

## ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DO APROVEITAMENTO DO EFLUENTE DE NÍQUEL LATERÍTICO COMO FONTE SECUNDÁRIA DO MANGANÊS POR MEIO DO OZÔNIO\*

Beatriz Peralta Oruê<sup>1</sup>

Denise Croce Romano Espinosa<sup>2</sup>

Jorge Alberto Soares Tenório<sup>3</sup>

Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar<sup>4</sup>

### Resumo

O manganês, um mineral tóxico, relacionado ao manganismo, pode ter alto valor agregado para a siderurgia. A dificuldade na obtenção do manganês incentiva a exploração de novas fontes secundárias como o efluente de níquel laterítico. No Brasil, as reservas de níquel são predominantemente lateríticas, tornando o país um potencial produtor. Para os ensaios foi utilizada uma solução sintética a qual simula o efluente de níquel laterítico proveniente da lixiviação. A precipitação oxidativa com ozônio ocorreu nas vazões de oxigênio: 0,5; 1,0 e 2,5L/min, no pH original 1,5 a 21°C em um reator coluna de bolhas de 500 ml. O O<sub>3</sub> foi produzido no gerador de bancada alimentado por oxigênio 99%. O tempo da ozonização foi determinado pelo potencial de oxidação 1,55V. A solução ozonizada foi centrifugada e filtrada. O filtrado e as amostras coletadas foram caracterizadas no ICP-OES. Foram realizados ensaios de otimização com ultracentrífuga. A melhor precipitação atingiu 97% no 0,5L/min de O<sub>2</sub> na dosagem de O<sub>3</sub> de 6,07 ± 0,045mg/min e resultou em uma solução 10-15mg/L de Mn<sup>+2</sup>, acima de 1mg/L, valor máximo aceitável pelo Conama 2011, a ser retratada antes de despejada no corpo hídrico ou ser reusada como fonte de manganês.

**Palavras-chave:** Níquel Laterítico; Hidrometalurgia; Manganês; Ozônio.

### STUDY OF THE OPTIMIZATION OF THE USE OF LATERITIC NICKEL EFFLUENT AS A SECONDARY SOURCE OF MANGANESE BY OZONE

#### Abstract

Manganese, a toxic mineral, related to manganism may have high added value for the steel industry. The difficulty in obtaining manganese encourages the exploration of new secondary sources such as the lateritic nickel effluent. In Brazil, nickel reserves are predominantly lateritic, making the country a potential producer. For the tests, a synthetic solution was used which simulates the lateritic nickel effluent from leaching. The oxidative precipitation with ozone occurred at the oxygen flow rates: 0.5; 1.0 and 2.5L/min, at the original pH 1.5 at 21°C in a 500 mL bubble column reactor. O<sub>3</sub> was produced in the benchtop generator feed by 99% oxygen. The ozonation time was determined by the oxidation potential 1.55V. The ozonated solution was centrifuged and filtered. The filtrate and collected samples were characterized in ICP-OES. Optimization tests with ultracentrifuge were performed. The best precipitation reached 97% at 0.5L/min O<sub>2</sub> at 6.07 ± 0.045mg/min of O<sub>3</sub> dosage and resulted in a solution 10-15mg/L Mn<sup>+2</sup>, above 1mg/L, maximum value acceptable by Conama 2011, to be retreated before being discharged into the water body or being reused as a manganese source.

**Keywords:** Lateritic Nickel; Hydrometallurgy; Manganese; Ozone.

<sup>1</sup> Engenheira Química, estudante de mestrado, Larex (Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração) / Engenharia Química, Universidade do Estado de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Metalúrgica, doutora, Professora Associada / Coordenadora, Larex / Engenharia Química, Universidade do Estado de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico, doutor, Professor Titular / Coordenador, Larex / Engenharia Química, Universidade do Estado de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Química, doutora, Larex (Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração) / Engenharia Química, Universidade do Estado de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, SP, Brasil

