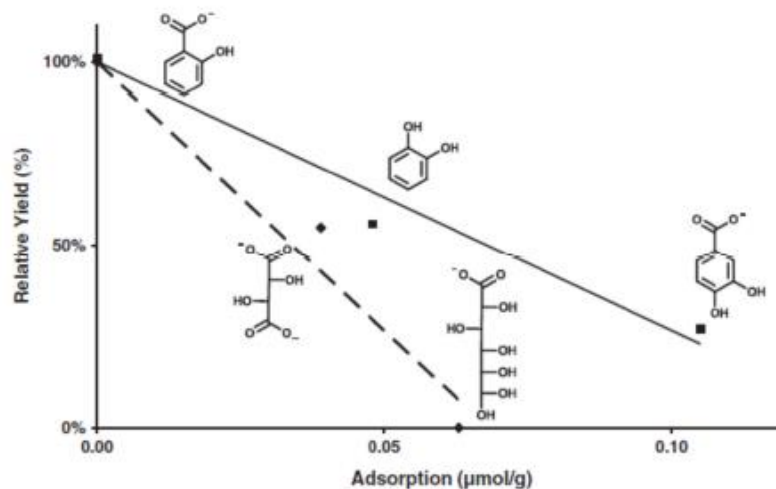


Figura 17: Relação da produtividade da precipitação em função da adsorção de compostos orgânicos individuais, em duas séries: 1. aromáticos: 2-hidroxibenzoato (salicilato), 1,2-dihidroxibenzeno (catecol) e 3,4-hidroxibenzoato (3, 4-DHBA), e 2. alifáticos: tartarato e gluconato (Loh *et al.* (2010))

Os efeitos de inibição de três carboxilatos de benzeno também foram avaliados, e todos foram estabelecidos para aumentar a produção. Este efeito foi atribuído a aumentos na área de superfície total dos sólidos devido ao aumento da nucleação secundária. Por exemplo, aumentos na geração de finos causados pela presença de policarboxilatos de benzeno, o que por sua vez aumenta a área de superfície disponível para precipitação e assim aumenta a produtividade de precipitação. Estes resultados indicam que a adsorção através de grupos hidroxilos emparelhados ocorre por um mecanismo diferente do que a adsorção através de grupos ácido carboxílico. Conforme mostrado acima, o primeiro parece estar associado a interações diretas com alumínio, seja em unidades de crescimento ou diretamente na própria superfície, resultando na desativação permanente dos locais de crescimento. Por outro lado, a presença de grupos de ácidos carboxílicos sozinhos parece resultar na formação de um aumento no número de núcleos secundários que não aderem à superfície de crescimento, provocando um aumento no número de partículas finas e, conseqüentemente, uma maior área de superfície global para precipitação.

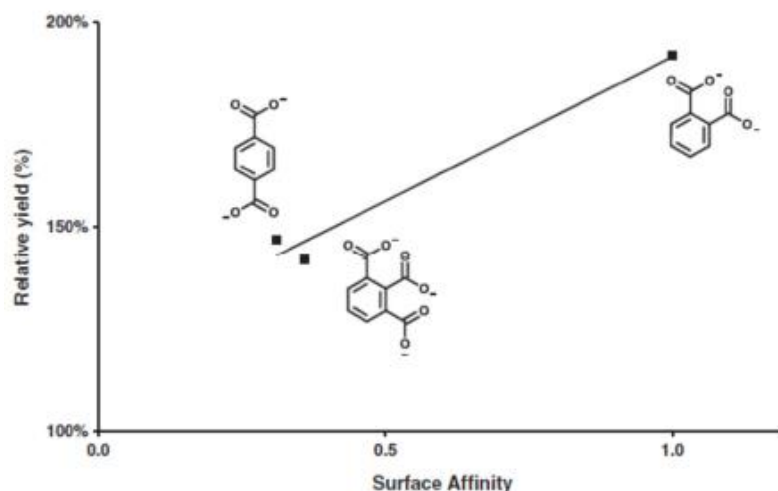


Figura 18: A relação da produtividade da precipitação em função da "afinidade superficial" dos compostos à gibbsita tal como definido por Picard et al. (2002) para os polícarboxilatos de benzeno, mostrando efeitos de aumento do rendimento

1.6.7 Outros efeitos no processo

Além dos efeitos mencionados nos itens anteriores, os orgânicos são responsáveis pela coloração escura do licor e conseqüentemente reduz a alvura do produto, e isto é um problema quando o hidrato é vendido para a indústria química.

Essas pequenas moléculas orgânicas (especialmente oxalatos) podem ter efeitos prejudiciais sobre as várias etapas do processo Bayer, como:

- A contaminação da superfície das sementes do hidrato, impedindo assim a aglomeração. Isto leva a um tamanho de partículas de hidrato muito fina, o que torna o hidrato difícil de decantar. O hidrato não decantado acaba no licor fraco o qual é re-circulado para os digestores através dos evaporadores.
- O hidrato fino re-circulado provoca incrustações dos tubos do evaporador, redução de transferência de calor e rendimento. Este, por sua vez, resulta em menores taxas de evaporação e maiores perdas de soda.
- O hidrato fino re-circulado também leva a uma redução da produção de alumina posto que, para manter a relação de alumina ideal, menos bauxita pode ser processada.

1.6.8 Sumarizando os efeitos dos orgânicos no licor / processo Bayer

Sumarizando os efeitos avaliados dos compostos orgânicos presente no licor Bayer e as consequências para o processo, foi elaborada a tabela abaixo para auxiliar na identificação / tomada de decisão quanto houve um aumento de concentração de qualquer substância ou efeito no processo.

Tabela 2: Compostos orgânicos e os efeitos causados no processo Bayer

Compostos	Efeito no Hidrato	Efeito na produtividade	Efeito no tamanho de Partículas	Efeito na Soda
1. Ânions de ácidos alifáticos				
1.1. Ânions mono-ácidos: cadeia reta				
Formiato	Não	Baixo	Não	Não
1.2. Ânions di-ácidos				
Oxalato	Não	Baixo	Sim	Sim
Malonato	Não	Não		
Sucinato	Não	Não	Sim	
1.3. Ânions de hidróxi-ácidos				
Lactato	?	Baixo		
Tartarato	Sim	Baixo	Sim	Sim
2. Ânions de ácidos aromáticos				
2.1. Ânions não hidroxí-acidos				
Benzoato	Sim	Baixo	Sim	
Fitalato; iso- e tere-ftalato	Sim	Aumenta	Sim	
Hime- e tri-metilato; trimesato	Sim	Aumenta	Sim	
2.2. Ânion de Hidróxi-ácidos				
Salicilato e m-salicilato	Sim	Baixo	Sim	

1.7 Tecnologias para remoção das impurezas do licor

Inúmeros métodos de controle e remoção de impurezas do licor Bayer são conhecidos, totalizando mais de 60 patentes sobre esse assunto (Rosenberg (2017) e Soucy *et al.* (2004)). Estas impurezas podem ser basicamente separadas em três categorias: oxalato de sódio, carbonato de sódio e orgânicos em geral.

Estes processos têm suas características de operação, eficiências e controles. Um fator importante a ser considerado é, além de remover estas impurezas, realizar o tratamento adequado de destruição e / ou armazenamento. O oxalato de sódio é tóxico e sua destruição ou disposição deve seguir rigorosos controles de segurança e ambiental.

A destinação do oxalato junto com resíduo do processo Bayer (lama vermelha), como uma solução ou como um sólido, não é uma prática desejável por duas razões:

- 1) Ele pode recristalizar na superfície do resíduo devido à ação capilar e uma vez que pode constituir uma poeira tóxica sendo emanada da superfície da área de disposição de resíduos de bauxita;
- 2) É solúvel e retornará à refinaria através dos sistemas de bombeamento da fração líquida contida nas áreas de disposição de resíduos. Adicionalmente, é desejável, quando possível, tentar recuperar o hidróxido de sódio que é perdido do processo durante a formação do oxalato de sódio (Rosenberg (2017)).

Serão descritos brevemente o princípio de cada um dos principais métodos de remoção e seus pontos positivos e negativos.

1.7.1 Purga de Licor (Dawsonite process)

Este processo consiste em fazer a purga de uma corrente rica em aluminato de sódio (NaAlO_2), para o borbulhamento de gás carbônico (CO_2) que reagindo formam o composto sólido conhecido como dawsonita ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$). A suspensão é filtrada, o filtrado com orgânicos, inorgânicos e outras impurezas solubilizados é purgado do processo e o sólido é enviado para calcinação. Na calcinação a dawsonita gera o aluminato de sódio novamente, que retorna ao processo. Um esquema do processo descrito está ilustrado abaixo:

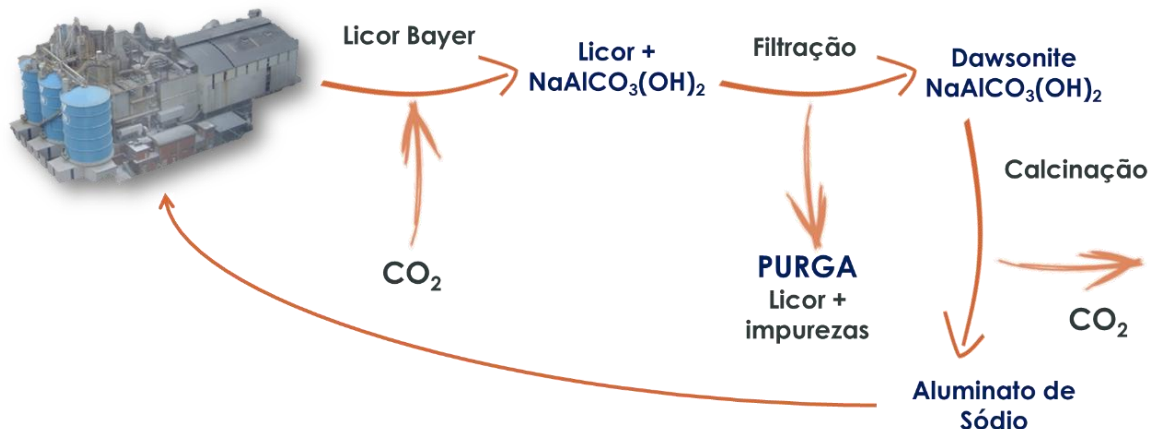


Figura 19: Esquema do processo Dawsonite

O processo Dawsonite é bastante eficiente quanto a remoção de impurezas totais, entretanto contempla uma perda significativa de cáustico e alumina na purga, o que resulta numa viabilidade pouco atrativa. Outro ponto negativo, é que do ponto de vista ambiental é pouco desejável ter que lidar com uma purga concentrada com Impurezas (Soucy *et al.* (2004)).

1.7.2 Oxidação à Úmido

A precursora dessa rota tecnológica foi a Stade Refinery (Alemanha) da VAW em 1979 (Arnsald *et al.* (1991)). Consiste na injeção de oxigênio nos tubos digestores para oxidação do TOC (Total Organic Carbon) do licor à temperatura de 270°C em que a dissolução e reação são favoráveis. Além disso, a injeção é feita no centro dos tubos digestores para garantir turbulência e evitar espaços mortos com acúmulo de gás.

A reação de decomposição dos orgânicos nos tubos digestores libera gás carbônico (CO_2), metano (CH_4) e hidrogênio (H_2). Esse é um ponto negativo, porque o oxigênio em contato com o hidrogênio, pode formar uma mistura com potencial de explosão. Um exemplo disso, foi a explosão ocorrida em 1982 na própria Stade Refinery. Outro ponto de atenção, é a formação de carbonato de sódio nos digestores (Na_2CO_3) que deve ser controlada apropriadamente para não interferir na produtividade da planta (Soucy *et al.* (2004)).

1.7.3 Liquor burning

O conceito desse processo surgiu no começo de 1900 e uma das precursoras em escala industrial foi a refinaria de Arvida, em 1954. Depois disso, outras plantas também optaram por essa rota tecnológica (Gnyra e Lever (1979) e Soucy *et al.* (2004)).

As etapas desse processo são as seguintes:

1. A soda fraca concentrada na unidade de evaporação recebe carga de bauxita ou pó de alumina e passa por operação de moagem;
2. O sólido formado é calcinado: o TOC degrada e o sódio forma carbonato de sódio;
3. O carbonato de sódio é lixiviado com soda fraca: o licor retorna ao processo e o resíduo é direcionado para o circuito de lama.

Um fluxograma simplificado do processo é representado na figura 20.

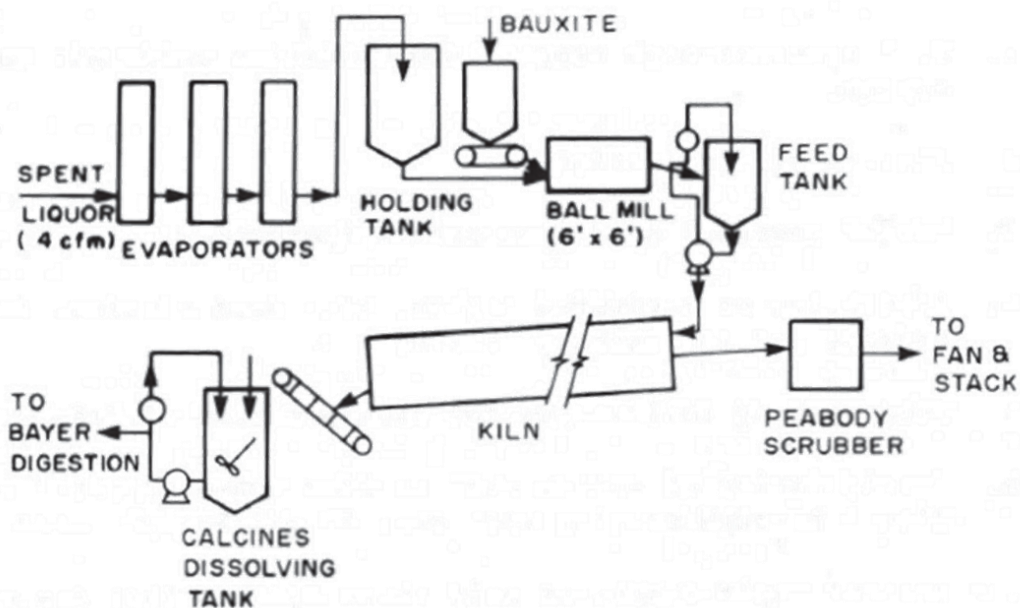


Figura 20 – Fluxograma simplificado da tecnologia Liquor Burning (Gnyra e Lever (1979))

Esse processo é efetivo na remoção do carbono orgânico total do licor Bayer, porém é operacionalmente difícil e ambientalmente desagradável devido ao odor causado pelos orgânicos degradados, possuindo um alto custo de investimento.

Para eliminar o problema de odor, algumas plantas ainda desenvolveram um sistema de lavagem de gases adicionando mais duas etapas:

- 1) Borbulhamento de gás de combustão (da etapa de calcinação) para secar e aglomerar a suspensão depois da moagem;
- 2) Operação de lavagem de gases do sistema de calcinação antes de liberá-lo ao meio ambiente.

Um diagrama de blocos está ilustrado abaixo com o processo completo:

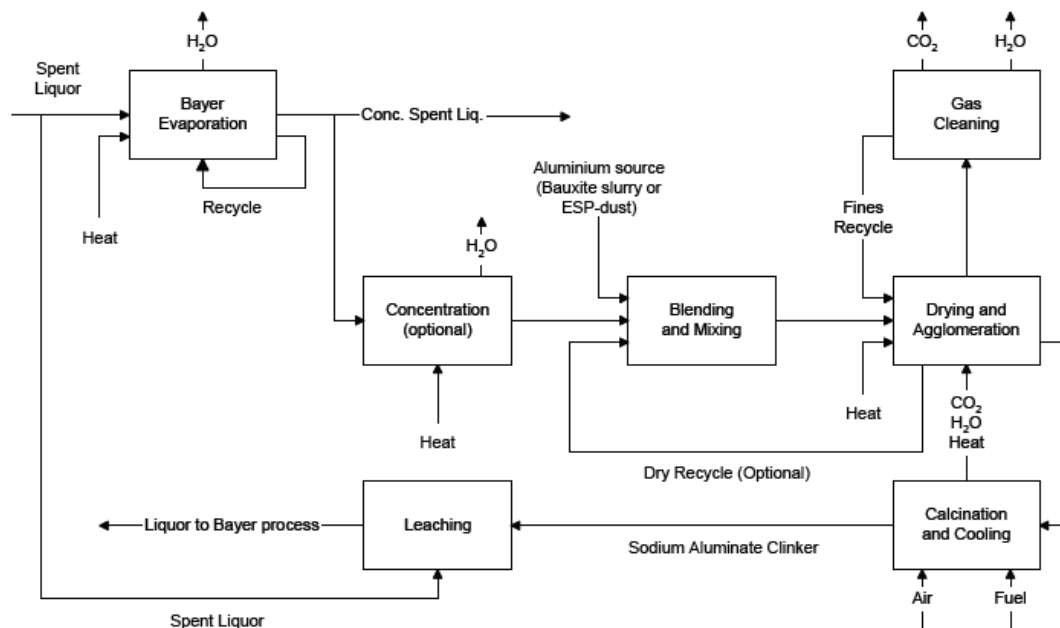


Figura 21 – Diagrama de blocos do processo liquor burning (Soucy *et al.* (2004))

1.7.4 Cristalização de Sal de Bário

A cristalização de sal de bário consiste na adição de óxido de bário (BaO) ou aluminato de bário (Ba₂AlO₂) em soda fraca para cristalização de sais de bário (orgânicos e inorgânicos), feito em 2 estágios (Soucy *et al.* (2004)). A suspensão resultante passa por filtração para remoção dos sais de bário e o filtrado retorna ao processo Bayer. À torta da filtração adiciona-se alumina e calcina-se a mistura, formando aluminato de bário que retorna ao primeiro estágio de precipitação.

O processo é simples de ser operado apesar de ser complexo e perigoso, pelo fato do bário ser um elemento tóxico.

1.7.5 Absorção parcial

Nesse processo usa-se aminas quaternárias ou hidróxido de magnésio para remoção de cadeias longas de orgânicos no licor Bayer, melhorando consideravelmente a alvura do hidrato e a cor escura do licor. Contudo, não apresenta poucos ganhos em termo de produtividade (Gnyra e Lever (1979) e Soucy *et al.* (2004)).

É uma rota de processo pouco usado devido ao alto custo dos reagentes e ao fato de desestabilizar o licor favorecendo a precipitação de oxalato, indesejável ao processo.

1.7.6 Tratamento com Plasma

Essa tecnologia, foi desenvolvida pela Alcan no ano de 1997 em parceria com a Universidade de Sherbrooke do Canadá, em escala laboratorial. Consiste no acionamento de tocha de plasma na tubulação de entrada de reator, o qual é alimentado com licor Bayer pela parte inferior (Soucy *et al.* (2004)), de acordo com a figura 22.

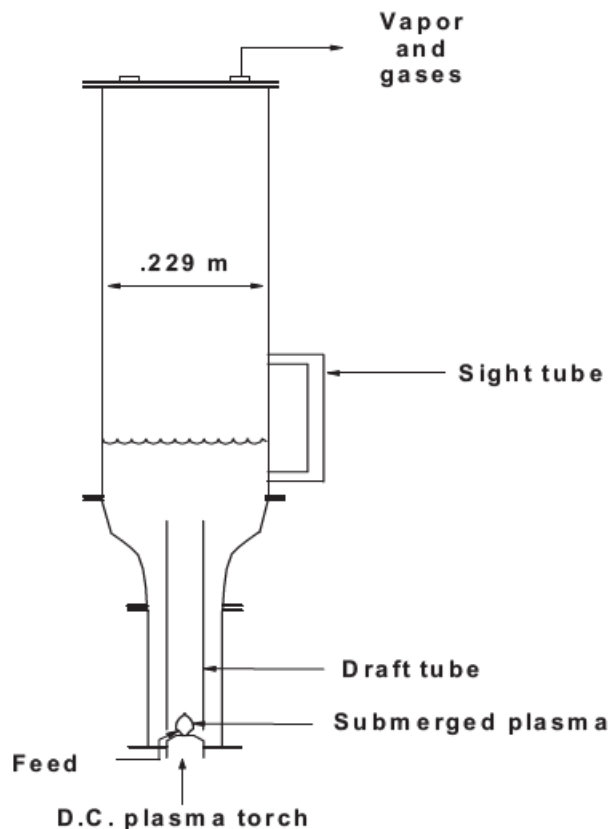


Figura 22 – Esquema de plasma em laboratório (Soucy *et al.* (2004))

A tocha de plasma, a temperaturas acima de 4000°C, degrada os orgânicos e os gases formados são retirados por tubulação na parte superior do reator e passam por sistema de tratamento apropriado. Além disso, é um processo que não forma carbonato de sódio e nem incrustações nas tubulações e paredes do reator, diminui consideravelmente a espumação do licor e deixa sua cor mais clara. Apesar, dos ótimos resultados, redução do TOC de 7,4 g/L para 5,9 g/L em 10 min, essa rota ainda não é viável em escala industrial.

1.7.7 Ozonização do Licor

A precursora da ozonização do licor foi a refinaria de Arvida, em 1971. O processo consiste em borbulhar o licor com ar contendo 2-3% de ozônio (O₃) em 3 estágios de tanques agitados em série, para formação de agulhas de oxalato de sódio (Na₂C₂O₄).

A suspensão é enviada para centrifugação, em que o oxalato é removido e o licor reenviado ao processo (3). A eficiência de remoção de carbono orgânico é da ordem de 2,5 g/L. O processo este apresentado na figura 23:

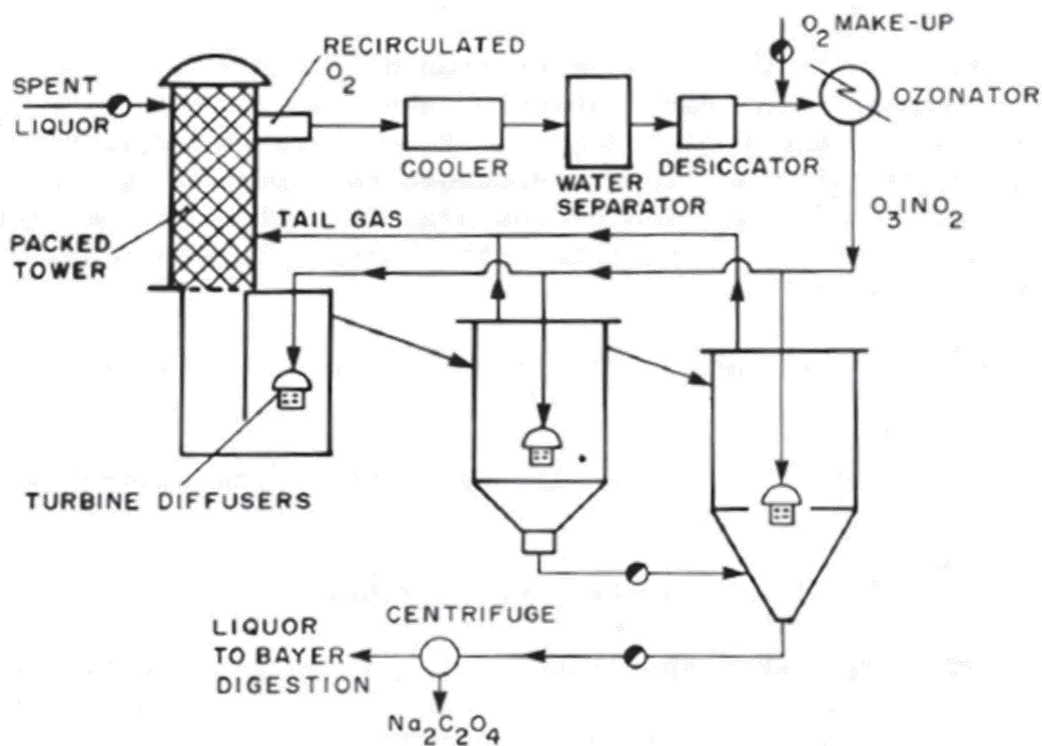


Fig. 23 – Processo de ozonização do licor (Gnyra e Lever (1979))

A ozonização do licor possui alguns efeitos colaterais, como a redução de espumação e a clarificação da cor do licor, e também a formação de carbonato de sódio no licor, que por sua vez reduz a produtividade na ordem de 2-3% nos processos com digestão à 150 °C.

1.7.8 Colunas de Oxalato

As tecnologias de remoção por colunas de oxalato foram desenvolvidas em Arvida e possuem algumas vertentes (Gnyra e Lever (1979)).

1.7.8.1 Coluna de Leito Fluidizado

Processo desenvolvido em 1964, em que o licor da unidade de evaporação era enviado para as colunas de leito fluidizado onde eram adicionadas sementes grossa de orgânicos, promovendo a precipitação de oxalato e orgânicos (Gnyra e Lever (1979)).

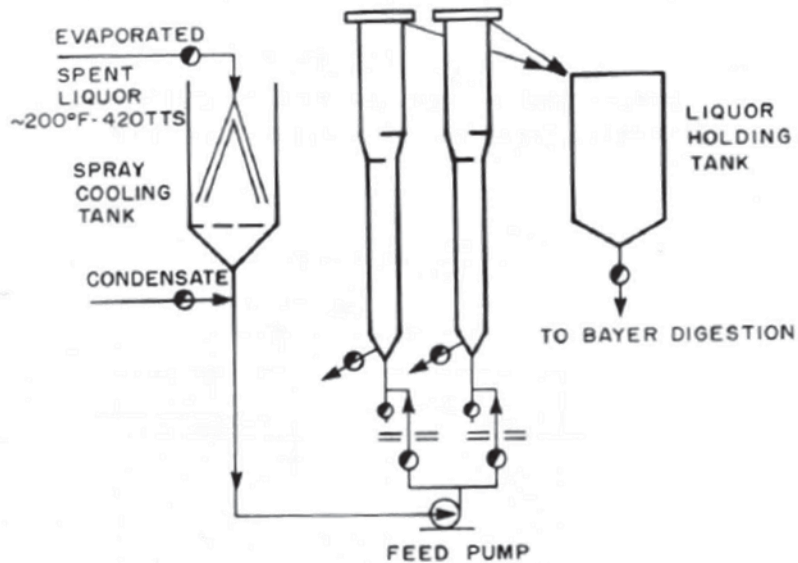


Figura 24 – Esquema com coluna de leito fluidizado (Gnyra e Lever (1979))

O licor é recuperado no topo das colunas e enviado ao processo Bayer novamente e os sólidos são removidos das colunas pelo fundo.

Esse sistema, promovia a redução de cerca de 2 g/L de carbono orgânico (50% de oxalato e 50% de outros orgânicos), porém tinha a limitação de tratar pequena quantidade de licor e a necessidade de fazer a reposição dos sólidos na coluna 4 vezes por turno.

1.7.8.2 Coluna de Gotejamento Recheada

Em 1974, Arvida iniciou esta operação que consistia no gotejamento de licor em coluna com grelhas de ferro e serpentinas para o resfriamento do licor à 15°C (Gnyra e Lever (1979)). Um esquema desse processo é encontrado a seguir:

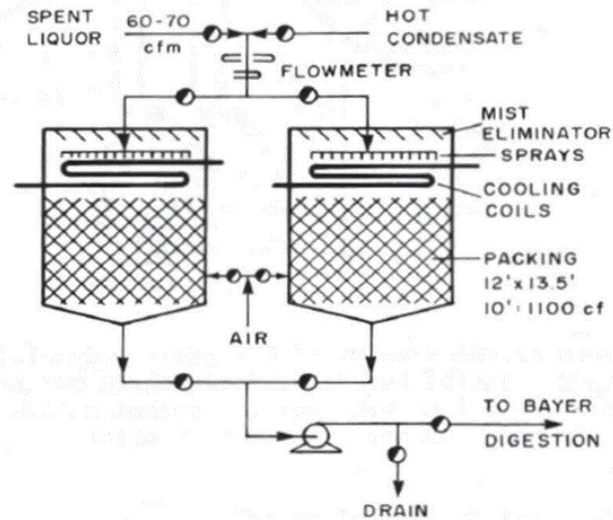


Figura 25 – Esquema com coluna recheada de gotejamento (Gnyra e Lever (1979))

Grande quantidade de licor era processado para obter de 1 a 1,5 t/dia de oxalato e o ciclo de lavagem das grelhas com condensado à 100°C era de 7 dias.

1.7.8.3 Coluna de Adsorção em Batelada

Em 1977, descobriu-se que a adição de adsorventes no licor, como carvão ativado ou sequestrantes catiônicos, promove a remoção de húmicos, desestabilizando a solubilidade do oxalato no licor. Foi desenvolvida coluna para receber o licor desestabilizado, onde é adicionado também sementes de oxalato. Ar é injetado por tubulação central na parte inferior da coluna para mantê-la agitada. No final da batelada, a suspensão é filtrada e o licor é reaproveitado no processo (Gnyra e Lever (1979)). Um esquema do processo está representado na figura 26:

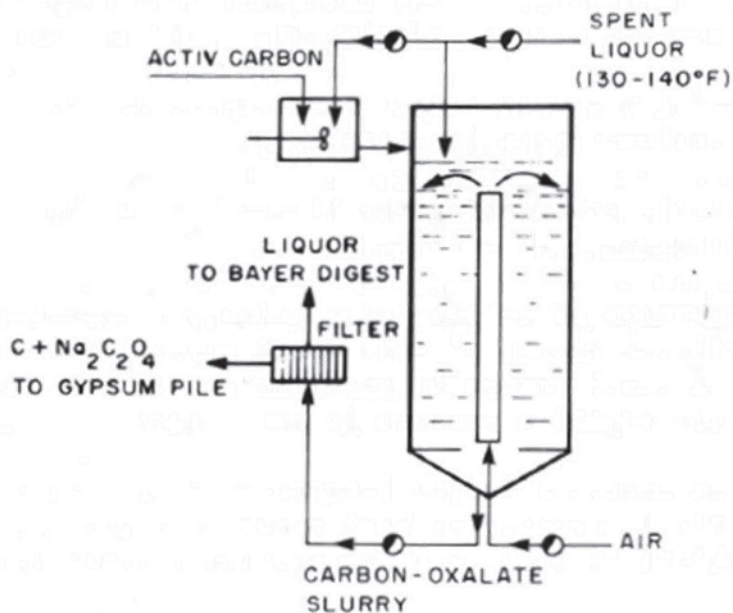


Figura 26 – Esquema com coluna de adsorção em batelada

Este processo consegue uma redução na ordem de 2 g/L de oxalato no licor para o tratamento de somente 850-1700 m³/dia por batelada.

1.7.9 Aditivos coagulantes (Cyquest 365 Cytec Solvay®)

Reagentes da empresa Cytec para remoção do humatos são polímeros catiônicos líquidos de baixo a médio massa molecular. Estes polímeros formam complexos tanto com os humatos solúveis e coloidais, para formar precipitados relativamente insolúveis. Quando a massa molecular do humato é alto, os complexos formados são muito insolúveis. Por outro lado, as espécies orgânicas de menor massa molecular podem também formar complexos com o polímero, mas não podem precipitar. Conseqüentemente, nem toda a cor associada com os humatos pode ser removida, mas geralmente, uma suficiente quantidade de cor é removida.

O produto é adicionado através de uma bomba padrão de reagente químico, logo após a digestão da bauxita, antes dos humatos tenham tido muito tempo para se decompor em espécies de menor massa. Na prática da planta, normalmente adiciona-se à polpa na

saída do digestor (alimentação para o espessador/decantador). Se for mais conveniente, pode, em vez disso, ser adicionado no transbordo do espessador, mas isso pode provocar problemas de filtração de licor em função dos complexos precipitados.

Tanto nas práticas de laboratório assim como nas plantas, a redução da porcentagem do teor de humatos no licor é geralmente determinada pela redução da cor da solução, conforme determinado pelo uso de um espectrofotômetro para medir a absorvância, normalmente a 575 ou 691 nanômetros. Dosagens típicas em planta do reagente CYQUEST 365 variam entre 10-100ppm. Os humatos presente na planta foram acumulados durante um longo período de tempo, podendo demorar um período de semanas ou até meses para reduzir este teor até um nível satisfatório, a menos que se use dosagens muito altas no início.

1.7.10 *Salting out* evaporation (falling film evaporation)

A técnica de *salting out* evaporation consiste em concentrar os compostos presente no líquido, através da evaporação da fase líquida, para alterar a solubilidade e promover a cristalização das substâncias presente e permitir a remoção, purificando a fase líquida. Uma outra vantagem desta técnica é a questão de evaporação, permitindo auxiliar em processos nos quais possuem unidades de evaporação que são “gargalos”, minimizando os custos com consumo de vapor, soda, etc.

Em geral, a evaporação ocorre dentro de tubos verticais, mas existem também aplicações em que o fluido de processo se evapora no exterior de tubos horizontais ou verticais (Thermal Kinectics (2019)). Em todos os casos, o fluido de processo a ser evaporado flui para baixo pela gravidade como uma película contínua. O fluido irá criar uma película ao longo das paredes do tubo, progredindo para baixo (caindo) - daí o nome. O distribuidor de fluido tem de ser concebido com cuidado para manter uma distribuição uniforme de líquido para todos os tubos ao longo dos quais a solução cai. Estes distribuidores são normalmente chamados de virolas devido à sua forma concêntrica. Na maioria das aplicações, o meio de aquecimento é colocado no exterior dos tubos. São necessários elevados coeficientes de transferência de calor para obter resistências de transferência de calor igualmente equilibradas. Portanto, o vapor de condensação é comumente usado como um meio de aquecimento.

Para fluidos de evaporação interna, a separação entre a fase líquida (a solução) e a fase gasosa ocorre dentro dos tubos. Para manter a conservação da massa à medida que este processo prossegue, a velocidade de vapor descendente aumenta, aumentando a força de cisalhamento que atua sobre o filme líquido e, portanto, também a velocidade da solução. O resultado pode ser uma velocidade de película elevada de um filme progressivamente mais fino resultando em um fluxo cada vez mais turbulento. A combinação destes efeitos permite coeficientes de transferência de calor muito elevados.

Devido ao contato direto do líquido com a superfície de aquecimento, estes evaporadores são sensíveis à incrustação de sólidos precipitantes; a velocidade do licor, tipicamente baixa na entrada do licor não é normalmente suficiente para realizar uma autolimpeza eficaz dos tubos. Evaporadores de película em queda são, portanto, usados em líquidos limpos e não precipitantes. Uma aplicação típica, na indústria química, é para a concentração de soda cáustica.

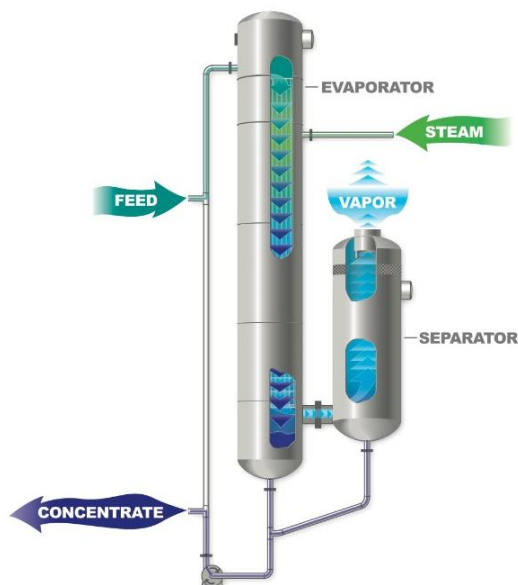


Figura 27 – Esquema do falling film evaporation (Thermal Kinectics (2019))

1.8 Processo para tratamento de resíduos

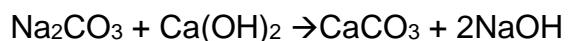
As impurezas orgânicas e inorgânicas majoritariamente presente na solução, que tem impacto na produtividade da precipitação da gibbsita, são carbonato de sódio e oxalato de sódio (Rosenberg (2017)). Um processo para tratamento destes resíduos é necessário principalmente pelo fato do oxalato de sódio ser tóxico para humanos. Outro fator é a possibilidade de recuperar parte da soda cáustica através do processo de causticização.

1.9 Causticização

Este processo já é parte integrante da maioria das refinarias de processo Bayer no mundo e a eficiência desse processo determina a causticidade do licor principal e, conseqüentemente, da produtividade da precipitação (Roach (2000)). Depois da energia, bauxita e soda cáustica, a cal é normalmente o insumo de maior custo da refinaria. Por isso, a causticização eficiente é essencial para uma refinaria eficiente. A causticização é um processo antigo e não é exclusivo do processo Bayer, sendo também usado por indústrias, principalmente, de celulose e papel (Roach (2000)).

1.9.1 Causticização do Carbonato de sódio

O carbonato de sódio pode ser dissolvido e causticizado com hidróxido de cálcio, conforme a reação 4, e a soda retornar para o processo ou pode ser descartado no depósito de disposição de resíduo (Rosenberg (2017)).



Equação 5

A termodinâmica e cinética desta reação tem sido extensivamente estudada por (Young (1982)). Fatores como a relação estequiométrica, temperatura e tempo de residência afetam diretamente a eficiência da reação. Segundo Young (1982), as condições para se obter uma eficiência de conversão de até 90% são: estequiometria 1:1; temperatura de 95°C; tempo de residência: 120 min.

1.9.2 Causticização do Oxalato de sódio

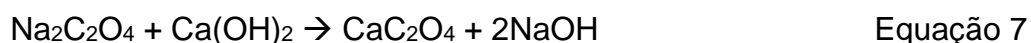
Uma prática comum é realizar a decomposição do oxalato de sódio, usando um forno rotativo, conforme a reação 5.



O problema desta técnica é a presença de substâncias orgânicas que geram um odor substancial e também a emissão de particulados que podem criar problemas para a saúde.

A causticização com hidróxido de cálcio é uma solução para converter o oxalato de sódio em uma forma insolúvel adequada para descarte na área de disposição de resíduos que tem os riscos minimizados.

O oxalato de sódio reage com o hidróxido de cálcio para formar mono-hidrato de oxalato de cálcio e soda cáustica, conforme a reação 6. A eficiência desta reação pode chegar até 80% (Rosenberg (2017)).



O hidróxido de sódio formado também pode retornar para o processo e o sólido descartado em depósito de resíduos apropriados, uma vez que o oxalato de cálcio é mais estável e tem sua toxicidade diminuída (Rosenberg (2017)).

2. Objetivos

Avaliar a tecnologia *salting out* como sistema para remoção das impurezas orgânicas e inorgânicas do licor Bayer, e se haverá aumento da produtividade e qualidade da precipitação da gibbsita. Avaliar também a eficiência do sistema de causticização para o tratamento das impurezas removidas (resíduo) como uma solução completa.

3. Materiais e Métodos

A solução de aluminato de sódio foi fornecida por uma empresa que produz óxido de alumínio através da bauxita (processo Bayer), que contém elevada concentração de

impurezas. Primeiramente esta amostra foi condicionada em um hot box, sob a temperatura de 80°C, para garantir a estabilidade evitando precipitações indesejadas.

Foi realizada uma caracterização física e química da amostra. Para análise química a caracterização foi por titulometria, cromatografia de íons, análise de carbono orgânico e inorgânico. A caracterização física foi por picnometria e viscosímetro.

Após a etapa de caracterização, a solução de aluminato de sódio foi levada ao sistema de aquecimento e iniciou-se o processo de evaporação. A cada 30 minutos foi retirada uma alíquota para análise química. Ao final deste processo, foi realizada filtração simples com papel filtro. A fração líquida foi recomposta com água, conforme concentração cáustica inicial e realizada nova análise física e química.

Na fração líquida corrigida, foi adicionada uma carga de hidróxido de alumínio até a concentração máxima permitida (break point), realizada a dissolução a 150°C por 20 minutos. Realizou-se o teste de precipitação, com a solução de aluminato de sódio original e com a solução após o tratamento de remoção das impurezas, com temperatura de 90°C até 70°C e tempo de residência 30h (0,66 °C/min linear), carga de sólidos (semente) de 320 g/L e relação Alumínio/Cáustico de 0,770.

Com a fração sólida removida pelo processo de filtração foi preparada uma solução com 460 g/L de sólidos e adicionado hidróxido de cálcio para relação molar de 1:1. A solução foi condicionada a temperatura de 80°C e por 6 horas de tempo de residência. Realizada filtração e mediu-se a porcentagem de conversão da causticização com difração de raios-x.

A figura 28 apresenta o fluxograma das atividades e os ensaios adotados na metodologia aplicada neste trabalho.

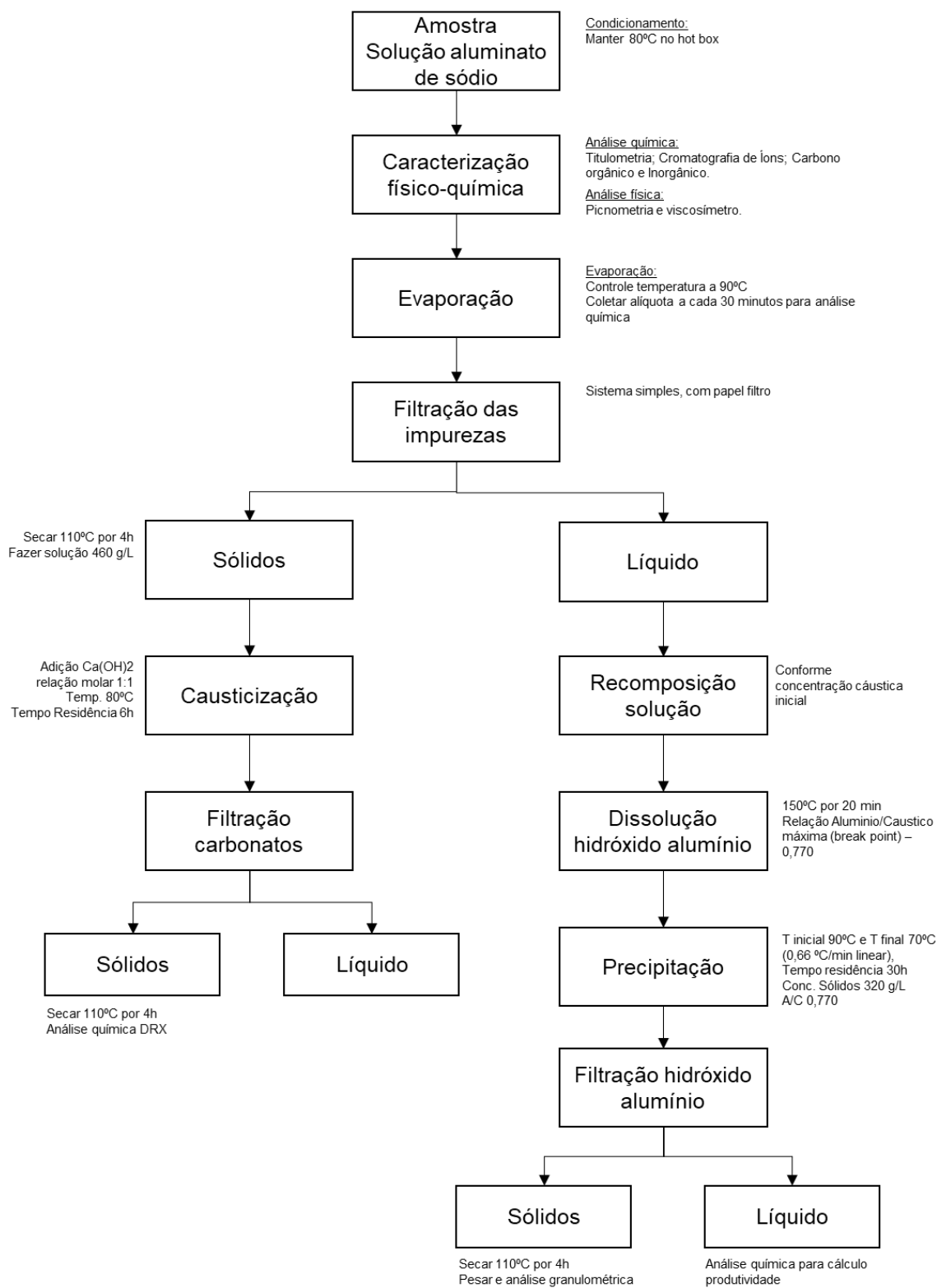


Figura 28: fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento

3.1 Acondicionamento do licor Bayer e caracterização física e química

A solução foi acondicionada em um hot box a temperatura de 90°C para manter as características e mesmas condições do processo.

Realizada a agitação do frasco e retirada uma amostra de 100 mL, resfriada a temperatura de 25°C. Uma alíquota de 1 ml foi retirada e realizada a titulação volumétrica com ácido clorídrico para determinar a concentração cáustica (Total Cáustico – TC), a concentração de carbonato (Na_2CO_3) e o teor de alumínio (Al_2O_3). Outra alíquota 0,5 mL foi retirada e diluída em balão volumétrico de 100 mL com água destilada e analisado em cromatografia de íons para quantificação dos íons fluoreto, cloreto, sulfato e oxalato de sódio. Desta mesma solução, foram realizadas análise de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) pelo método de oxidação catalítica em um equipamento Shimadzu.

Utilizando um picnometro de 50 mL foi determinada a densidade e com um viscosímetro Brookfield foi medida a viscosidade da solução.

3.2 Evaporação – reprodução da técnica *salting out*

Foi medido em proveta graduada 6 litros da solução que estava armazenada no hot box, transferido para um recipiente de inox contendo um agitador e um termômetro, e levado para uma chapa de aquecimento, mantendo a temperatura da solução em 90°C. O processo de evaporação foi realizado a pressão atmosférica sob agitação lenta. A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas de 5 mL para análise de titulometria, cromatografia e análise de carbono orgânico (conforme processo descrito no item 3.1). Este processo teve duração de 10 horas, que foi o tempo necessário para avaliar a precipitação das impurezas presente no licor.



Figura 29: aparato montado para simular o processo de evaporação da solução

3.3 Filtração da fração sólida (impurezas) precipitada após evaporação

Após finalizada a evaporação, foi transferido todo o volume contido para um sistema de filtração simples utilizando vácuo e papel filtro faixa branca. O filtrado foi recolhido, medido o volume e armazenado no hot box a 90°C. A fração sólida retida no papel filtro foi transferida para um recipiente e levado à estufa para secar a 110°C por 6 horas. Retirada da estufa, realizada a pesagem e determinado o teor de umidade. Em seguida realizada caracterização física e química por difração de raio-x, fluorescência de raios-x, plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e TOC.

3.4 Recomposição da fração líquida para ajuste concentração cáustica

O objetivo da recomposição da solução é adequar a concentração cáustica conforme a concentração inicial antes do processo de evaporação, pois é a concentração de operação da planta de produção de alumina. Esta recomposição foi realizada com água.

Com o resultado do teor cáustico (TC) após a evaporação, é calculado o volume de água a ser adicionado para ficar com a mesmo teor cáustico (TC) antes da evaporação, utilizando a equação abaixo:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \text{Equação 8}$$

C₁: concentração inicial
V₁: volume inicial
C₂: concentração final
V₂: volume final

Foi retirada a solução do equipamento hot box, adicionado água previamente aquecida a 70°C, conforme resultado do cálculo, homogeneizada a solução. Retirada uma alíquota para análise física e química conforme item 3.1.

3.5 Preparação solução para teste de precipitação da gibbsita

A planta que forneceu amostra opera sua precipitação com teor cáustico (TC) de 230 g/L, alumínio de 170 g/L, resultando em uma relação de Al₂O₃ / TC de 0,740.

Com o resultado do teor de alumínio (Al₂O₃) após a evaporação, foi calculada a massa de alumínio a ser adicionado. Como fonte de alumínio foi utilizado o hidróxido de alumínio também fornecido pela empresa. A equação para determinar a massa de hidróxido de alumínio é:

$$\text{Massa} = (Al_2O_3 \text{ final} - Al_2O_3 \text{ inicial}) \times 1,53 \times V \quad \text{Equação 9}$$

Al₂O₃ inicial: teor de alumínio inicial
Al₂O₃ final: teor de alumínio inicial
1,53: relação molar do hidróxido de alumínio para óxido de alumínio
V: volume da solução, em litros

Transferida a solução para um reator, adicionada a massa de hidróxido de alumínio e realizada a solubilização a 150°C por 20 minutos.



Figura 30: digestor Parr utilizado para solubilização do hidróxido de alumínio

A solução foi retirada, resfriada a 90°C e uma alíquota de 100 mL foi retirada para caracterização física e química (conforme item 3.1).

3.6 Precipitação da gibbsita para avaliação da produtividade

Utilizada a solução recomposta e a solução original, foram adicionados 320 g de hidróxido de alumínio utilizado como semente (fornecido pela empresa) na etapa de precipitação para cada litro de solução. Esta solução foi acondicionada em frasco hermeticamente fechado e transferido para o equipamento Intronic, previamente ajustado para temperatura inicial de 90°C e temperatura final de 70°C, com tempo de residência de 30h, rampa de 0,66°C/h.



Figura 31: equipamento Intronic utilizado para simular a etapa de precipitação

3.7 Filtração hidróxido alumínio precipitado

Finalizada a etapa de precipitação foi realizada filtração em sistema simples, sem uso de vácuo. Do filtrado foi retirada uma alíquota de 100 mL para caracterização física e química conforme item 3.1. O sólido retido no papel filtro foi realizada a lavagem com álcool anidro e levado para secar um estufa a 110°C durante 6h.

3.8 Caracterização do hidróxido de alumínio precipitado

Pesada a massa de sólidos e retirada alíquota para análise de granulométrica, utilizando granulometro por dispersão a laser Malvern 2000, e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foi utilizada também, nas mesmas condições, uma solução sem o tratamento de remoção de impurezas para efeitos comparativos. Foram realizados os mesmos procedimentos e análises descritos nos itens 3.5 a 3.7.

3.9 Caracterização da fração sólida (impurezas) após evaporação/filtração

3.9.1 Determinação do teor de umidade dos sólidos

A umidade da amostra foi determinada em equipamento de medição de umidade por infravermelho (modelo IV2000, marca Gehaka), ajustado para aquecer a 150°C, por 30 minutos. As análises foram realizadas em triplicata.

3.9.2 Microscopia eletrônica de varredura e análise de microrregiões (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste estudo como ferramenta para identificação e caracterização das fases das amostras. Para tanto, utilizou-se um microscópio de varredura Phenom e modelo ProX com detector de elétrons retroespalhados e com sistema de microanálise por dispersão de energia acoplado. Para estas análises o microscópio contém um detector de Si (Li) com resolução de 15kV.

As análises por microrregiões foi uma técnica explorada, neste estudo, a fim de se definir as composições químicas das fases. Através do microscópio, com sistema de análise quantitativa acoplado, realizaram-se análise “in situ” nas diversas fases das amostras. Optou-se por este equipamento uma vez que a imagem definida por contraste de elétrons retroespalhados permitiu a resolução das fases.

O contraste por elétrons retroespalhados faz com que as fases ricas em elementos com maior número atômico fiquem com tonalidade mais clara, enquanto que as fases com tonalidade mais escura representam maior teor de elementos com menor número atômicos em sua composição. A precisão e a reprodutibilidade das análises por EDS foram por diversas vezes avaliada através de padrões fornecidos.

3.9.3 Difratomia de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi empregada como método de identificação de fases das amostras recebidas. Para identificação das fases, foi utilizado o equipamento Modelo MiniFlex, marca Rigaku, com radiação incidente em $\text{CuK}\alpha$ e equipado com mono

cromador de grafita e filtro de níquel. Em ambos os casos, as amostras analisadas foram pós das amostras quarteadas. O software de tratamento dos dados utilizado foi o PDXL2.

Obtém-se como resposta uma carta contendo picos de difração para os ângulos entre 10° e 100°. Conhecendo-se o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente e com o auxílio da lei de Bragg é possível determinar os espaçamentos interplanares das reflexões correspondentes às fases atingidas pelo feixe. Fazendo-se a comparação desses valores de espaçamento interplanares com os espaçamentos listados em cartões padronizados, é possível determinar a presença de fases nas amostras. É conveniente lembrar, que a técnica de difração de raios-X, não tem resolução para fases presentes com fração volumétrica inferior a 5%.

3.9.4 Análise química por equipamento de fluorescência de raios-X (EDX)

Para a análise química foi utilizado o equipamento de fluorescência de raios-X Panalytical, modelo Epsilon 3-XL, através da dispersão de energia que identifica os elementos contidos na amostra a partir do Sódio até o Amerício. Com a irradiação de um feixe de raios-X, os átomos das amostras geram raios-x característicos, que possuem comprimentos de onda e energia específica para cada elemento, pelo método Omnic. Para quantificar o elemento sódio, elaborou-se curvas de calibração. Nas análises, utilizou-se 3g de cada amostra, adicionados em um porta-amostra com filme de polipropileno 6µm.

3.9.5 Espectrometria emissão óptica plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

O método de ICP-OES, equipamento Agilent Technologies, modelo 710, foi utilizado para quantificar os metais na amostra. Para o preparo da curva de calibração, utilizou-se como base análise feita no EDX. A espectrometria de emissão atômica utiliza a propriedade de átomos íons emitir radiações em comprimentos de onda específicos característicos nas regiões do UV-Vis (180 – 800 nm).

3.9.6 Análise de Carbonos Orgânicos e Inorgânicos Totais (TOC/IC)

A caracterização pela análise de TOC/IC foi utilizada para a quantificação da quantidade total de carbonos orgânicos e inorgânicos presente em solução líquida. Para tal, foram solubilizados 2g de amostra em balão volumétrico de 1L. A quantificação foi realizada em um equipamento TOC, marca Shimadzu, modelo TOC-L, através de acidificação com sparging e detecção através de combustão catalítica.

A análise de carbonos orgânicos é realizada pela diferença de concentração de carbonos totais e inorgânicos. A amostra é enviada para um forno a 680°C acoplado com sensor com luz infravermelha ajustada para detecção de carbono, utilizando catalisador de platina. A análise de inorgânicos é obtida através da injeção de ácido sulfúrico 28% na amostra juntamente com borbulhamento de oxigênio, levando as moléculas compostas de carbono inorgânico ser decompostas em gás carbônico que escapa da solução.

3.9.7 Titulação para quantificação do oxalato

Para quantificação do oxalato de sódio na amostra foi realizada titulação através do método de permanganometria, um tipo de volumetria de oxidação-redução. O íon permanganato reage com o íon oxalato numa proporção 2:5, através da reação em meio ácido descrita abaixo:



Equação 10

A titulação foi realizada através de dissolução de 11g da amostra em um balão de 100mL, conforme apresentado por (44). A partir dessa solução, retirou-se 5mL e armazenou em um béquer de 150mL. No béquer, adicionaram-se 50mL de água, e ácido sulfúrico 20%(v/v) até que o pH da solução atingisse 1,3. O pH foi controlado com pHmetro previamente calibrado, e a temperatura foi controlada com termômetro de mercúrio. Em uma chapa aquecedora esquentou-se a solução entre 60-80°C. Foi colocado na bureta,

solução de permanganato de potássio padronizada em 0,16M que foi usada para titular a solução preparada no béquer, até que a cor da solução atingisse coloração rósea-avermelhada e permanecesse com a cor por 30 segundos.

O aquecimento da solução acelera a reação, mas não deve atingir 100°C, temperatura na qual o íon oxalato é decomposto. O método descrito foi realizado em triplicata.

O mesmo procedimento foi adotado para a realização da quantificação de oxalato de sódio do filtrado obtido do ensaio de causticização na estequiometria 1:1. Entretanto, neste caso, devido à baixa concentração de oxalato, a molaridade do titulante (permanganato de potássio) foi reduzida para 0,01M.

3.9.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da mostra (perda) é determinada em função da temperatura e tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os compostos sofrem a perda de massa em faixas de temperaturas características.

A quantificação foi realizada em um equipamento TAG, marca Netzsch, modelo Sta-449F1.

3.9.9 Análise Granulométrica

A análise de granulometria foi feita utilizando a técnica de difração de raios laser no equipamento modelo Malvern Mastersizer 2000. Isto se deve, pois, as amostras tinham tamanho de partícula inferior a 1mm. Para tal, utilizou-se um béquer com 500mL de água destilada e aproximadamente 2g da amostra sob agitação constante, bombeado até a câmara de difração, onde são emitidos raios laser para medir o tamanho das partículas.

3.9.10 Classificação da fração sólida (resíduo) após etapa de causticização

A fração sólida (resíduo) proveniente dos ensaios de causticização das amostras, estequiometria de 1:1, foram misturadas na proporção de 50% cada para realização da sua classificação. A classificação do resíduo baseou-se na NBR 10004 (Resíduos sólidos – Classificação), NBR 10005 (Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos) e NBR 10006 (Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos). A caracterização e classificação do resíduo apresenta-se na figura 32.

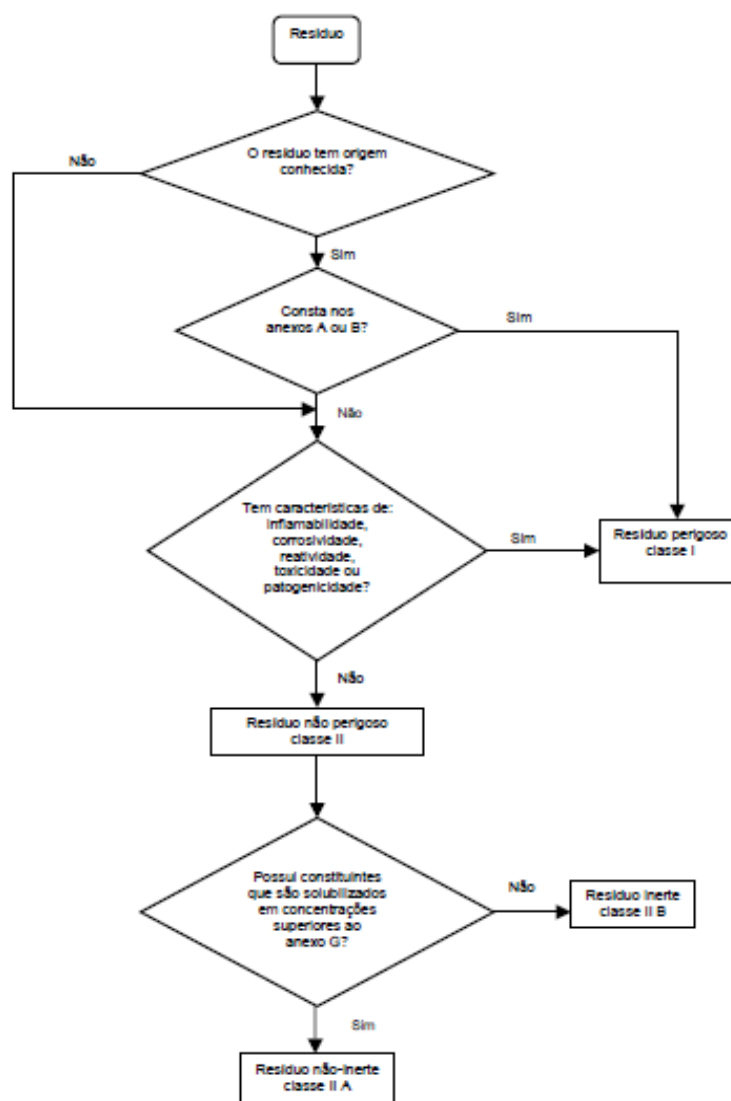


Figura 32: Caracterização e classificação de resíduos (NBR-10004, 2004).

Os ensaios de classificação dos resíduos foram realizados em duplicata. As análises químicas foram feitas por ICP-OES, conforme a metodologia proposta pelas normas.

3.10 Causticização

Foi preparada uma solução de 460 g/L com os sólidos obtidos no 3.3. Em seguida, preparou-se uma solução de hidróxido de cálcio a 250 g/L. Utilizando reatores, foram misturadas as soluções com relação molar de oxalato de sódio/hidróxido de cálcio 1:1; 1:1,2 e 1:1,5.

As mesmas soluções foram misturadas com, seguindo a mesma relação molar de carbonato de sódio/hidróxido de cálcio. Realizado o experimento a temperatura de 80°C e avaliando o tempo de residência de 6 horas.



Figura 33: Aparato montado para ensaios de causticização da fração sólida (impurezas)

Nos ensaios de causticização foram geradas soluções com alto teor de sólidos que foram filtradas utilizando funil. As amostras sólidas (resíduos), foram caracterizadas pelos métodos analíticos de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), análise

termogravimétrica (TGA) e difração de raios-X (DRX). As amostras líquidas foram analisadas pelo método analítico de fluorescência de raios - X (EDX) e análise de carbonos orgânicos e inorgânicos totais (TOC/IC).

Após a caracterização e os ensaios de causticização 1:1, 1:1,5 e 1:2 da amostra de carbonato de sódio, foi realizada a solubilização da amostra bruta em água deionizada para a determinação de seu limite de solubilidade à 80 °C. Então, foi feito outro ensaio com proporção estequiométrica de 1:1 trabalhando-se na margem da solubilidade da amostra, durante 6h, em 80°C. Para caracterização do sólido (torta), foram realizados: fluorescência e raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), análise por microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS), análise termogravimétrica (TGA) e análise granulométrica (por difração de raios a laser) e, no filtrado realizada a análise de carbonos orgânicos e inorgânicos totais (TOC/IC).



Figura 34: Ensaios de causticização com proporção estequiométrica de 1:1, após solubilização da fração sólida (impureza) em água deionizada para a determinação de sua solubilidade

4. Resultados e Discussão

Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas etapas de caracterização, evaporação, recomposição, dissolução do alumínio, precipitação e causticização para tratamento dos resíduos.

4.1 Caracterização física e química da solução aluminato de sódio

O resultado da caracterização física e química da solução de aluminato de sódio está na tabela 3.

Tabela 3: caracterização física e química da solução de aluminato de sódio utilizada no desenvolvimento

<i>Titulometria</i>			<i>Cromatografia</i>			
Total Cáustico (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	Na ₂ CO ₃ (g/L)	NaC ₂ O ₄ (g/L)	NaCl (g/L)	NaF (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)
269,9	132,5	79,0	5,25	7,31	2,96	4,25
<i>TOC</i>						
Total Carbon - TC (g/L)	Inorganic Carbon - IC (g/L)	Total Organic Carbon -TOC (g/L)	Densidade (g/L)	Viscosidade (cP)		
27,9	9,2	18,7	1,13	48		

A solução contém 117 g/L de impurezas orgânicas e inorgânicas (soma de todas as concentrações), que é equivalente a 88,6% do teor de alumínio contido. É considerado alto quando se tem valores acima de 40% do teor de alumínio.

O alto teor de impurezas contribui para a elevada densidade da solução. As impurezas orgânicas são responsáveis também pela coloração escura apresentada da solução.

4.2 Evaporação – reprodução da técnica *salting out*

O processo de evaporação foi controlado em $90 \pm 1^\circ\text{C}$. A agitação foi mantida constante até o final do experimento. Não foi observado ebulição da solução neste processo. Foi observada a formação de sólidos na medida em que o processo de evaporação evoluiu.



Figura 35: Solução de aluminato de sódio após o processo de evaporação

A coleta da alíquota de 5 mL da amostra foi realizada a cada 30 minutos. Foram realizadas as análises e os resultados estão na tabela 4.

Tabela 4: Composição química da solução de aluminato de sódio durante o processo de evaporação

Horário	Total Cáustico (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	Na ₂ CO ₃ (g/L)	NaC ₂ O ₄ (g/L)	NaCl (g/L)	NaF (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)	TC (g/L)	IC (g/L)	TOC (g/L)	Vol Sol. (l)
09:00	269,9	132,5	79,0	5,25	7,31	2,96	4,25	27,9	9,2	18,7	6,0
10:00	280,8	135,9	75,1	5,50	7,58	3,05	4,44	28,4	9,5	18,9	5,8
10:30	298,6	146,0	84,2	5,82	8,09	3,21	4,69	29,1	9,5	19,6	5,6
11:00	317,0	154,7	90,0	6,00	8,40	3,30	4,81	29,6	9,9	19,7	5,4
11:30	334,0	163,1	91,5	6,25	8,51	3,36	4,93	32,7	10,8	21,9	5,2
12:00	339,7	165,2	96,7	6,45	9,16	3,56	5,18	33,3	11,1	22,2	5,0
12:30	352,7	171,2	98,7	6,73	9,71	3,77	5,47	34,1	11,3	22,8	4,8
13:00	365,2	181,8	102,5	6,39	9,88	3,68	5,49	35,1	11,4	23,7	4,6
14:00	373,7	183,3	103,0	5,33	9,74	3,59	5,32	33,1	11,0	22,1	4,4
14:30	376,5	184,3	104,9	6,19	10,18	3,90	5,37	33,0	11,0	22,0	4,2
15:00	382,2	186,2	99,8	6,78	10,10	3,82	5,25	33,3	11,1	22,2	4,0
15:30	378,0	186,7	102,8	10,61	9,85	3,70	4,10	37,3	11,7	25,6	3,8
16:00	386,6	190,4	104,1	15,69	11,07	4,51	5,04	35,1	0,3	34,9	3,6
16:30	384,4	188,4	104,0	24,84	11,54	5,06	4,89	37,1	0,8	36,4	3,4
17:00	393,6	191,9	96,4	14,80	11,64	4,51	5,01	37,6	2,4	35,3	3,2
17:30	407,1	198,2	99,5	7,25	11,15	4,12	4,96	33,0	3,1	30,0	3,0
18:00	401,4	196,1	95,1	11,23	10,98	4,22	4,64	32,3	0,03	32,3	2,8
18:30	405,5	199,0	92,8	7,01	10,72	3,93	4,59	30,0	2,4	27,6	2,6
19:00	398,3	197,3	103,2	7,26	10,95	3,99	4,58	32,5	2,5	29,9	2,4
19:30	416,7	205,1	104,1	5,12	7,09	2,72	3,13	30,4	2,6	27,7	2,2
20:00	416,7	205,1	104,1	6,88	10,94	3,97	4,09	30,3	2,7	27,6	2,0

Foram elaboradas figuras com o perfil de precipitação das impurezas em função da concentração cáustica da solução e tempo.

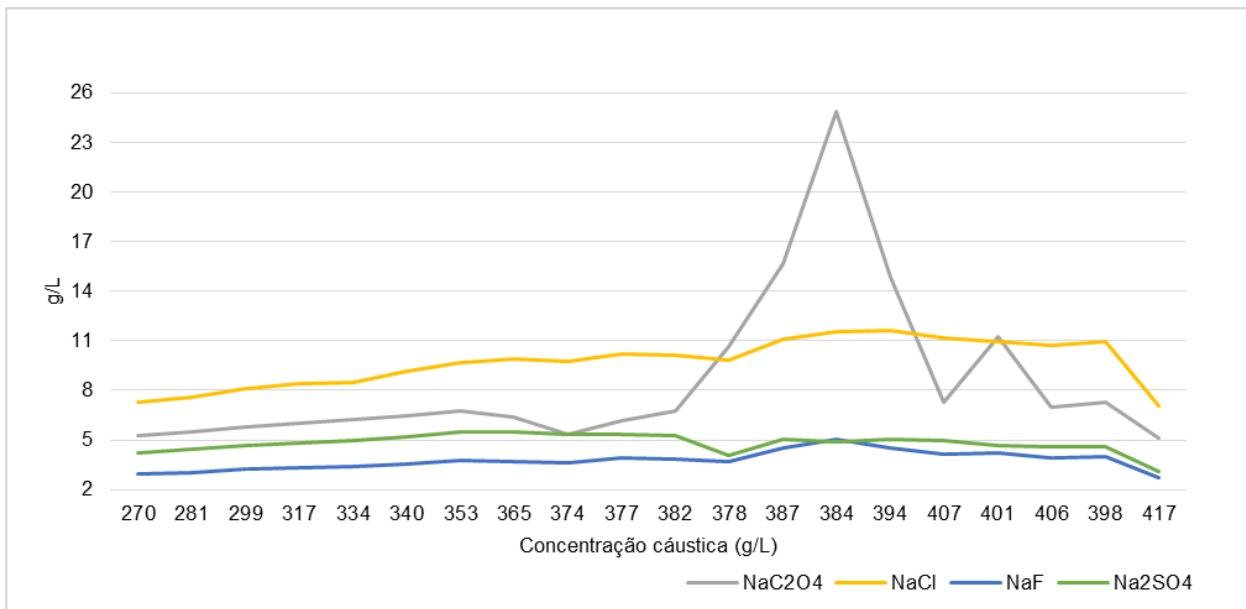


Figura 36: perfil de solubilização e precipitação das impurezas presente na solução em função da concentração cáustica durante a etapa de evaporação e cristalização.

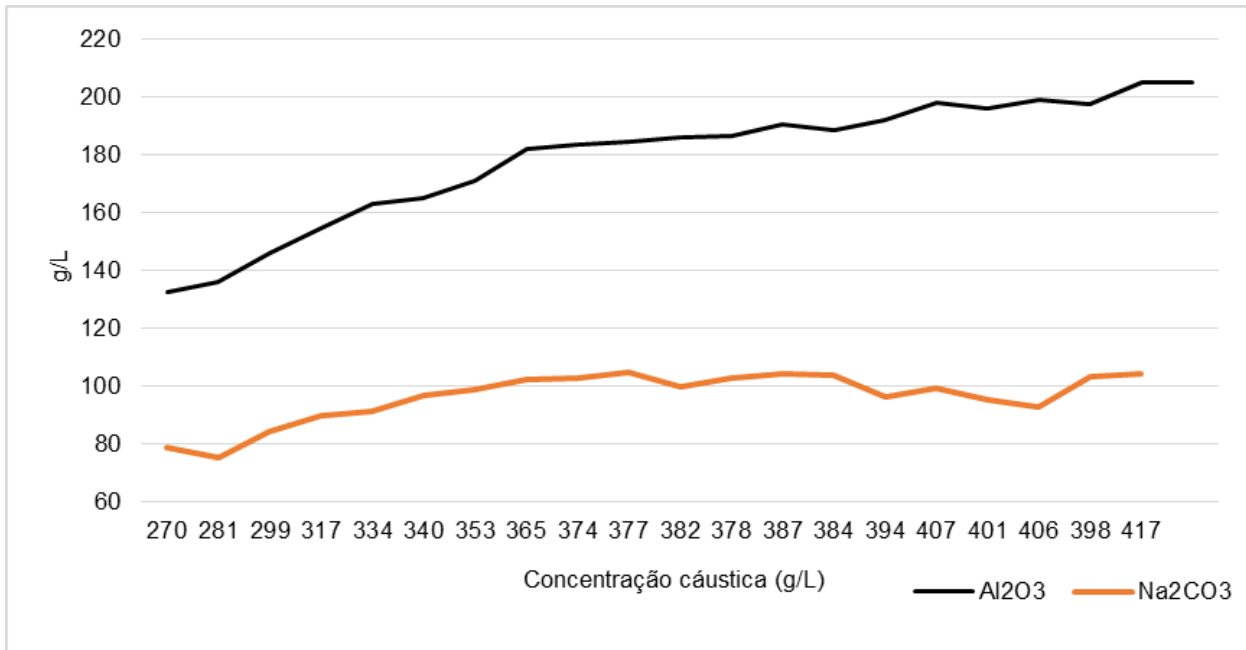


Figura 37: perfil de solubilização do alumínio e carbonato contido na solução em função da concentração cáustica durante a etapa de evaporação e cristalização.

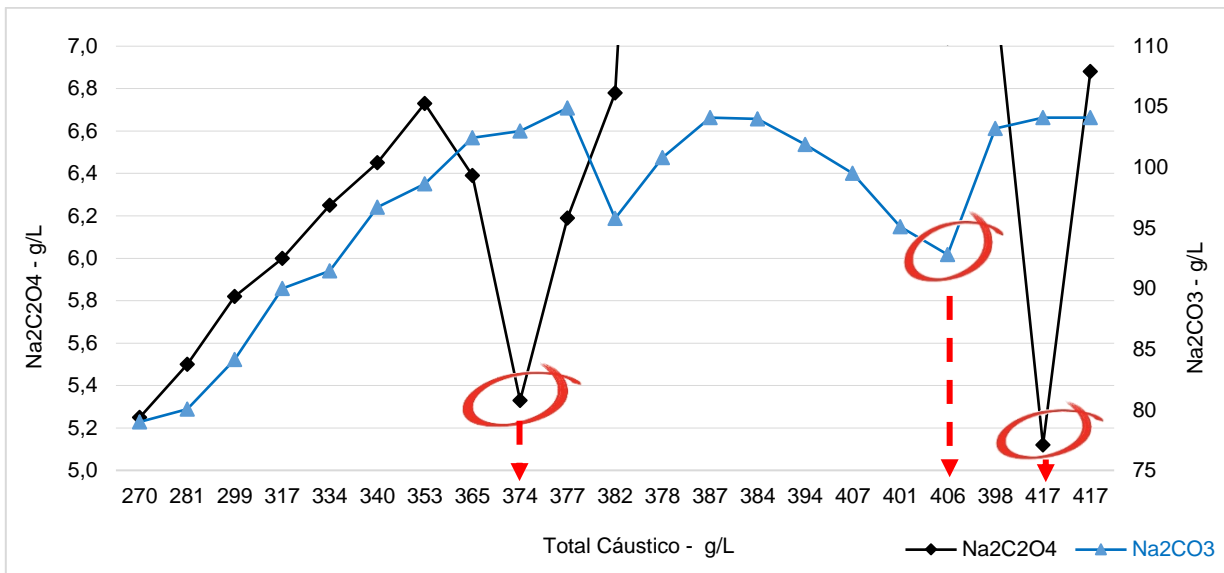


Figura 38: perfil de solubilização e precipitação das impurezas oxalato de sódio e carbonato de sódio em função da concentração cáustica da solução durante a etapa de evaporação e cristalização.

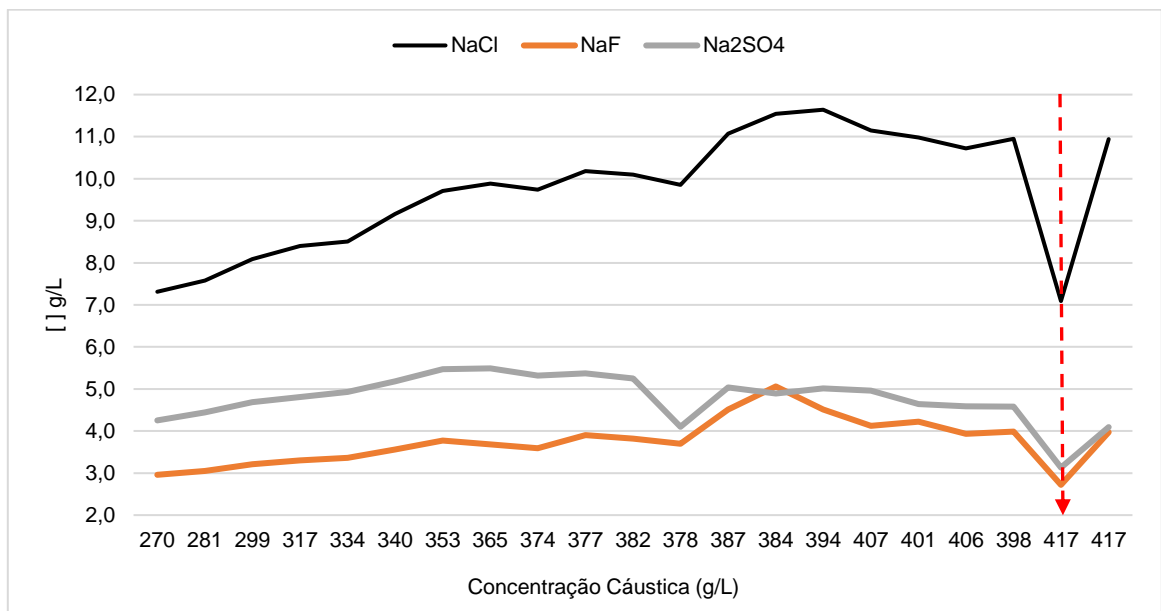


Figura 39: perfil de solubilização e precipitação das impurezas cloreto, fluoreto e sulfato de sódio em função da concentração cáustica da solução durante a etapa de evaporação e cristalização.

Foi observada a redução do volume em função da evaporação da água contida na solução. Para as impurezas que provocam maior impacto na produtividade e qualidade da alumina, que são o carbonato e oxalato de sódio, houve um comportamento diferente em função da concentração cáustica da solução.

O oxalato de sódio manteve-se solúvel na solução até a concentração de 6,73 g/L para a concentração cáustica de 353 g/L, após este ponto iniciou um processo de precipitação até a concentração de 5,33 g/L para um cáustico de 374 g/L. Nesta faixa de concentração cáustica o carbonato de sódio manteve-se solúvel, iniciando o processo de precipitação quando a concentração cáustica de 376,5 g/L foi atingida. Com isso, a solubilidade do oxalato atingiu a concentração de 24,84 g/L na concentração cáustica de 384,4 g/L e depois precipitou novamente até a concentração de 5,12 g/L no cáustico de 417 g/L.

A concentração do carbonato aumentou até 104 g/L, na concentração cáustica de 386,6 g/L, e novamente iniciou-se um processo de precipitação.

Para o NaCl, NaF e Na₂SO₄ a precipitação ocorreu somente quando a concentração cáustica 416,7 g/L foi atingida. Para o alumínio não foi observada precipitação através das análises da solução, o que é positivo em função de minimizar as perdas no processo. Os resultados dos compostos orgânicos, expresso como Total Organic Carbon (TOC), apresentaram uma queda na concentração cáustica de 416,7 g/L.

O volume final da solução foi de 2 litros, o que significa que o volume de água evaporado foi de 4 L. Isto representa 67 % do volume inicial da solução.

4.3 Filtração da fração sólida (impurezas) precipitada após evaporação

A fração sólida retida no papel filtro foi pesada e a massa total foi de 2.965 g. Foi seco em estufa a 110°C por 6 horas e pesado novamente com a massa de 2.412 g, apresentando um teor de umidade de 18,6%.



Figura 40: Fração sólida (Impurezas) precipitada após o processo de evaporação e o licor purificado

4.4 Recomposição da solução (fração líquida)

O resultado da concentração caustica da solução após a evaporação foi de 416,7 g/L e o volume remanescente de 2 litros. Utilizando a equação 8, foram adicionados 1,02 L de água na solução, totalizando um volume de 3,02 L, o que representa uma redução de 49,6% do volume inicial com água evaporada. Realizada a homogeneização e retirada uma alíquota para análise conforme tabela 5.

Tabela 5: composição química da solução de aluminato de sódio após a adição de água para recomposição conforme condição inicial

Amostra	CT (g/L)	Na ₂ CO ₃ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	NaC ₂ O ₄ (g/L)	NaCl (g/L)	NaF (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)	TC (g/L)	IC (g/L)	TOC (g/L)
Inicial	269,9	79,0	132,5	5,25	7,31	2,96	4,25	27,9	9,2	18,7
Recomposta	274,1	44,8	135,3	2,56	7,33	2,21	3,02	22,5	5,0	17,5

A concentração cáustica (CT) e de Al₂O₃ ficaram próximas as concentrações iniciais. Para o carbonato houve uma de redução de 43,2% na concentração e para o oxalato de sódio 51,2%. Não houve redução no teor do NaCl. Para o NaF foi de 25,3% e 28,9% para o Na₂SO₄. Nos compostos orgânicos, expresso pelo Total Organic Carbon (TOC), foi de 6,41%.

Calculadas as massas dos componentes em função da concentração e volume da solução as eficiências foram conforme Tabela 6.

Tabela 6: balanço de massa dos componentes da solução após a recomposição

Amostra	CT	Na ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	NaC ₂ O ₄	NaCl	NaF	Na ₂ SO ₄	TC	IC	TOC
Massa inicial (g)	1619,4	474,0	795,0	31,5	43,9	17,8	25,5	167,4	55,2	112,2
Massa final (g)	827,8	135,3	408,6	7,7	22,1	6,7	9,1	67,9	15,2	52,7
Redução (%)	48,9	71,5	48,6	75,5	49,5	62,4	64,2	59,5	72,5	53,0

	Antes evaporação	Após evaporação	Diferença
Massa compostos (g)	3.119	537	2.582
Massa água (g)	2.881	2.483	398
Massa total (g)	6.000	3.020	2.980

O balanço de massa apresentou reduções de 71,5% para o carbonato de sódio, 75,5% no oxalato de sódio, 49,5% para o cloreto, 62,5% para o fluoreto e 64,2% no sulfato de sódio. Observa-se também uma redução de 53,0% no carbono orgânico total (TOC) da solução.

Foi observada uma redução de 48,6% na massa do alumínio e essa redução não é desejada, pois traz perdas de produção.

4.5 Dissolução do hidróxido de alumínio no licor Bayer

A planta que forneceu a amostra opera sua digestão, para seguir para etapa de precipitação, com a relação do teor de alumínio (Al₂O₃) pelo teor cáustico (TC) de 0,750. Com base neste alvo, foi pesado 50,4 g de hidróxido de alumínio seco e adicionado na solução. A dissolução do ocorreu a 150°C durante 30 minutos. Foi coletada amostra e realizada nova análise conforme apresentado na tabela 7.

Tabela 7: resultados da solução recomposta após a dissolução do hidróxido de alumínio conforme relação alumínio / cáustico de 0,755

Amostra	TC (g/L)	Na ₂ CO ₃ (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	NaC ₂ O ₄ (g/L)	NaCl (g/L)	NaF (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)	CT (g/L)	IC (g/L)	TOC (g/L)
Recomposta	274,1	44,8	135,3	2,56	7,33	2,21	3,02	22,5	5,0	17,5
Corrigida	224,0	28,0	169,6	1,43	6,34	0,91	2,34	16,4	3,0	14,3

A dissolução do hidróxido de alumínio foi completa. A relação Al₂O₃/TC foi de 0,755 e está dentro do especificado para iniciar a etapa de precipitação, conforme condições ideais para a etapa de precipitação.

4.6 Precipitação e caracterização da solução

Os resultados dos testes de precipitação da gibbsita da solução de aluminato de sódio antes e após a etapa de evaporação / cristalização estão dispostos nas tabelas 8 e 9 respectivamente.

Tabela 8: resultados do teste de precipitação da solução de aluminato de sódio sem o processo de remoção das impurezas

IDT		TC (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	Na ₂ CO ₃ (g/L)	NaC ₂ O ₄ (g/L)	NaCl (g/L)	NaF (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)	TC (g/L)	IC (g/L)	TOC (g/L)	A/C	Produt. (g/L)
Sem tratamento	In	222,6	164,3	63,7	4,19	7,31	2,96	4,25	27,9	9,2	18,7	0,738	
	Out	232,7	109,5	61,8	4,07	5,91	3,31	2,91	27,3	8,2	19,1	0,470	59,6

Tabela 9: resultados teste de precipitação com a solução de aluminato de sódio após o processo de remoção das impurezas.

IDT		TC (g/L)	Al ₂ O ₃ (g/L)	Na ₂ CO ₃ (g/L)	NaC ₂ O ₄ (g/L)	NaCl (g/L)	NaF (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)	TC (g/L)	IC (g/L)	TOC (g/L)	A/C	Produt. (g/L)
Após tratamento	In	224,0	169,6	28,0	1,43	6,34	0,98	2,14	16,4	3,1	13,3	0,757	
	Out	244,6	113,4	30,2	1,68	6,92	1,06	2,08	17,1	3,4	13,7	0,463	65,8

Para ambas soluções, foi observada a precipitação do hidróxido de alumínio através da diminuição da concentração de alumínio da solução.

Para a solução “Após tratamento” a produtividade foi maior em 6,2 g/L, que representa um aumento de 10,4%. Não foram observadas diferenças significativas nas concentrações dos demais componentes das soluções comparando o antes e após a precipitação do hidróxido de alumínio.

4.7 Filtração hidróxido alumínio

Foram pesadas as massas de hidróxido de alumínio conforme tabela 10.

Tabela 10: Massa e teor de umidade do hidróxido de alumínio após etapa de precipitação

Amostra	Massa papel filtro (g)	Papel + amostra úmida (g)	Papel + amostra seca (g)	Umidade (%)
Inicial	2,56	413,49	382,06	8,3
Recomposta	2,61	419,48	387,78	8,1

As amostras apresentam resultados similares no teor de umidade. Para a amostra recomposta, a massa final após secagem em estufa foi 5,72g maior do que a amostra inicial. Isto comprova que a massa precipitada de hidróxido de alumínio para a solução recomposta foi maior conforme identificado nos resultados das análises expostos na tabela 9.

4.8 Caracterização do hidróxido de alumínio precipitado

4.8.1 Granulometria

Realizada a granulometria e os resultados estão na tabela 11. Os dados considerados para avaliação da distribuição granulométrica foram: d(0.1) – diâmetro 10%; d(0.5) – diâmetro 50% ou diâmetro mediano; d(0.9) – diâmetro 90%; Passante em 25µm; Passante em 45µm; Passante em 150µm. Estes são parâmetros normalmente utilizados pelas empresas produtoras de alumínio para avaliar a qualidade do hidróxido de alumínio produzido.

Tabela 11: Comparação da granulometria do hidróxido de alumínio obtido na precipitação utilizando a solução sem remoção e solução após remoção das impurezas

Condição	d(0,1)	d(0.5)	d(0.9)	Passante 25 µm	Passante 44 µm	Passante 150 µm
Após tratamento	25	62	119,994	8,86	28,2	96,85
Após tratamento	25	61,751	118,658	9,76	30,01	96,98
Após tratamento	25	61,846	118,552	9,94	30,32	97,00
Após tratamento	25	62,916	119,215	9,32	29,04	96,44
Média Após Tratamento	25	62,281	119,104	9,47	29,39	96,82
Sem tratamento	22	59,152	117,239	11,90	32,63	97,15
Sem tratamento	21	59,110	118,201	12,88	33,17	96,97
Sem tratamento	21	59,316	119,274	11,95	32,21	96,81
Sem tratamento	20	57,995	117,144	14,55	35,27	97,06
Média Sem Tratamento	21	58,893	117,964	12,82	33,32	97,00

Com os resultados, foram realizados estudos estatísticos (teste t), conforme figuras 41 a 44, para avaliar se houve ou não influência na granulometria do hidróxido de alumínio precipitado.

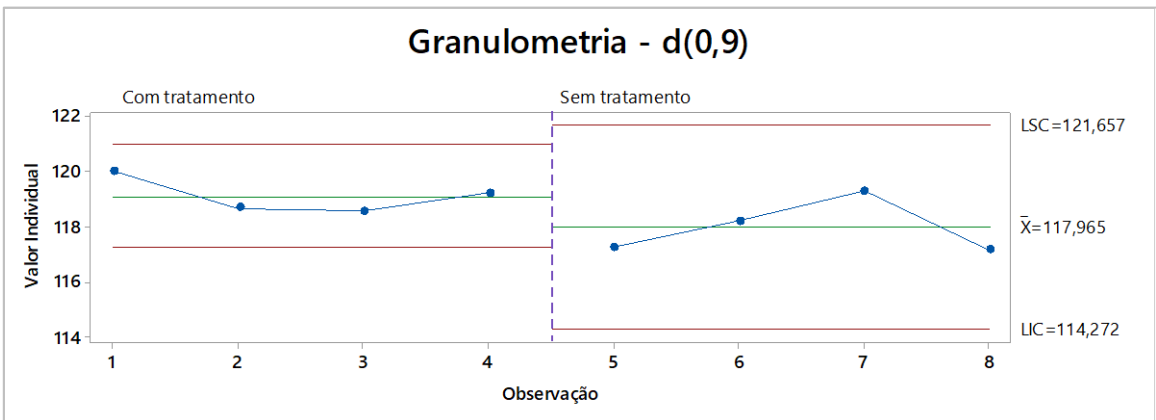
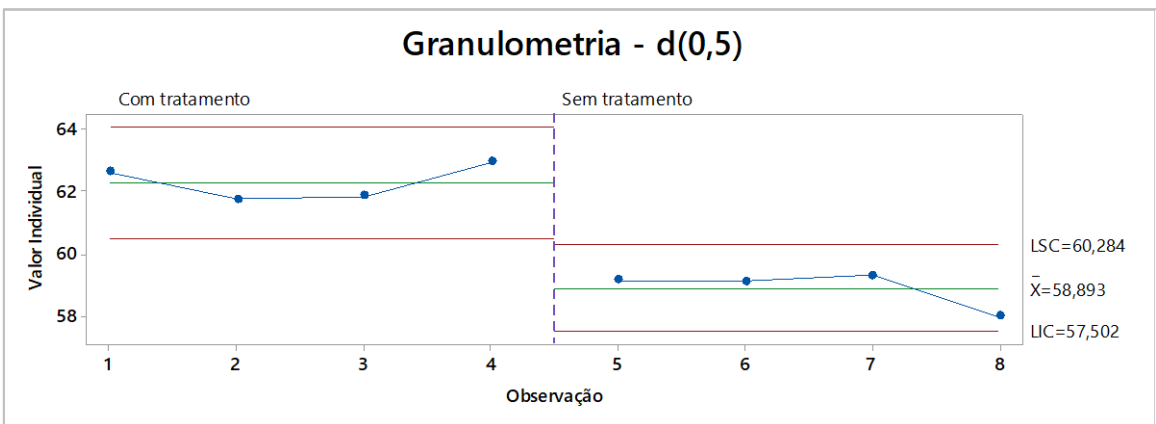
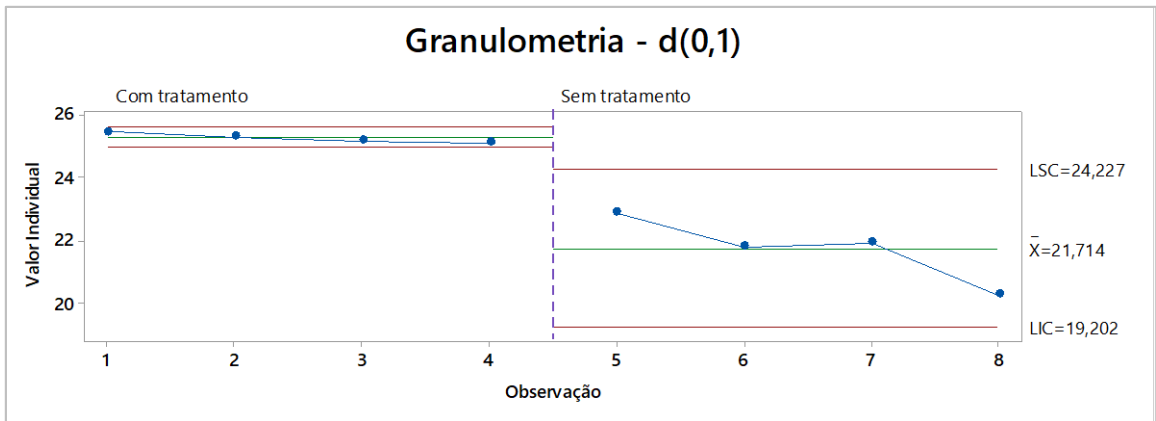


Figura 41: Comparativo da granulometria do hidróxido de alumínio precipitado Sem e Após tratamento do processo de purificação da solução

Avaliando as médias conforme a figura 41, é possível afirmar que as granulometrias para os parâmetros d(0.1) e d(0.5) são diferentes comparando as amostras Sem e Após tratamento. E para o parâmetro d(0.9) não houve diferença entre as médias.

Fazendo uma análise nos resultados da granulometria passante em $-25\mu\text{m}$, $-44\mu\text{m}$ e $-150\mu\text{m}$, utilizando o Teste t, com 95% de confiança, tem-se:

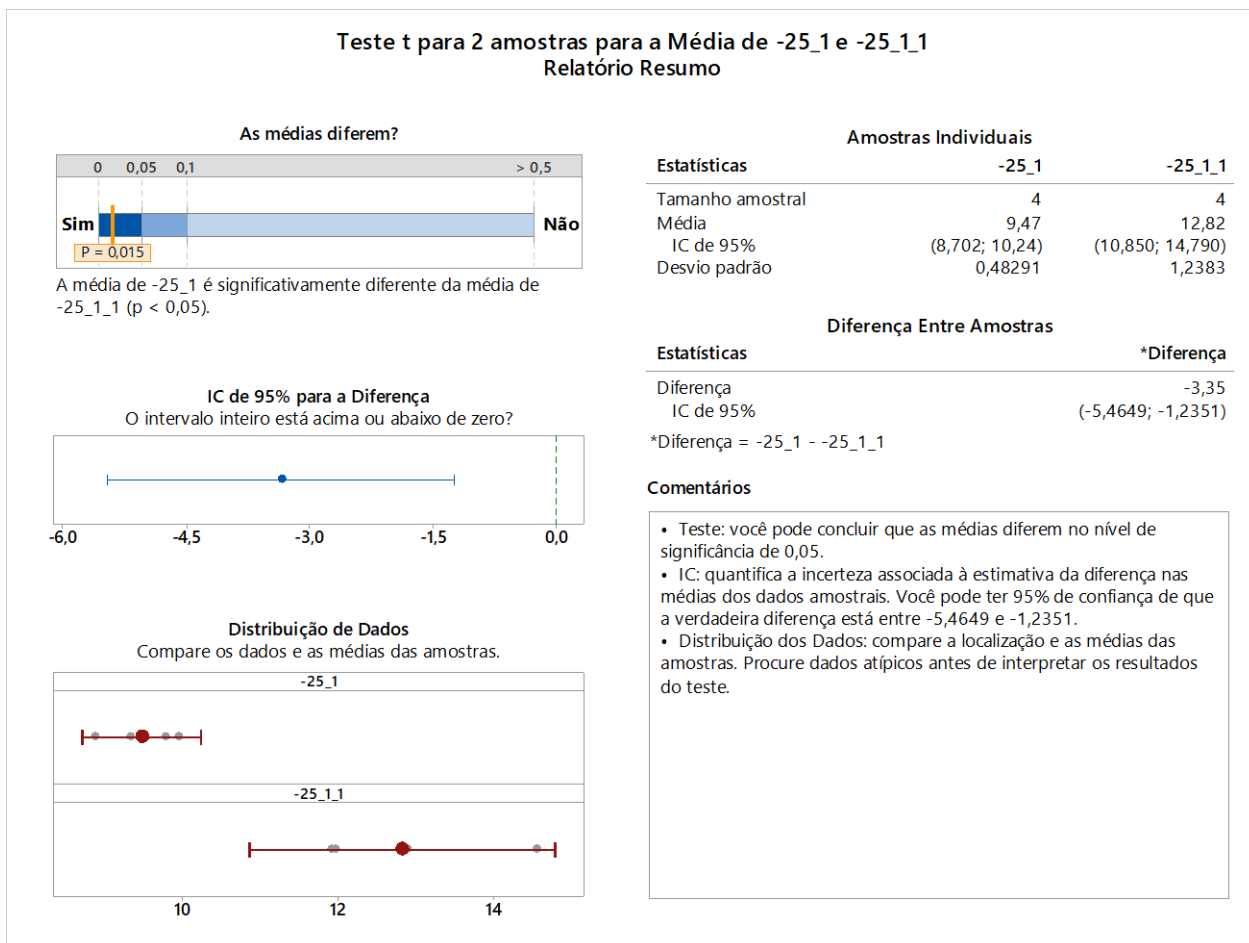


Figura 42: Teste t da granulometria passante em $25\mu\text{m}$ da amostra Sem e Após tratamento

É possível afirmar, com 95% de confiança, que as médias são diferentes para o parâmetro, isto indica que a granulometria hidróxido de alumínio produzido com o licor após o tratamento está mais grosso comparado ao produzido com o licor sem tratamento.

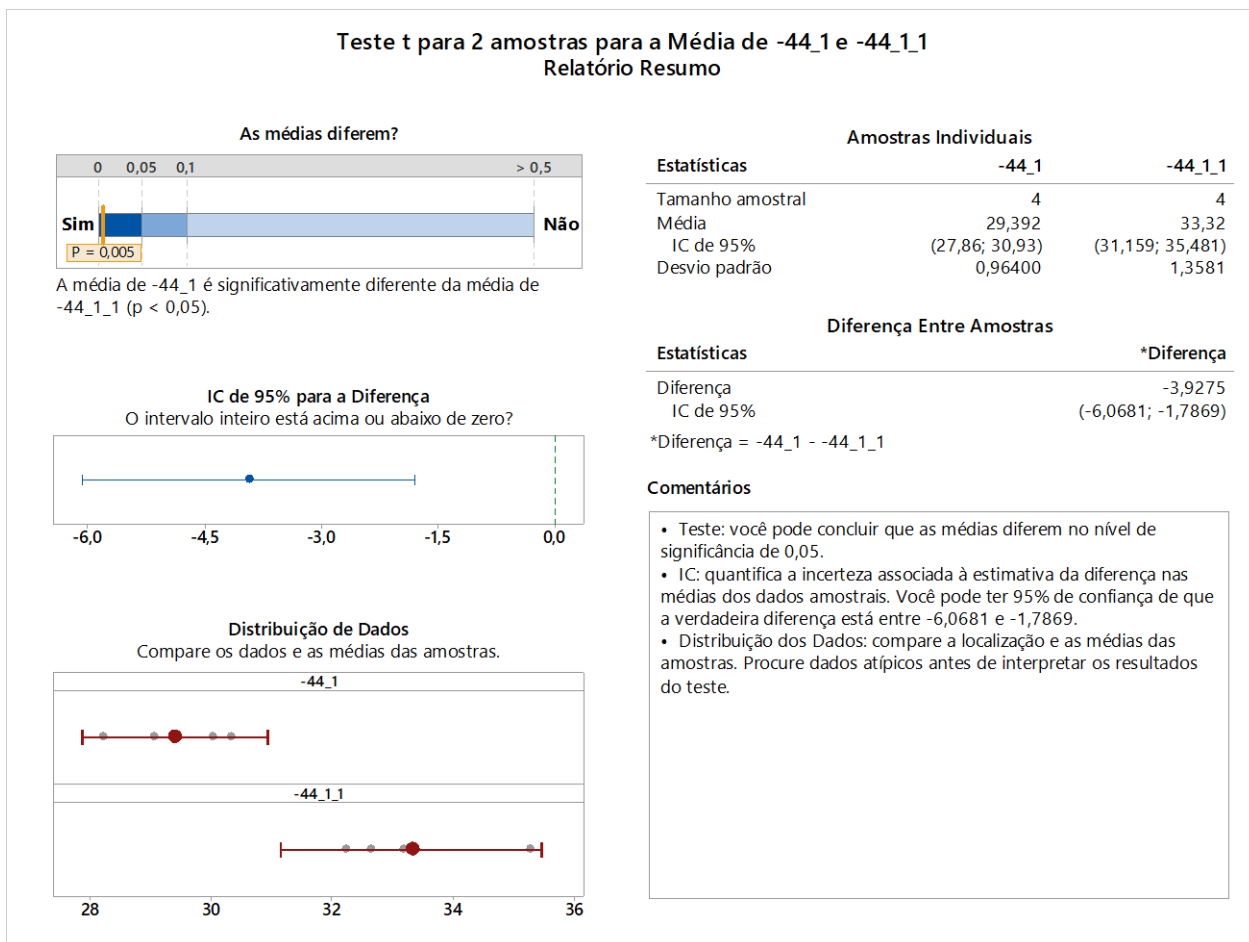


Figura 43: Teste t da granulometria passante em 44 μ m da amostra Sem e Após tratamento

É possível afirmar, com 95% de confiança, que as médias são diferentes para o parâmetro, isto indica também que a granulometria hidróxido de alumínio produzido com o licor após o tratamento está mais grosso comparado ao produzido com o licor sem tratamento.

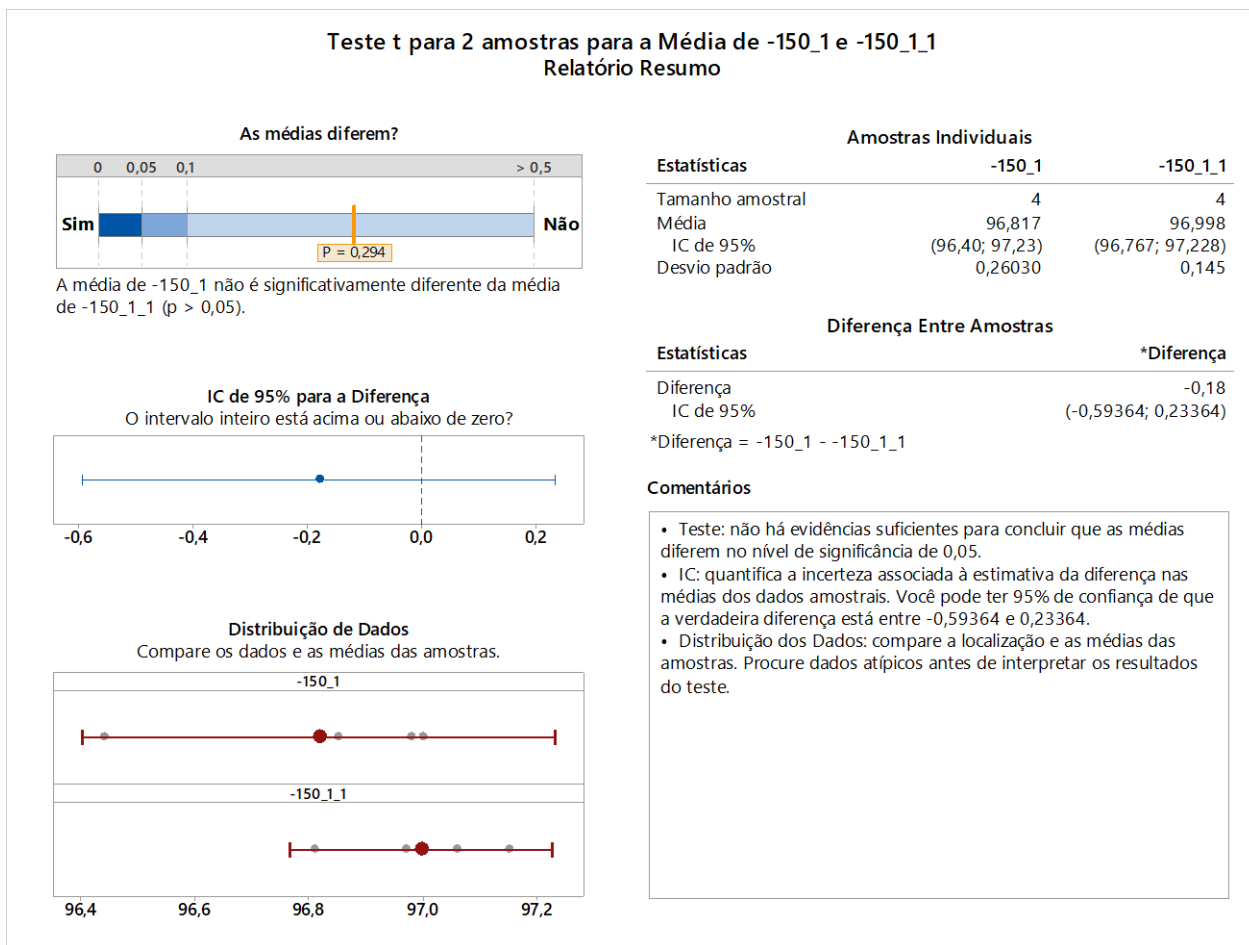


Figura 44: Teste t da granulometria passante em 150µm da amostra Sem e Após tratamento

No Teste t foi confirmado, com 95% de confiança, que as médias não são diferentes do hidróxido de alumínio produzido com o licor após o tratamento comparado ao produzido com o licor sem tratamento.

As análises indicam que a granulometria do hidróxido de alumínio, passante em 25µm e 44µm, ou seja, a fração fina do material, é alterada para o teste realizado com o licor após o tratamento de remoção de impurezas.

4.8.2 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análise das amostras de hidróxido de alumínio Sem tratamento e Com tratamento para identificação de oxalato de sódio.

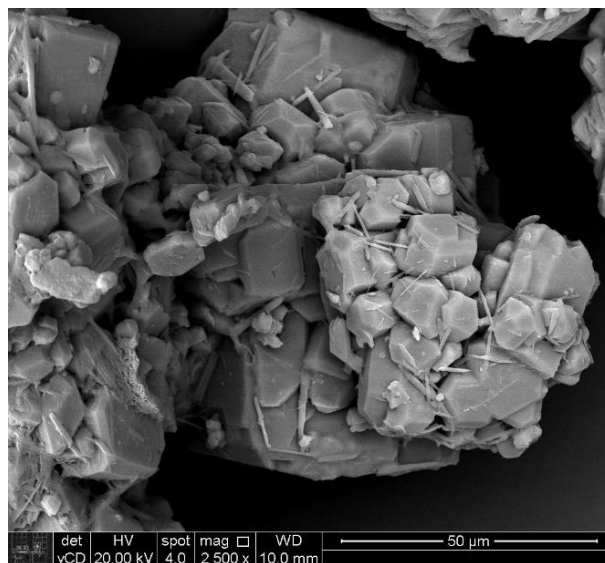


Figura 45: Imagem 2.500 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Sem tratamento de purificação

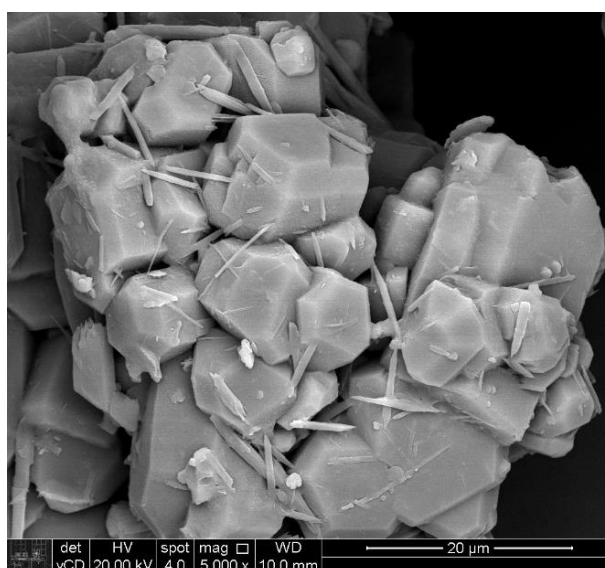
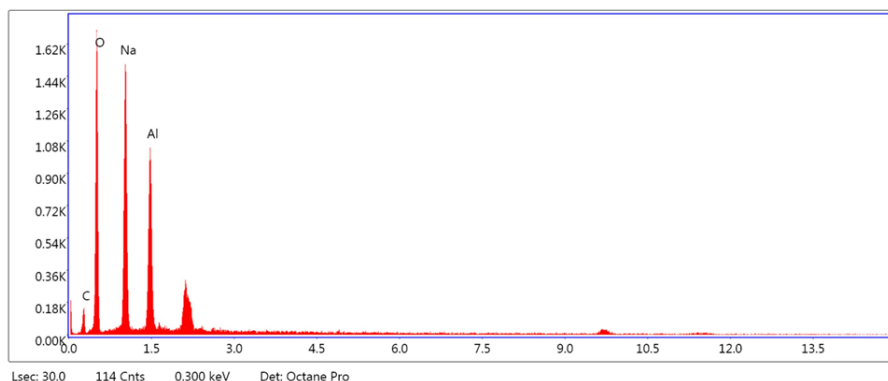
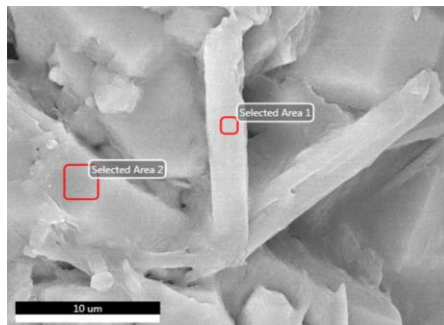


Figura 46: Imagem 5.000 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Sem tratamento de purificação

Nas figuras 45 e 46 é possível identificar os cristais bem formados de hidróxido de alumínio (hexagonal) e os cristais de oxalato de sódio (acicular), em alguns casos os cristais de hidróxido de alumínio cresceram sobre os cristais de oxalato. Isto provoca um efeito de fragilidade que em atrito pode se desassociar e causar o impacto na granulometria, mais fina, do material.



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	14.37	21.24	25.70	13.87	0.0317	1.0820	0.2039	1.0000
O K	42.32	46.97	309.43	8.54	0.1599	1.0354	0.3649	1.0000
NaK	28.71	22.18	341.41	7.83	0.1214	0.9403	0.4491	1.0016
AlK	14.59	9.61	251.40	7.62	0.0703	0.9207	0.5224	1.0009

Figura 47: Análise da composição química obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Sem tratamento de purificação

Os resultados indicam que se trata de um composto que contém os elementos carbono, oxigênio, sódio e alumínio, que é compatível com fórmula do oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

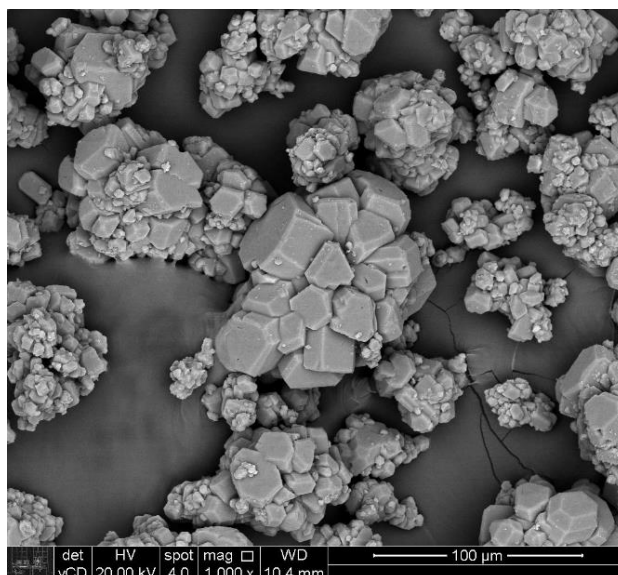
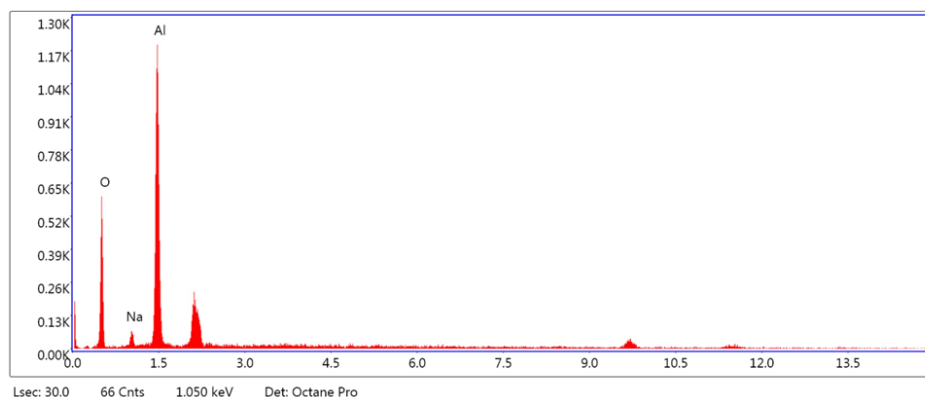
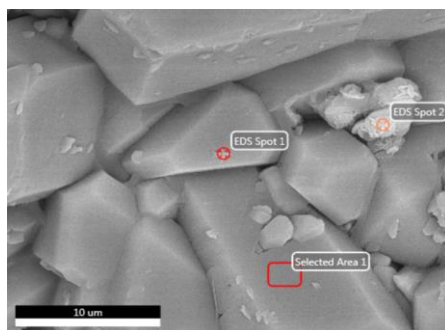


Figura 48: Imagem 1.000 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução
Com tratamento de purificação



Figura 49: Imagem 2.500 x obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução
Com tratamento de purificação

Nas figuras 48 e 49 é possível identificar os cristais bem formados de hidróxido de alumínio (hexagonal) e não é observado cristais de oxalato. Isto indica que não houve a precipitação de oxalato de sódio junto com o hidróxido de alumínio.



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	47.79	60.49	87.88	9.49	0.2085	1.0585	0.4121	1.0000
NaK	2.47	2.18	6.27	30.01	0.0103	0.9619	0.4304	1.0042
AlK	49.74	37.33	264.14	5.21	0.3405	0.9422	0.7261	1.0004

Figura 50: Análise da composição química obtida no MEV para a hidróxido de alumínio precipitado na solução Com tratamento de purificação

Os resultados indicam que se trata de um composto que contém os elementos oxigênio, sódio e alumínio, que é compatível com fórmula do hidróxido de alumínio (Al(OH)₃). Não sendo identificado o oxalato.

4.9 Caracterização da fase sólida precipitada no *salting out* (impurezas)

4.9.1 Determinação do teor de umidade

A umidade da fração sólida (impurezas) foi em média de 16%.

4.9.2 Microscopia eletrônica varredura e análise microrregiões (MEV-EDS)

A Figura 51 apresenta a imagem de elétrons retroespalhados, juntamente com o EDS. A análise apresenta picos de carbono (C), oxigênio (O) e sódio (Na), indicando a presença de oxalato de sódio. Picos de alumínio (Al) também foram detectados, indicando a presença de aluminato de sódio. Picos de potássio (K) também foram identificados na fração sólida (impurezas).

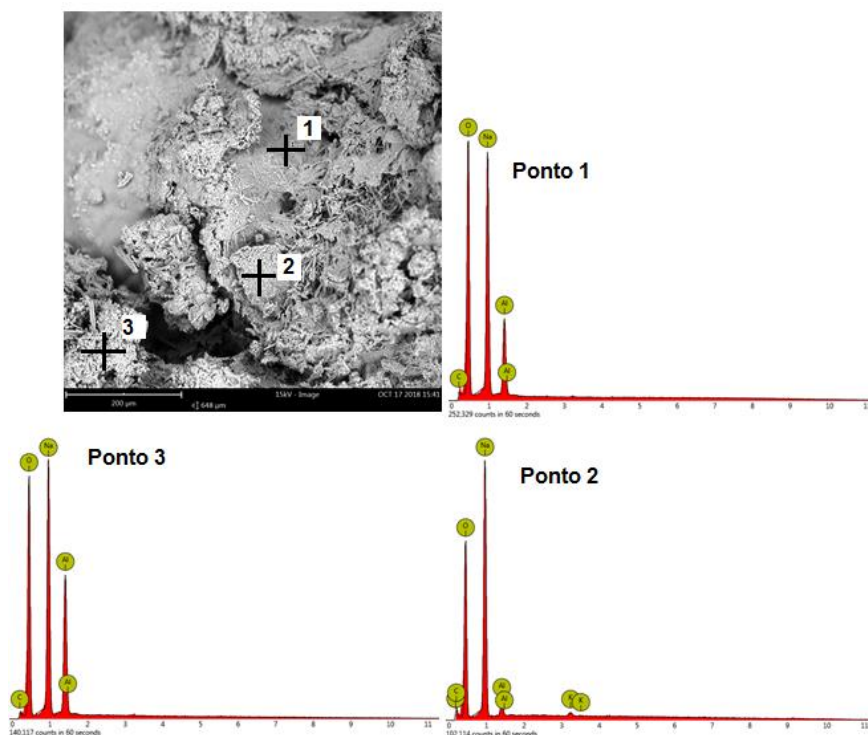


Figura 51: Imagem de elétrons retroespalhados e Espectro de EDS dos pontos 1,2 e 3 da fração sólida precipitada por *salting out* (impurezas), FOV: 648 μm.

4.9.3 Difractometria de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Figura 52 apresenta o difratograma e os picos característicos encontrados. Na análise, verificou-se que o sólido é composto por carbonato de sódio e aluminato de sódio, além da presença de silicato de sódio, óxido de alumínio e oxalato de sódio.

Os resultados da fluorescência de raios-X são apresentados na Tabela 12.

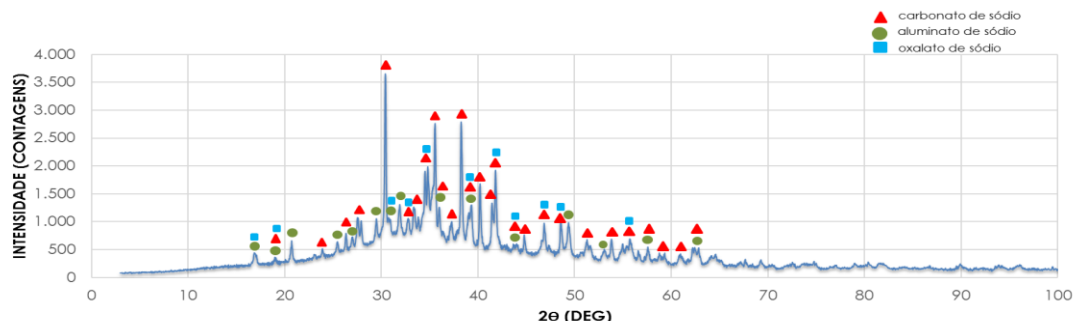


Figura 52: Difratograma obtido da fração sólida precipitada (impurezas) com os picos característicos

Tabela 12: Porcentagem dos elementos e óxidos presentes na fração sólida precipitada por *salting out* (Impurezas), analisadas por fluorescência de raios-X – análise qualitativa.

Composto	% Elementar	% óxido
Na ₂ O	42,6	67,9
K ₂ O	1,13	2,8
Cl ₂ O ₃	1,10	2,8
P ₂ O ₅	0,18	1,2
SiO ₂	0,17	1,2
SO ₃	0,13	0,9
CaO	0,10	0,2

Uma análise quantitativa por ICP-OES foi realizada considerando as concentrações aproximadas dos resultados obtidos na fluorescência de raios-X e com isso foram construídas curvas de calibração para a realização das análises químicas. Os resultados foram apresentados em % conforme a Tabela 13.

Tabela 13: Concentração em % dos elementos presentes na fração sólida precipitada no *salting out* (impurezas), analisadas por ICP-OES – análise quantitativa

Composto	Concentração (%)
Al	13
Ca	<0,005
Fe	<0,006
K	0,59
Mg	<0,010
Na	2,70
Si	0,03

4.9.4 Espectrometria emissão óptica plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Análise quantitativa por ICP-OES realizada considerando as concentrações aproximadas dos resultados obtidos na fluorescência de raios-X e com isso foram construídas curvas de calibração para a realização das análises químicas. Os resultados são apresentados em % na tabela 14.

Tabela 14: Concentração em porcentagem dos elementos presentes na fase sólida precipitada por *salting out* (impurezas), analisadas por ICP-OES – análise quantitativa.

ELEMENTO	AMOSTRA DE NaO _x
Al	10
Ca	<0,005
Fe	<0,006
K	0,59
Mg	<0,010
Na	2,70
Si	0,03

4.9.5 Análise de Carbonos Orgânicos e Inorgânicos Totais (TOC/IC)

Para quantificação da concentração de carbonos orgânicos e inorgânicos na fração sólida precipitada após o processo de *salting out* (remoção de impurezas), o material foi diluído obtendo-se uma composição de 4,2% de carbonos orgânicos (TOC 87,2 mg/L) e 2,7% de carbonos inorgânicos (IC 53,3 mg/L). Convertendo-se a massa de carbonos inorgânicos em massa de carbonato, obteve-se que a amostra possui 20% carbonato de sódio em sua composição. A quantificação de oxalato de sódio foi feita pelo método de permanganometria ou titulação obtendo-se a concentração de 12% do composto. O método foi realizado em triplicata, obtendo-se média dos volumes de titulante gastos em 1,1mL. O volume em questão resultou na percentagem de 12% de oxalato de sódio.

Tabela 15: Caracterização de carbonos orgânicos e inorgânicos na fase sólida precipitada no *salting out* (impurezas)

ANÁLISE	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	% NA AMOSTRA (massa/massa)
TOC	87,2	4,2
IC	46,9	2,3

4.9.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta análise o material foi aquecido na balança termogravimétrica com taxa de aquecimento de 20°C/min.

Considerando a curva termogravimétrica de uma amostra pura de oxalato de sódio, de acordo com Garcia-Guinea (16), representada na Figura 53, pode ser observado que na faixa de 500 a 600°C ocorre a decomposição do oxalato de sódio em carbonato de sódio, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 14%.

Comparando a mesma transição de massa do material, figura 54, que ocorreu na faixa próxima de 425 a 575°C, temos uma perda de 2%. Sabendo que o material não é puro,

tem-se pela relação entre as perdas de massa do material com a do oxalato puro, que o teor de oxalato de sódio se aproxima de 12%.

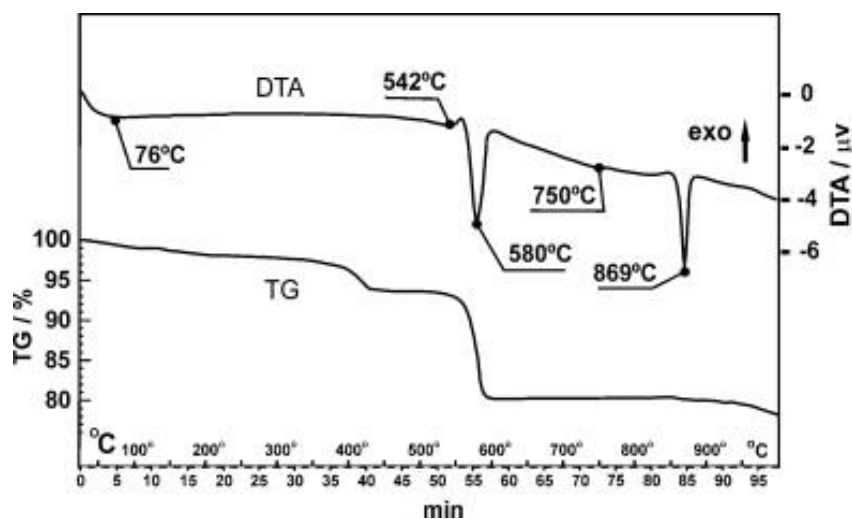


Figura 53: Curvas DTA-TG de oxalato de sódio puro registradas em atmosfera de N₂ obtidas em taxa de aquecimento de 10°C/min – 1 do RT para 1000°C (16)

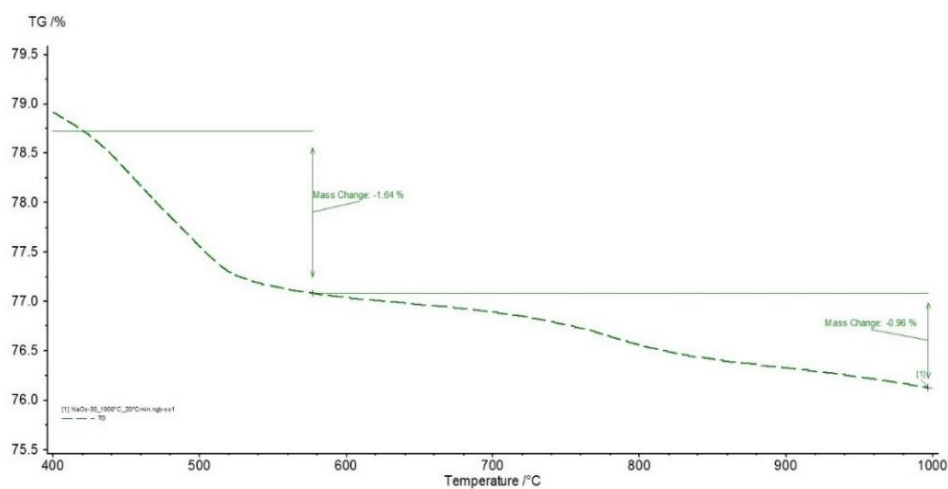


Figura 54: Curva termogravimétrica obtida da fração sólida (impurezas) através do equipamento TAG, marca Netzsch, modelo Sta-449F1.

Considerando a curva termogravimétrica de uma amostra de carbonato de sódio, de acordo com Dos Santos (11), representada na Figura 55, pode ser observado que em

uma faixa de temperatura 820°C a 870°C, ocorre a decomposição do carbonato de sódio, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 3%.

Comparando a mesma transição de massa da fração sólida precipitada no *salting out* (impurezas), figura 56, que ocorreu na faixa próxima de 820°C a 870°C, temos uma perda de 0,7%. Sabendo que o material não é puro, tem-se pela relação entre as perdas de massa da amostra com a do carbonato, que o teor de carbonato de sódio se aproxima de 23%.

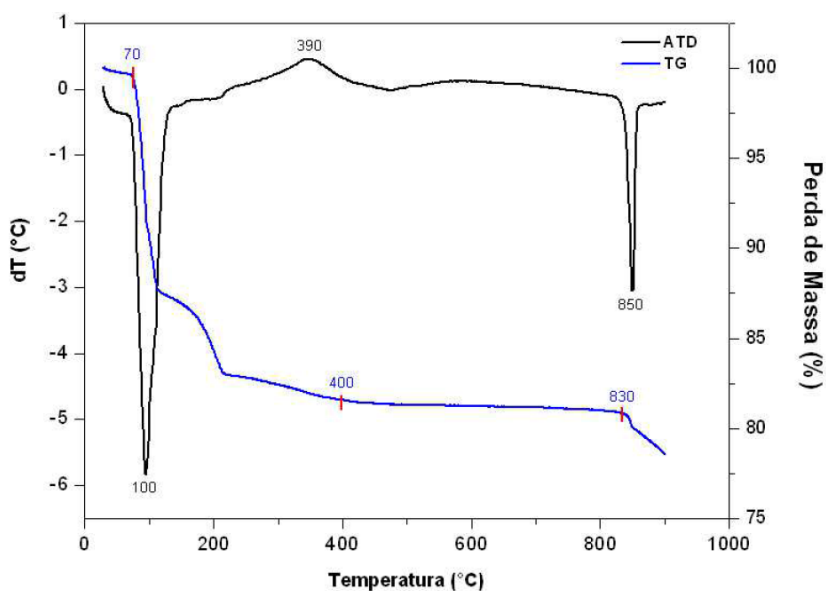


Figura 55: Análise termogravimétrica do carbonato de sódio (11)

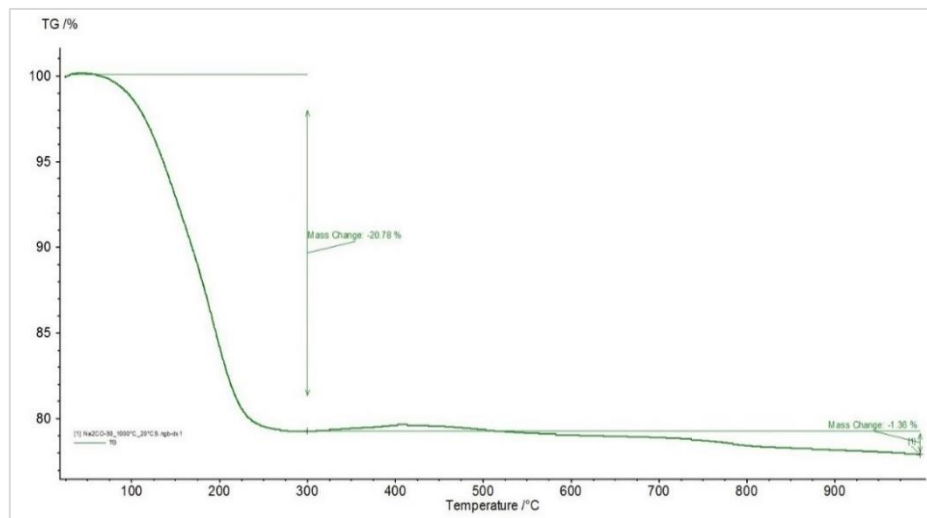


Figura 56: Curva termogravimétrica obtida da fração sólida precipitada por saltin out (impurezas).

4.9.7 Quantificação do oxalato de sódio por titulação

A quantificação de oxalato de sódio foi feita pelo método de permanganometria ou titulação obtendo-se a concentração de 12% do composto na fração sólida precipitada. O método foi realizado em triplicata, obtendo-se média dos volumes de titulante gastos em 1,1mL.

4.10 Causticização das impurezas precipitadas

Os ensaios de causticização basearam-se na adição, em meio aquoso, do hidróxido de cálcio avaliando as eficiências de transformação através da variação dos diversos parâmetros de processo, como o tempo de residência, relação oxalato de sódio/hidróxido de cálcio e relação carbonato de sódio/hidróxido de cálcio.

4.10.1 Análise química por Análise de Carbonos Orgânicos e Inorgânicos Totais

A conversão foi calculada com base nas quantidades obtidas de sódio, cálcio e carbono orgânico e inorgânico. O tempo zero identificado nas tabelas são referentes ao tempo em que a reação atingiu a temperatura desejada, com os reagentes já em solução.

Nos ensaios de causticização realizados foram obtidas conversões de 96% em 5h para estequiometria 1:1, 57% em 6h para estequiometria 1:1,5 e de 99% em 6h para estequiometria 1:2. Os resultados das análises dos licores (filtrado), estão apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18 para as relações molares de 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente, realizados 6h a temperatura de 80°C.

Através da constatação destes compostos realizou-se a quantificação da conversão da causticização do oxalato de sódio através da concentração de carbono orgânico, lembrando que a concentração de carbono orgânico não se limita a quantidade de oxalato de sódio presente na amostra. No cálculo da conversão de carbonato de sódio para carbonato de cálcio foram utilizados os resultados da concentração de carbono inorgânico.

Os sólidos obtidos dos ensaios foram analisados por DRX e EDX. Em todos os difratogramas obtidos foram identificadas a presença de oxalato de cálcio.

Tabela 16: Concentração em ppm de carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC) presentes no licor do ensaio com relação estequiométrica de 1:1

Tempo (min)	TOC (ppm)	Conversão $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (%)	IC (ppm)	Conversão Na_2CO_3 (%)
0	1581	0	589	28
60	1581	3	647	22
120	1490	17	629	25
240	948	85	516	41
300	860	96	228	74
360	1046	76,21	215	76

Tabela 17: Concentração em ppm de carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC) presentes no licor do ensaio com relação estequiométrica de 1:1,5

Tempo (min)	TOC (ppm)	Conversão Na ₂ C ₂ O ₄ (%)	IC (ppm)	Conversão Na ₂ CO ₃ (%)
0	1709	0	415	88
120	1429	19	458	87
300	870	53	113	97
360	819	57	33	99

Tabela 18: Concentração em ppm de carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC) presentes no licor do ensaio com relação estequiométrica de 1:2

Tempo (min)	TOC (ppm)	Conversão Na ₂ C ₂ O ₄ (%)	IC (ppm)	Conversão Na ₂ CO ₃ (%)
0	2081	0	256	93
60	1641	35	392	89
180	1279	65	123	97
240	1533	49	137	96
300	939	92	73	98
360	782	99	22	99

Nos ensaios de causticização realizados foram obtidas conversões acima de 98% em carbonato de cálcio no fim das 6h. No tempo de 1 hora foram obtidas conversões de 58% para a estequiometria 1:1, 70% para 1:1,5 e 74% para 1:2. No tempo de 2 horas as conversões aumentaram para 71%, 79% e 86%, respectivamente.

Os resultados das análises dos licores da amostra estão apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21 para os ensaios de 6h a temperatura de 80°C, para as relações 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente.

No ensaio 1:1 houve formação de carbonato de cálcio. Os sólidos obtidos foram analisados através de difração de raios-X e foram identificados picos do composto.

Tabela 19: Concentração em ppm de carbono inorgânico (IC) presentes no licor e conversão de carbonato do ensaio com relação estequiométrica de 1:1

Tempo (min)	IC (ppm)	Conversão de Na₂CO₃ (%)
0	3900	27
60	2626	59
120	2280	71
180	2026	80
240	1757	88
300	2303	91
360	1425	99

Tabela 20: Concentração em ppm de carbono inorgânico (IC) presentes no licor e conversão de carbonato do ensaio com relação estequiométrica de 1:1,5

Tempo (min)	IC (ppm)	Conversão de Na₂CO₃ (%)
0	2003	44
60	1260	70
120	1115	79
180	721	90
240	724	93
300	612,8	96
360	507,3	99

Tabela 21: Concentração em ppm de carbono inorgânico (IC) presentes no licor e conversão de carbonato do ensaio com relação estequiométrica de 1:2

Tempo (min)	IC (ppm)	Conversão de Na ₂ CO ₃ (%)
0	1631	39
60	824,5	74
120	538,5	86
180	504	90
240	456	94
300	472,5	96
360	510	99

O ensaio que obteve maior conversão de carbonato de sódio foi na razão molar estequiométrica de 1:2. Os resultados foram apresentados nas Figuras 57 e 58.

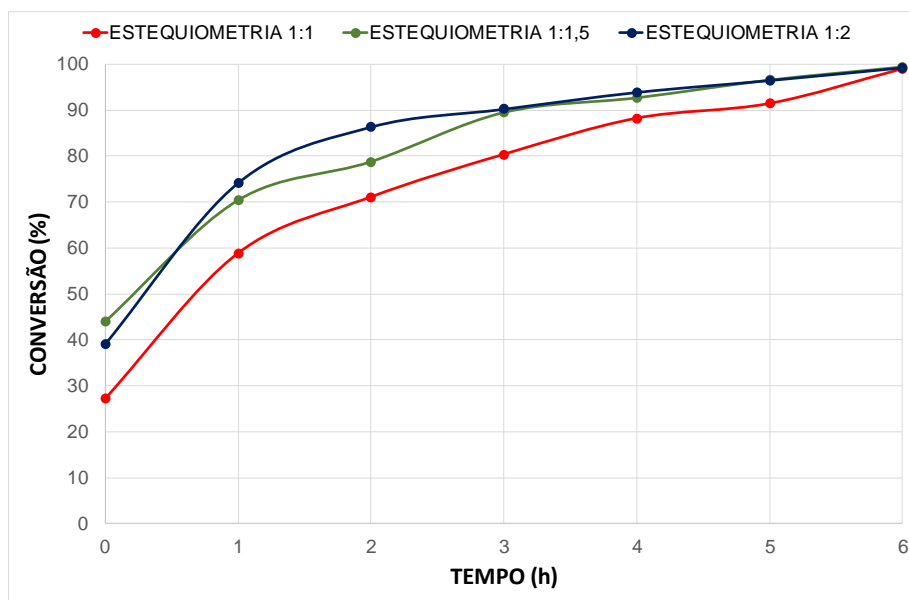


Figura 57: Conversão de carbonato de sódio em carbonato de cálcio em função do tempo de ensaio.

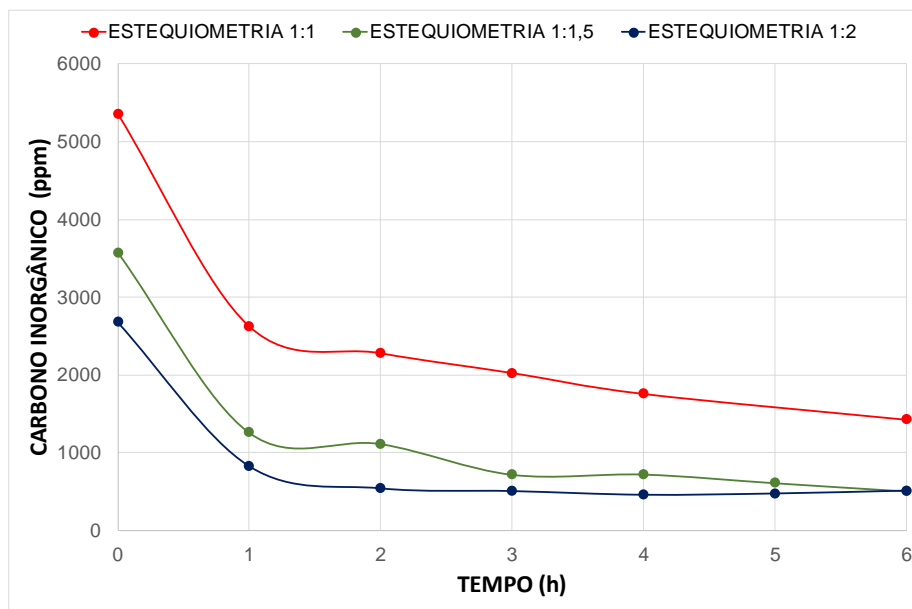


Figura 58: Carbono inorgânico em função do tempo, em solução, nos ensaios de causticização do carbonato de sódio.

Os resultados da densidade de polpa dos ensaios estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Densidade de polpa obtidas para os ensaios de variação estequiométrica dos sólidos do processo de causticização

Estequiometria	Densidade de polpa (g/L)
1:1	51
1:1,5	53
1:2	53

4.10.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X, evidencia a presença de aluminato tricálcico, carbonato de cálcio e oxalato de cálcio. Também evidencia a presença de aluminato tricálcico, óxido de alumínio, hidróxido de alumínio e carbonato de cálcio. As Figuras 59 e 60 mostram os difratogramas obtidos para os ensaios das amostras causticizadas, estequiometria 1:1, 1:1,5 e 1:2.

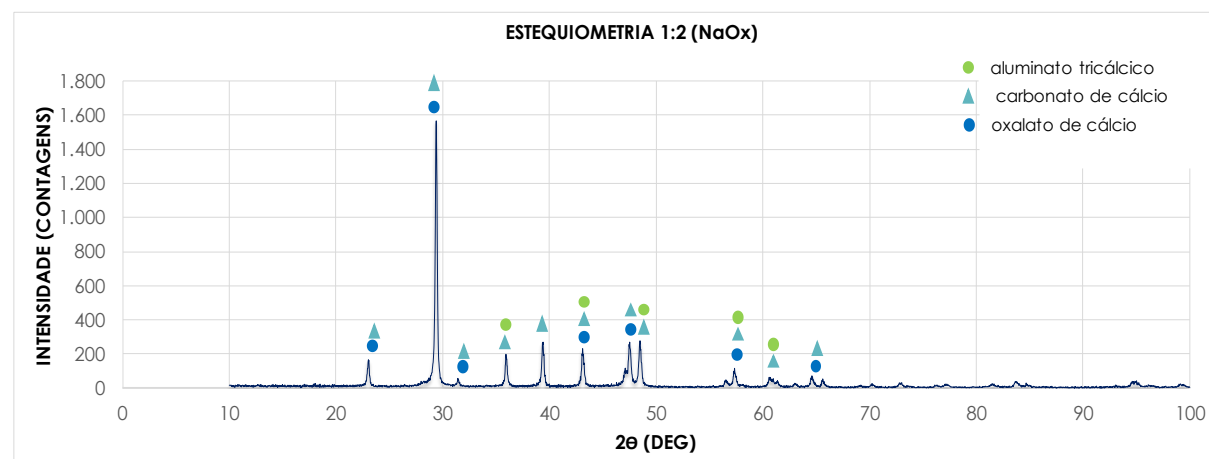
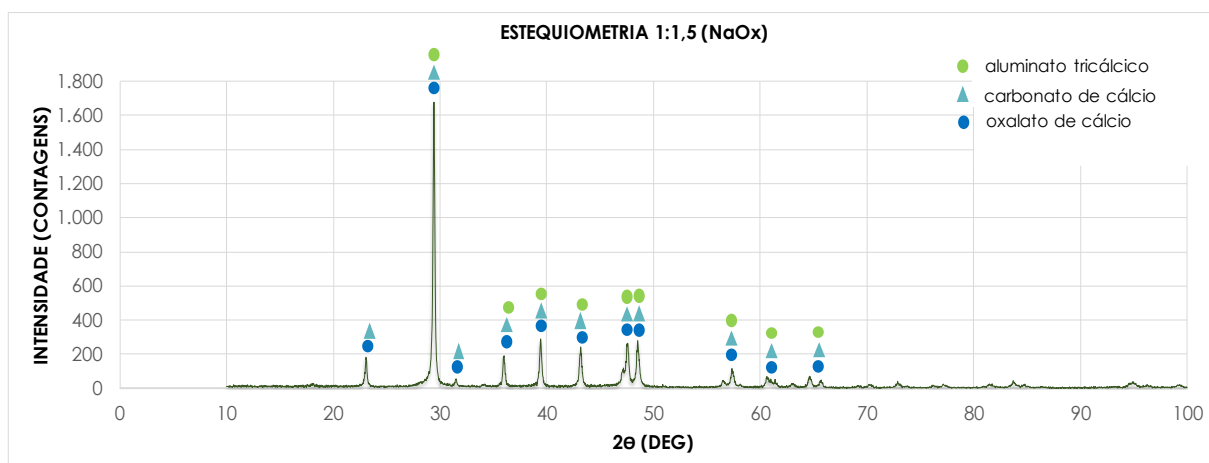
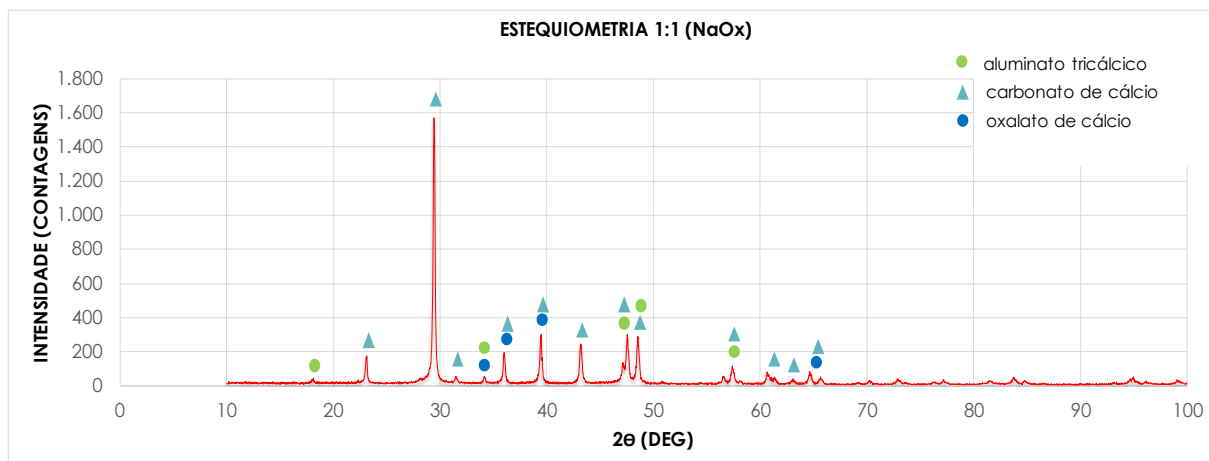


Figura 59: Difratogramas de raio-X obtido nos ensaios com amostra de NaOx na razão molar de 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente.

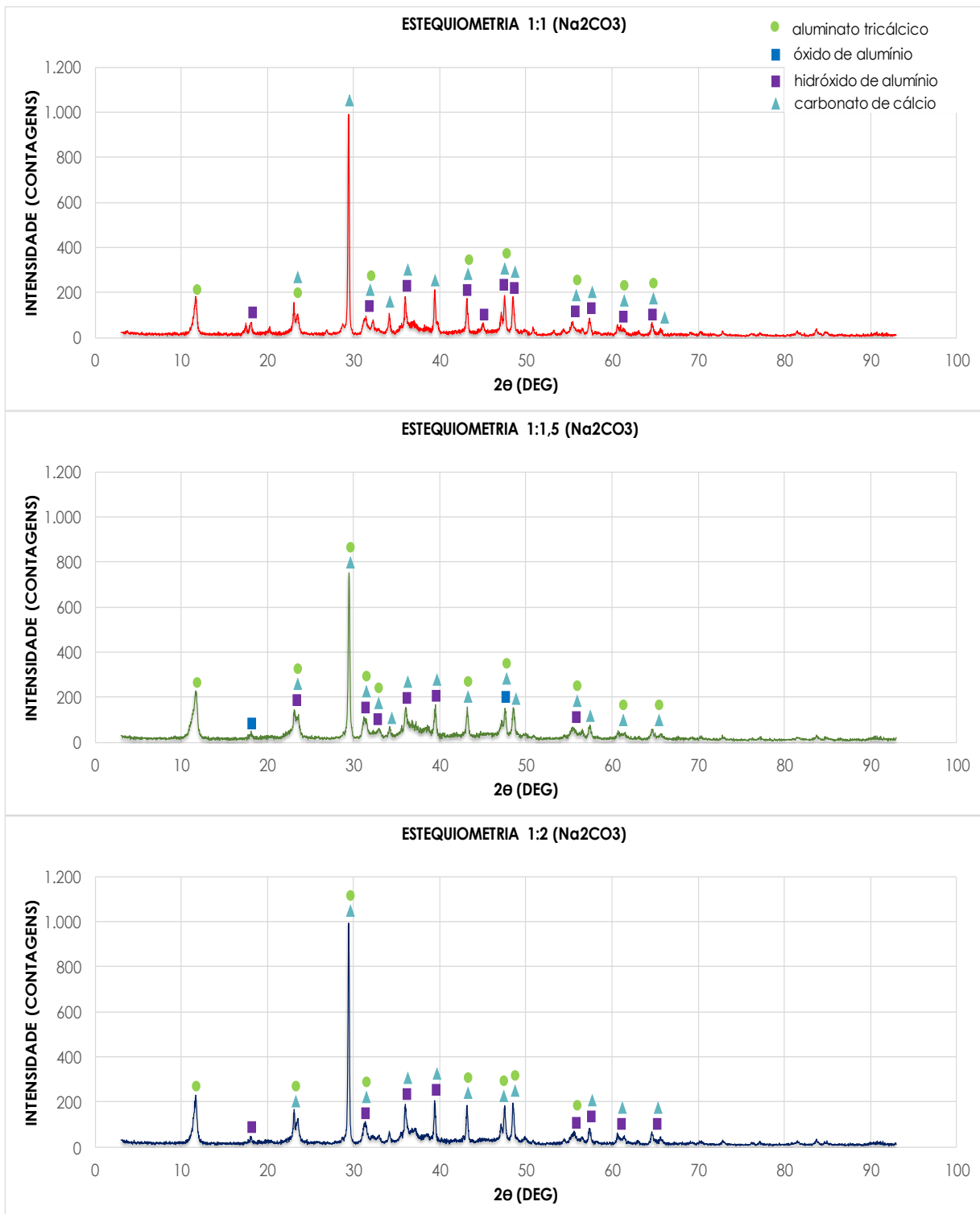


Figura 60: Difratogramas de raio-X obtido nos ensaios com amostra de Na_2CO_3 na razão molar de 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente.

4.10.3 Análise química por equipamento de fluorescência de raios-X (EDX)

Foram realizadas as análises dos sólidos obtidos através de EDX para cada ensaio. Os resultados referentes as análises obtidas para a amostra, estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Resultados das análises de EDX realizados nos sólidos obtidos no processo de causticização

Estequiometria	Ca (ppm)	Na(ppm)	Densidade de polpa (g/L)
1:1	523000	LD	51
1:1,5	527000	LD	53
1:2	538400	LD	53

LD abaixo do limite de detecção

Pode-se observar que os produtos formados nas reações de causticização não obtiveram quantidades significativas de sódio na torta.

4.10.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

No material sólido (torta), resultante do processo de causticização, após filtragem, foram realizadas análises de TGA. A curva termogravimétrica de uma amostra de oxalato de cálcio, segundo Denari e Cavalheiro (2012), é representada na Figura 61, nota-se que para a faixa de temperatura 200°C a 500°C ocorre a decomposição do oxalato de cálcio, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 20% nessa faixa do composto. E, representada na Figura 62, pode ser observado que em uma faixa de temperatura 570°C a 740°C, ocorre a decomposição do carbonato de cálcio, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 42%.

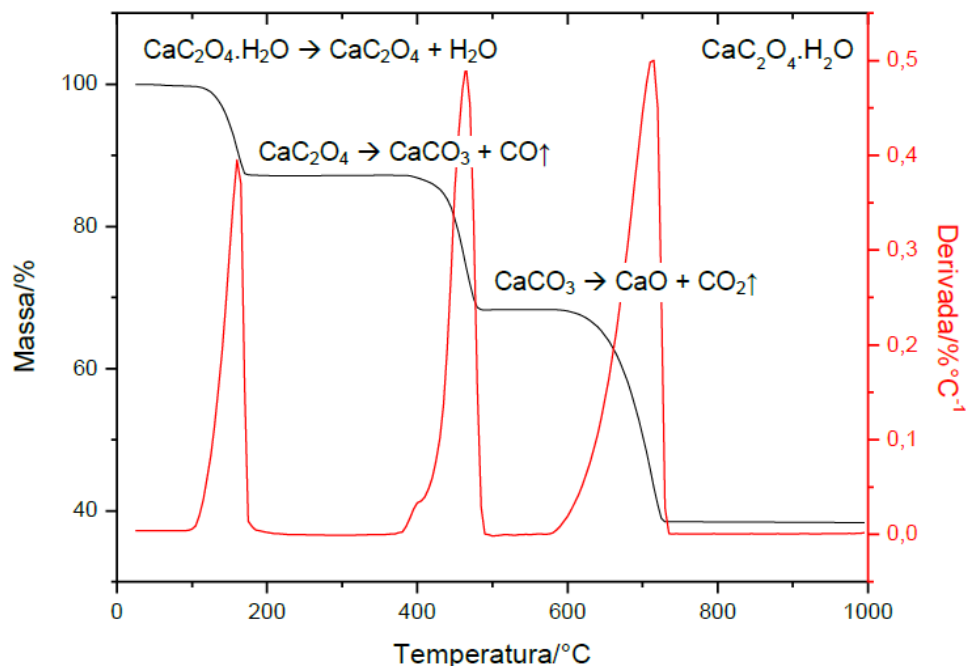


Figura 61: Curva TGA/DTG para oxalato de cálcio com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético 100mL min^{-1} (adaptado de Denari e Cavalheiro (2012)).

Comparando a mesma transição de massa das amostras na Figuras 62-a, b e c, não foi possível a constatação dos picos característicos de oxalato de cálcio, devido à presença, em maior quantidade, de carbonato na amostra. E, entre 650°C e 863°C a decomposição de carbonato de cálcio, demonstrando a presença do composto nas amostras. A diferença de faixa de temperatura de decomposição das amostras em relação as apresentadas por Denari e Cavalheiro (2012), deve-se a diferença entre as taxas de aquecimento utilizadas na análise de TAG, que foram de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

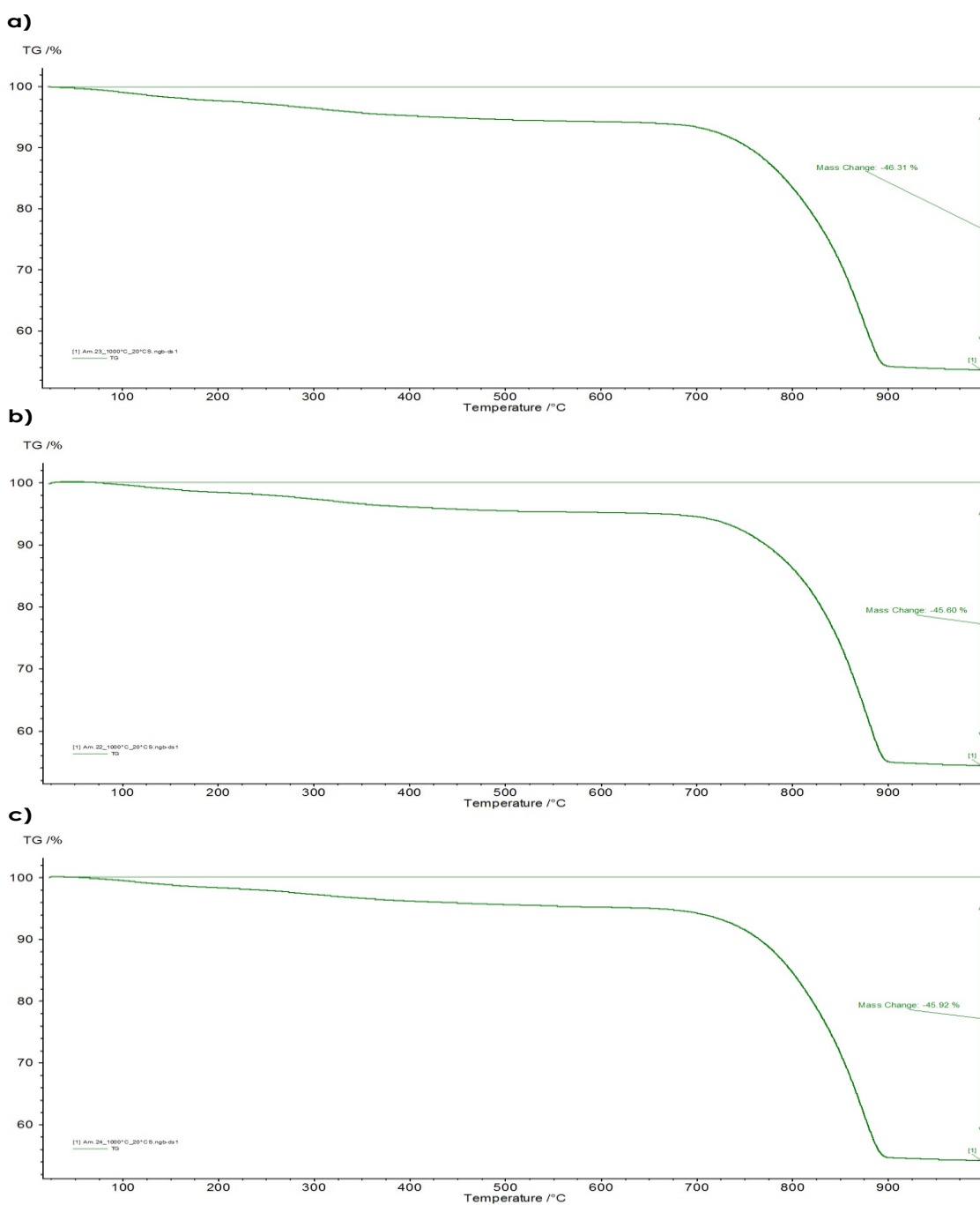


Figura 62: Resultados da TGA nas amostras resultantes da causticização para oxalato de sódio
a) Estequiometria 1:1, b) Estequiometria 1;1,5 e c) Estequiometria 1:2.

Considerando a curva termogravimétrica de uma amostra de carbonato de cálcio, de acordo com Denari e Cavalheiro (2012), representada na Figura 61, pode ser observado que em uma faixa de temperatura 570°C a 740°C, ocorre a decomposição do carbonato de cálcio, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 42%.

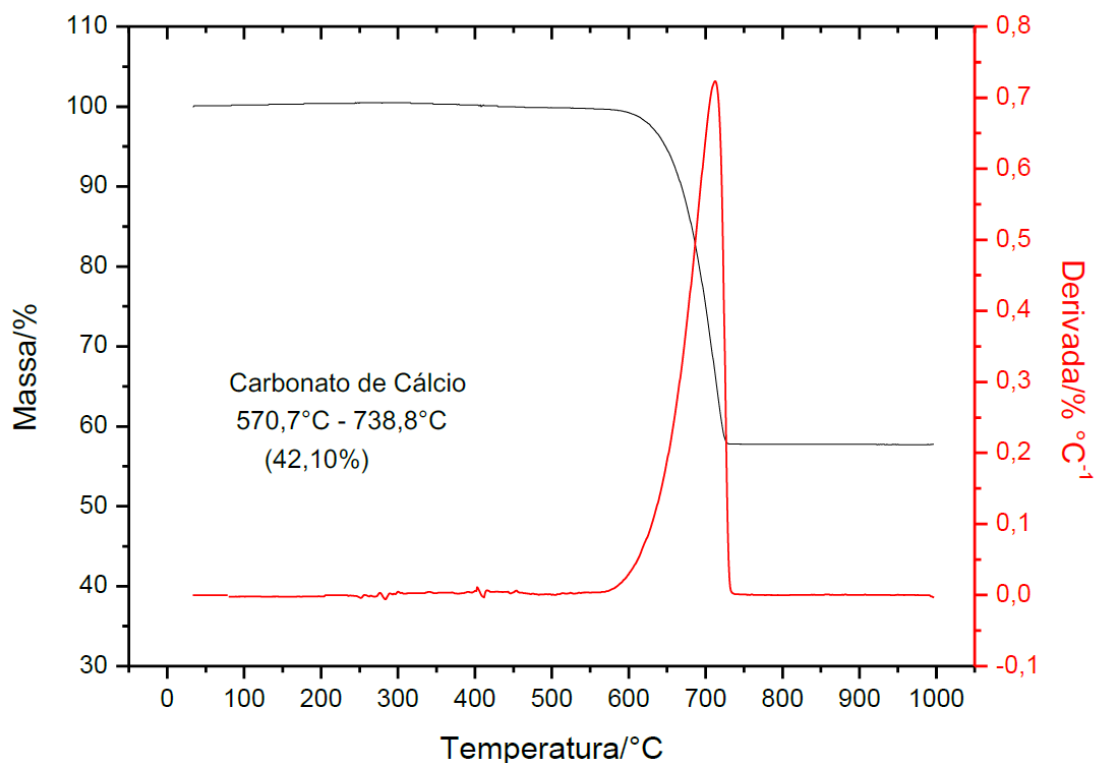


Figura 63: Curva TGA/DTG do carbonato de cálcio, sob vazão de ar de 100mL min^{-1} , com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1000°C .

Comparando a mesma transição de massa da amostra na Figura 63-a, b e c, verifica-se que ocorreu, na faixa próxima de 638°C a 875°C , a decomposição de carbonato de cálcio, evidenciando a presença do composto nas amostras. A diferença de faixa de temperatura de decomposição das amostras em relação as apresentadas por Denari e Cavalheiro (2012), deve-se a diferença entre as taxas de aquecimento utilizadas na análise de TAG, que foram de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

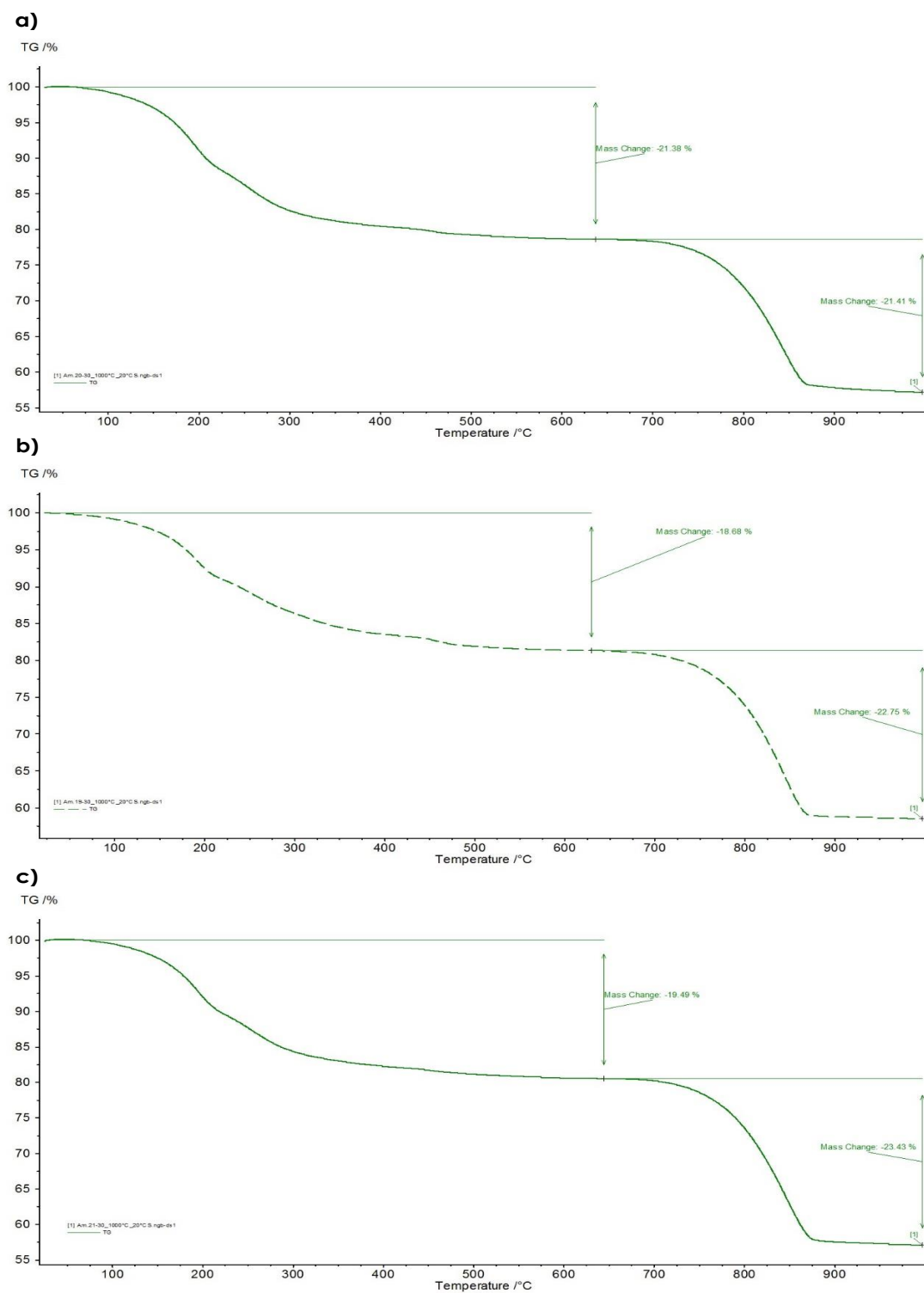


Figura 64: Resultados da TGA nas amostras resultantes da causticização, a) Estequiometria 1:1, b) Estequiometria 1;1,5 e c) Estequiometria 1:2.

4.10.5 Quantificação de oxalato de sódio remanescente após causticização

O filtrado do ensaio na razão estequiométrica foi submetido a análise titulométrica para quantificação de oxalato de sódio remanescente. Foram gastos 0,04 mL do titulante, que resulta na concentração de 223 ppm de oxalato de sódio.

4.10.6 Causticização com maior densidade de torta na estequiometria 1:1

Após a caracterização e ensaios de causticização, foi realizada a solubilização da amostra bruta em água deionizada para a determinação de sua solubilidade. Foi determinada a solubilidade de 46g de amostra/100ml de água à 80°C, com a finalidade de se ter maior densidade de polpa ao final do ensaio, essa condição foi utilizada no limite de solubilidade da amostra. Posteriormente, foi realizado o ensaio com proporção estequiométrica de 1:1 de carbonato de sódio/hidróxido de cálcio, durante 6h, em que foi obtida a conversão de 98% do carbonato de sódio em carbonato de cálcio em 1h. Para caracterização do sólido (torta), obtido após causticização, foram realizados: EDX, DRX, MEV-EDS, IC, TGA e análise granulométrica por Difração de raios a Laser.

4.10.7 Microscopia eletrônica de varredura e análise de microrregiões (MEV-EDS)

Foi realizada análise no MEV-EDS no sólido obtido do ensaio com proporção molar de 1:1 e solubilidade de 46g/100mL de água. As Figuras 65 e 66 ilustram áreas da amostra em que foi realizado EDS (pontos 1, 2 e 3).

A Figura 66 apresenta os espectros dos pontos 1 e 2 com picos de oxigênio (O), alumínio (Al), cálcio (Ca), carbono (C) e sílica e o espectro do ponto 3 com picos de oxigênio (O), alumínio (Al), cálcio (Ca) e carbono (C), indicando a presença de aluminato tricálcico e carbonato de cálcio.

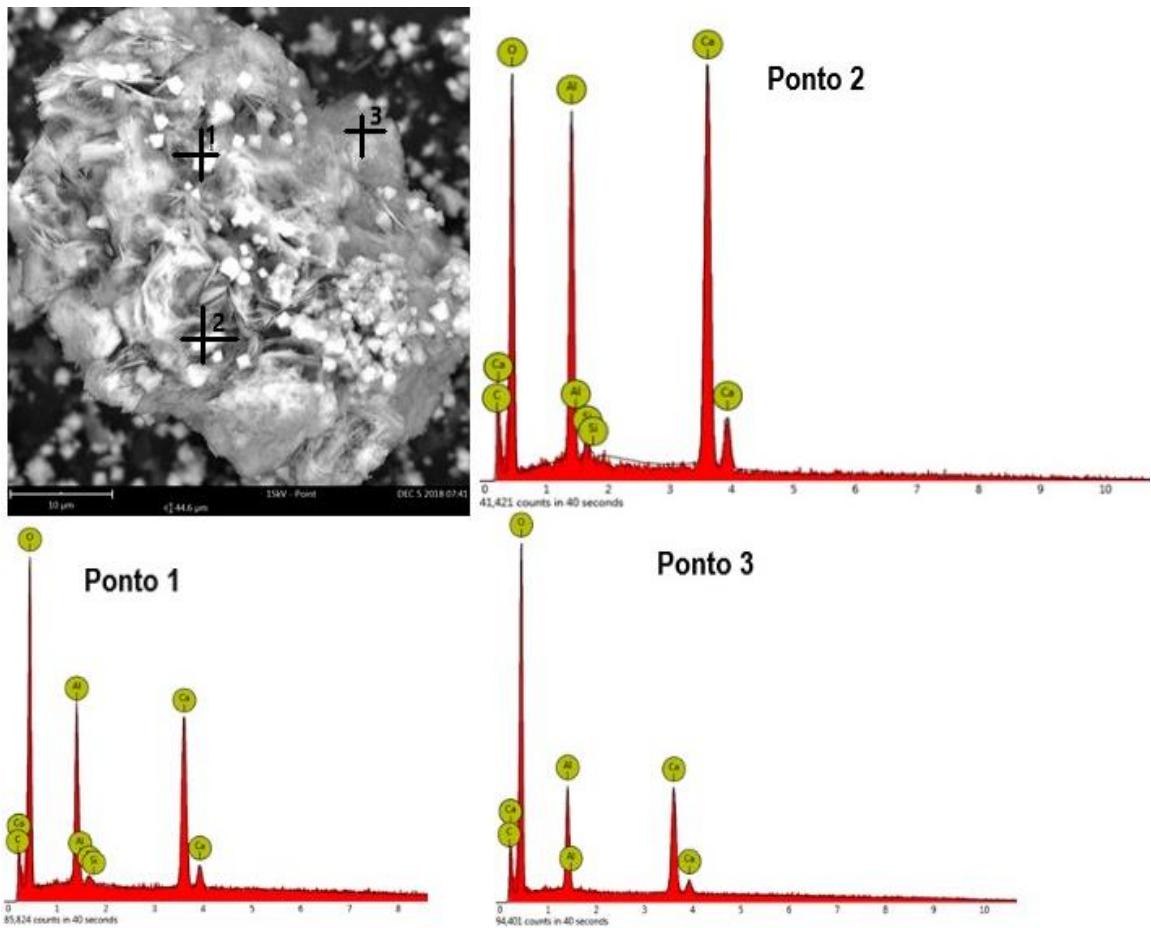


Figura 65: Imagem da região de elétrons retroespalhados e espectro do EDS das ampliações das microrregiões, na torta obtida com solubilidade de 46g/100mL de água. FOV: 44,6 μm

A Figura 65 apresenta o espectro do ponto 1 com picos de oxigênio (O), alumínio (Al), cálcio (Ca) e carbono (C) e o espectro do ponto 2 com picos de oxigênio (O), alumínio (Al), cálcio (Ca), sílica e carbono (C), indicando a presença de carbonato de cálcio e aluminato tricálcico.

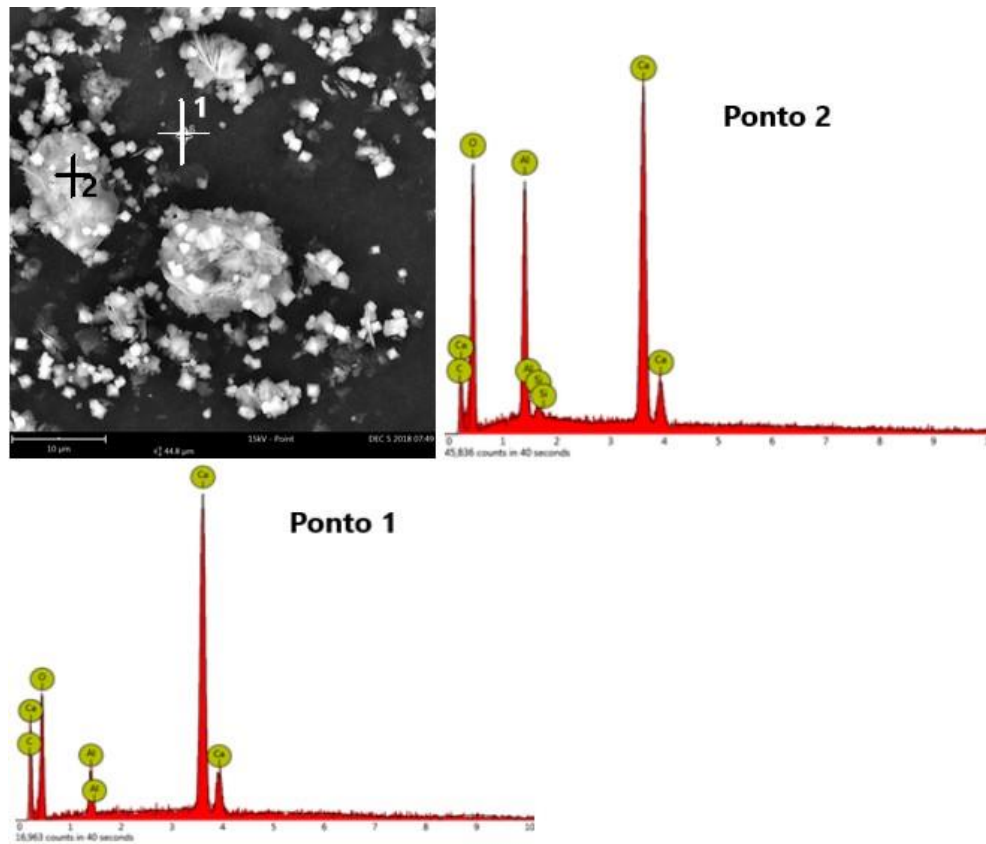


Figura 66: Imagem da região 2 de elétrons retroespalhados e espectro do EDS das ampliações das microrregiões, na torta obtida com solubilidade de 46g/100mL de água. FOV: 44,6 μm.

4.10.8 Análise por difração de raios-x (DRX)

A difração de raios-x, Figura 67, evidencia a presença de carbonato de sódio, aluminato tricálcico, rankenite, óxido de alumínio e cálcio e hidrato de carbonato de óxido de alumínio e cálcio.

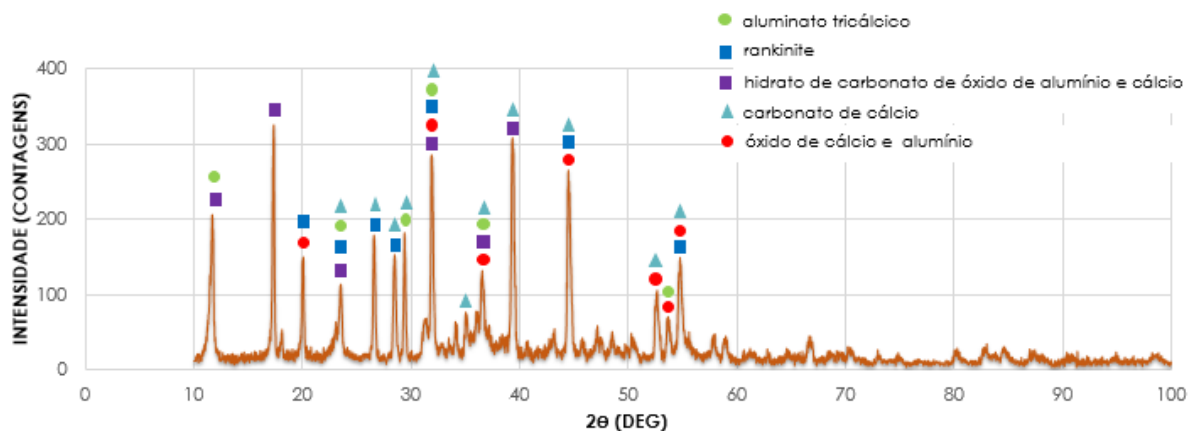


Figura 67: Difratoograma de raio-X obtido no ensaio com amostra na proporção de 1:1, durante 6h a 80°C.

4.10.9 Análise química por equipamento de fluorescência de raios-X (EDX)

Os resultados da fluorescência de raios-X da fração sólida (torta) são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Porcentagem dos elementos e óxidos presentes, analisadas por fluorescência de raios-X – análise qualitativa.

Elemento	% elementar
Mg	0,0517
Al	5,0310
Si	0,2680
S	0,0076
Cl	0,0881
Na	<1,6
Ca	46,0060

De acordo com a Tabela 25, pode-se observar que, na polpa, há uma concentração de 46% de Ca e menos de 1,6% de Na, indicando a formação de carbonato de cálcio durante o processo de causticização.

4.10.10 Análise por TOC/IC

As conversões, em porcentagem, de carbonato de sódio em carbonato de cálcio, a cada hora de ensaio obtidas através do método de análise de carbono inorgânico (IC), estão disponíveis na Figura 68. A densidade de polpa obtida para o ensaio foi de 128 g/L.

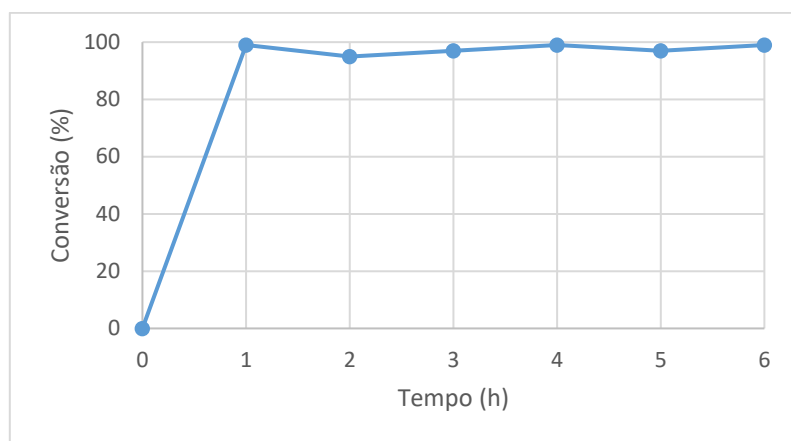


Figura 68: Conversão em % de carbonato de sódio em carbonato de cálcio no tempo de 0 a 6 horas.

Os resultados da concentração de carbonos inorgânicos em ppm estão disponíveis no gráfico da Figura 69, em que se verifica que, de acordo com o tempo de ensaio, a quantidade de carbono inorgânico em solução diminui, formando carbonato de cálcio nos sólidos em suspensão.

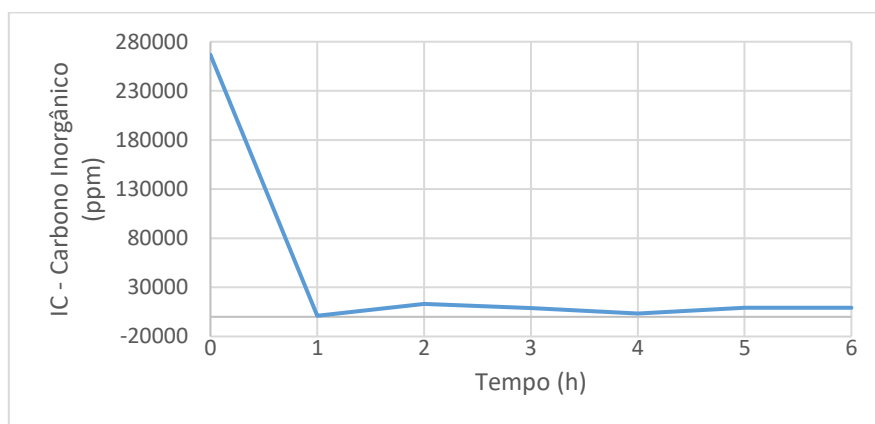


Figura 69: Carbono inorgânico em função do tempo, em solução.

4.10.11 Análise Termogravimétrica (TGA)

No material sólido (torta), resultante do processo de causticização, após filtragem, foi realizado ensaio de TGA, figura 70, para verificação da presença de carbonato de cálcio. Considerando a curva termogravimétrica de uma amostra de carbonato de cálcio, de acordo com Denari e Cavalheiro (2012), representada na Figura 53, pode ser observado que em uma faixa de temperatura 570°C a 740°C, ocorre a decomposição do carbonato de cálcio, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 42%.

Comparando a mesma transição de massa na amostra, figura 70, que ocorreu na faixa próxima de 600°C a 800°C, verificando a presença de carbonato de cálcio. A diferença de faixa de temperatura de decomposição das amostras em relação as apresentadas por Denari e Cavalheiro (2012), deve-se a diferença entre as taxas de aquecimento utilizadas na análise de TGA.

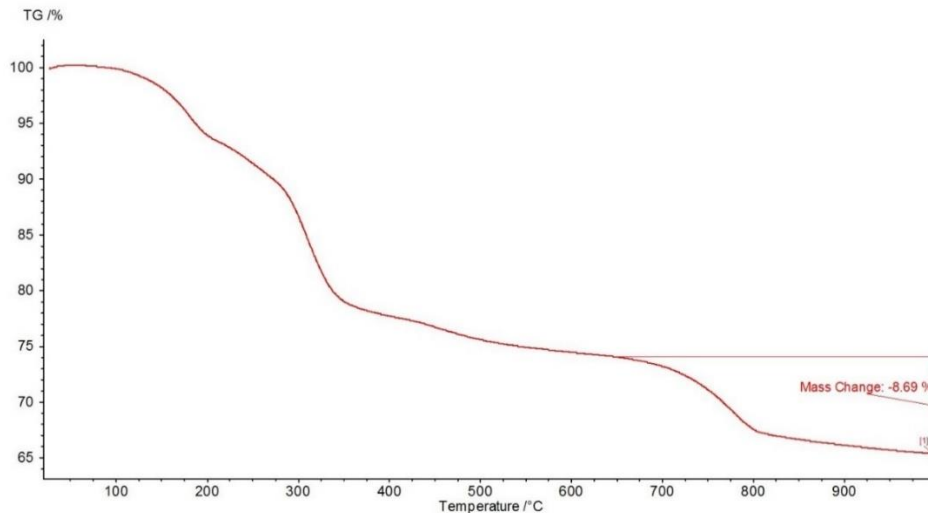


Figura 70: Resultados da TGA nas amostras resultantes da causticização da amostra de carbonato de sódio após conversão para carbonato de cálcio, estequiometria 1:1, 6h, 80°C.

4.10.12 Análise granulométrica por difração de raios Laser

A Figura 71 apresenta os resultados da distribuição granulométrica. Os pontos do retido acumulado averiguados foram de 10, 50 e 90%, no qual as aberturas de peneira correspondem, aproximadamente, a 1; 8 e 66 μ m, respectivamente. A Tabela 26 apresenta os resultados complementares dos valores de distribuição granulométrica.

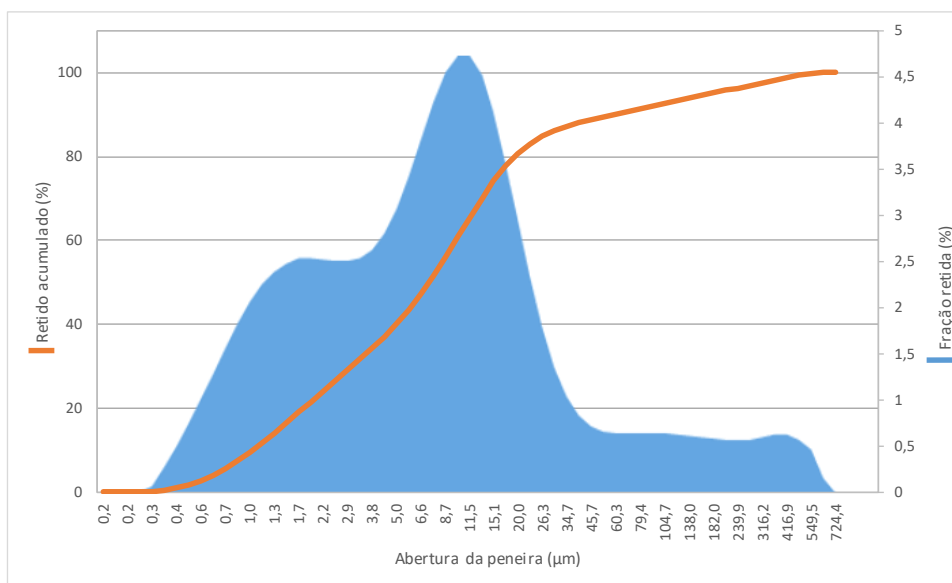


Figura 71: Distribuição granulométrica da amostra de carbonato de cálcio após causticização.

Tabela 25: Distribuição granulométrica da amostra de carbonato de cálcio obtido no processo de causticização.

Intervalo (mm)	% Retida
0,3 - 4	24,1
4 - 12	23,28
12 - 27	26,82
27 - 61	17,200
61 - 105	2,880
105 - 240	3,86
240 - 955	5,83

4.10.13 Classificação do resíduo da causticização (torta)

Foi medido o pH das soluções preparadas das tortas dos ensaios na proporção 1:1, onde foi encontrado pH= 12. Segundo a NBR 10004 um resíduo é classificado como corrosivo quando a solução apresenta pH acima de 12,5 ou inferior a 2.

Conforme NBR 10005 e NBR 10004, um resíduo perigoso deve apresentar os compostos com concentrações acima das descritas pela Tabela 26.

Tabela 26: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação, adaptado da NBR 10004 de 2004.

Parâmetro	Limite máximo no lixiviado (mg/L)
Inorgânicos	
Arsênio	1,00
Bário	70,00
Cádmio	0,50
Chumbo	1,00
Cromo total	5,00
Fluoreto	150,00
Mercúrio	0,10
Prata	5,00
Selênio	1,00

No lixiviado, não foram detectados os elementos analisados: prata, cádmio, cromo e chumbo. Segundo a NBR 10004 são classificados como resíduos inertes quaisquer resíduos que, a partir da NBR 10007, e submetidos com a água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiver nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos elementos na Tabela 27.

Tabela 27: Padrões para o ensaio de solubilização, adaptado da NBR 10.004 de 2004.

Limite Anexo G		Resultados ICP-OES mg/L
Parâmetro	Limite máximo no extrato mg/L	
Alumínio	0,20	Acima de 21,0
Bário	0,70	1,42
Cádmio	0,01	ND
Cromo total	0,05	ND
Cobre	2,00	ND
Ferro	0,30	Abaixo de 1,02
Prata	0,05	ND
Manganês	0,10	ND
Chumbo	0,01	ND
Zinco	5,00	Abaixo de 1,03

ND: Não detectado.

No solubilizado, foi constatada a concentração acima de 21mg/L de Al e 1,42mg/L de Ba, portanto, conforme condições estudadas, o resíduo foi classificado como classe II A – não perigoso e não inerte.

5. Conclusão

Os resultados apresentados, nas condições estudadas, permitem as seguintes conclusões:

- A solução de aluminato de sódio, objeto do estudo, possui uma concentração de impurezas orgânicas e inorgânicas de 88,6% da concentração de alumínio solubilizado na solução, que é superior ao ideal (40%);
- No processo de evaporação e cristalização (*salting out*), foram observadas precipitações do oxalato e carbonato em diferentes concentrações cáustica. Para o cloreto, fluoreto e sulfato a precipitação ocorreu na concentração cáustica de 417 g/L, juntamente com o segundo momento da precipitação do oxalato. Isto indica que há uma dinâmica diferente na solubilidade quando houve alteração na concentração dos íons presente na solução.
- Não foi observada a precipitação do hidróxido de alumínio nas análises das concentrações medidas na solução durante o processo de evaporação, mas ela ocorreu e foi evidenciada uma redução de até 48,6% no balanço de massa.
- Após a evaporação, no processo de separação das impurezas precipitadas por filtração, não foram evidenciadas dificuldades de filtrabilidade ou comatação do meio filtrante. Isto é um bom indicador considerando a aplicação industrial.
- Na precipitação do hidróxido de alumínio realizada com a solução “Após tratamento” apresentou produtividade de 65,8g/L e com a solução “Sem tratamento” foi de 59,6 g/L. A diferença de 6,2 g/L representa um aumento de 10,4% na produtividade, o que comprova a tese que as impurezas possuem efeito sobre a produtividade do hidróxido de alumínio na etapa de precipitação;
- Foi observada diferença na granulometria passante em 25 μ m e 44 μ m, ou seja, a fração fina do material, para o hidróxido de alumínio precipitado com a solução “Após tratamento”. Considerando também a análise do MEV deste material, não foi evidenciada a presença de agulhas de oxalato e isto comprova a tese que o oxalato tem influência também na granulometria do hidróxido de alumínio.

- O método de causticização utilizado para tratamento do resíduo (Impurezas precipitadas) foi efetivo na conversão do carbonato de sódio e oxalato de sódio em carbonato de cálcio e oxalato de cálcio. Os ensaios de caracterização comprovaram eficiências de até 99% e 74%, respectivamente, de conversão. O resíduo gerado no processo após a causticização foi classificado como Classe II-A (não perigoso e não inerte), segundo NBR 10.004, e deve ter sua destinação adequada para causar danos à saúde e meio ambiente.
- O método de evaporação e precipitação (*salting out*) foi efetivo na remoção das impurezas orgânicas e inorgânicas e pode ser aplicado como um sistema de purificação do licor Bayer e propiciar um aumento na produtividade e melhoria na granulometria do hidróxido de alumínio produzido.
- Junção dos dois métodos, *salting out* e causticização, pode ser aplicado como uma solução completa para refinarias de alumina que operam com processo Bayer.

REFERÊNCIAS

1. Anich, I., Bahshaw, T., Margoli, N., Skillinberg, M. "*The alumina technology roadmap*". Light Metals 2002, p 94-99;
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71p. ___NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 16p. ___NBR 10006: **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 3p.
3. B Gnyra and G Lever. "*Review of Bayer Organics-Oxalate Control Processes*". Light Metals 1979, p 151-161;
4. Beckham, K.R., Grocott, S.C., "*A thermodynamically based model for oxalate solubility in Bayer liquor*". Light Metals 1993. TMS, pp. 167–172.
5. C. Misra, "*The precipitation of Bayer Aluminum trihydroxide*". University of Queensland, 1970.
6. Center-south University, Guiyang Aluminum Magnesium Design & Research Institute. "Study report on organics removal of alumina production with bauxite by Bayer process", 2009.
7. CETEM, Centro de Tecnologia Mineral, Programa Material de Referência Certificado 2016 site: <http://www.cetem.gov.br/mrc> acessado em 02.05.2019;
8. Chen Wengu, Tang Jiaming, Zhang Li. "*Study on sodium oxalate in the Bayer Process*". Light Metals 2005, p 11-15;
9. Coyne, J.F., Wainwright, M.S., Cant, N.W., Grocott, S.C., "*Adsorption of hydroxy organic compounds on alumina trihydrate*". Light Metals 1994. TMS, pp. 39–45.
10. DENARI, G., B.; CAVALHEIRO, E., T., G. "*Princípios e aplicações de análise térmica. Material de Apoio-Curso Teórico e Prático*". Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2012.

11. DOS SANTOS, W., G. "Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual". 2013. 107p. Dissertação (Mestre) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.
12. E. Stamatiou, et. al, "*Hatch - ETI Aluminyum Precipitation Modeling*". Light Metals 2013.
13. Esquerre, V., Clerin, P., Cristol, B., "*Oxalate removal by occlusion in hidrate*". Light Metals 2006. p 320-324.
14. Foster, B. J., Roberson, M. L., "*Removal of HMW Organic Compounds by partial wetoxidation*". Light Metals 1988. p 297-303
15. G M Bell. "*Osidation of Organic Substances in the Bayer Process*". Light Metals 1981, 117-128.
16. GARCIA-GUINEA, J.; CORRECHER, V.; LOZANO-DIZ, E.; BAÑARES, M., A.; LOPEZ-ARCE, P.; GARCIA, A., M.; MORENO, D., "*A. Effect of thermal annealing on synthetic sodium oxalate crystals*". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 91, p. 332–337, 2011.
17. Grocott, S. C., "*Bayer Liquor Impurities: Measurement of Organic Carbon, Oxalate and Carbonate Extraction Form Bauxite Digestion*". Light Metals, 1988, p. 883 – 841.
18. Guggenberg, G.; Christensen, B.T., and Zech, W. 1994. "*Land and use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature*". European Journal of Soil Science 45: p449-458.
19. Guthrie, J. D., Imbrongo, W. D., "*Characterization of organics in Bayer liquor*". Light Metals 1984. p 268-277
20. HAYES, M.H.; McCARTHY, P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.S. "*Structures of humic substances: The emergence of forms*". In: HAYES, M.H.; McCARTHY, P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.S., eds. Humic substance II: In search of structure: Setting the scene. New York, John Wiley & Sons, 1989. p.3-31.
21. IAI, International Aluminium Institute site: <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/>, acessado em 02.05.2019;

22. IAI, International Aluminium Institute, *Alumina Technology roadmap 2010*, site <http://www.world-aluminium.org/publications/>, acessado em 02.05.19.
23. J. F. Stevenson (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*' New York: John Wiley & Sons, Inc
24. KONONOVA, M. M. "Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility". Tradução T. Z. Nowakowski, G. A. Greenwood. Oxford: Pergamon Press, 1961. 450 p. il.
25. Lindberg H. and Ullgren P. "*The Chemistry of the Causticizing Reaction – Effects on the Operation of the Causticizing Department in a Kraft Mill*" TAPPI Journal, March 1986, p126 – 130;
26. Loh, J.S.C., Brodie, G.M., Power, G., Vernon, C.F., "*Wet oxidation of precipitation yield inhibitors in sodium aluminate solutions: effects and proposed degradation mechanisms*". Hydrometallurgy 104 (2), 2010. p. 278–289.
27. P Atkins and S C Grocott. "*The Liquid Anion Exchange Process for Organics Removal*". Light Metals 1993, 151-157;
28. Picard, F. et al., 6th International AQW. AQWInc, Australia, Brisbane, Australia, 2002, pp. 46-53. and Loh, J., et al., Light Metals. 2010, 215-220.
29. Power, G., Loh, J. "*Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina. Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process*" Hydrometallurgy 105, 2010, p 1-29;
30. Power, G., Loh, J. "*Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina. Part 2: Effects of organics in the Bayer process*" Hydrometallurgy 105, 2012, p 127-128;
31. Power, G., Tichbon, W., "*Sodium oxalate in the Bayer process: its origin and effects*". 2nd International Alumina Quality Workshop, Perth, Western Australia, 1990, p 99 –115;
32. Pulpeiro, J. G., Fleming, L., Hiscox, B., Fenger, J., Raahauge, B., "*Sizing na organic control system for the Bayer process*". Light Metals 1998. p 284-290.

33. R. Sonthalia et al. "*Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particle growth rate*". International Journal of Mineral Processing 125, 2013, p 137-148;
34. Reyhani, M.M., et al., "*Gibbsite nucleation at sodium oxalate surfaces*". Fifth International Alumina Quality Workshop, 1999. pp. 181–191.
35. Roach, G. I., "*The equilibrium approach to causticisation for optimising liquor causticity*". Light Metals 2000, p 228 – 234;
36. Rosenberg, S., "*Impurity Removal in the Bayer Process*". Travaux 46, Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, Hamburg, Germany, 2 – 5 October, 2017, p 175 – 196;
37. Schnitzer, M., Schulten, H.R. "*The analysis of soil organic matter by pyrolysis-field ionization mass spectrometry*". Soil Science Society American Journal, Madison, v.56, n.6, p.1811-1817, 1992.
38. Seyssiecq, I., Veessler, S., Pepe, G., Boistelle, R., 1999. "The influence of additives on the crystal habit of gibbsite". J. Crystal Growth 196 (1), 1999. p.174–180.
39. Simpson, J. et al, "*Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment*". Naturwissenschaften 89 (2), 2002, 84 – 88.
40. Smith, P.G., Watling, H.R., Crew, P., "*The effects of model organic compounds on gibbsite crystallization from alkaline aluminate solutions: polyols*". Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp. 111 (1–2), 1996, p.119–130.
41. Solymár, K., Zsindely, S., "Der Einfluss der organischen Substanz bei der Aluminiumoxiderzeugung nach Bayer. Freiburger Forschungshefte 103B, 61–80. Utley, D., 1938. Organicmatter in Arkansas bauxite. Industrial and Engineering Chemistry 30, 1965, p 35–39;
42. Soucy, G., Larocque, J. E., Forte, G. "*Organic control Technologies in Bayer process*". Light Metals 2004, p 109-114;

43. *Thermal Kinetics, Evaporation Equipment: Falling Film Tubular Evaporator* site: <https://thermalkinetics.net/evaporation-equipment/falling-film-tubular-evaporator>. acessado em 06.04.2019;
44. VOGEL, A. I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M., J., K. *Análise Química Quantitativa*, 6ª Edição, LTC-Editora, Rio de Janeiro-RJ, 2002.
45. W Arnswald et al. "*Removal of Organic Carbon from Liquor by Wet Oxidation in Tjbe Digesters*". *Light Metals* 1991, 23-27.
46. Watling, H., "*Gibbsite crystallization inhibition—2. Comparative effects of selected alditols and hydroxycarboxylic acids*". *Hydrometallurgy* 55, 2000. p.289–309.
47. Yingwei, B. "*A new method for removal of organics in the Bayer process*". *Light Metals* 2011, p 51-55;
48. Young, R. C., "*Chemistry of Bayer Liquor Causticization*". *Light Metals* 1982, p 217 – 226;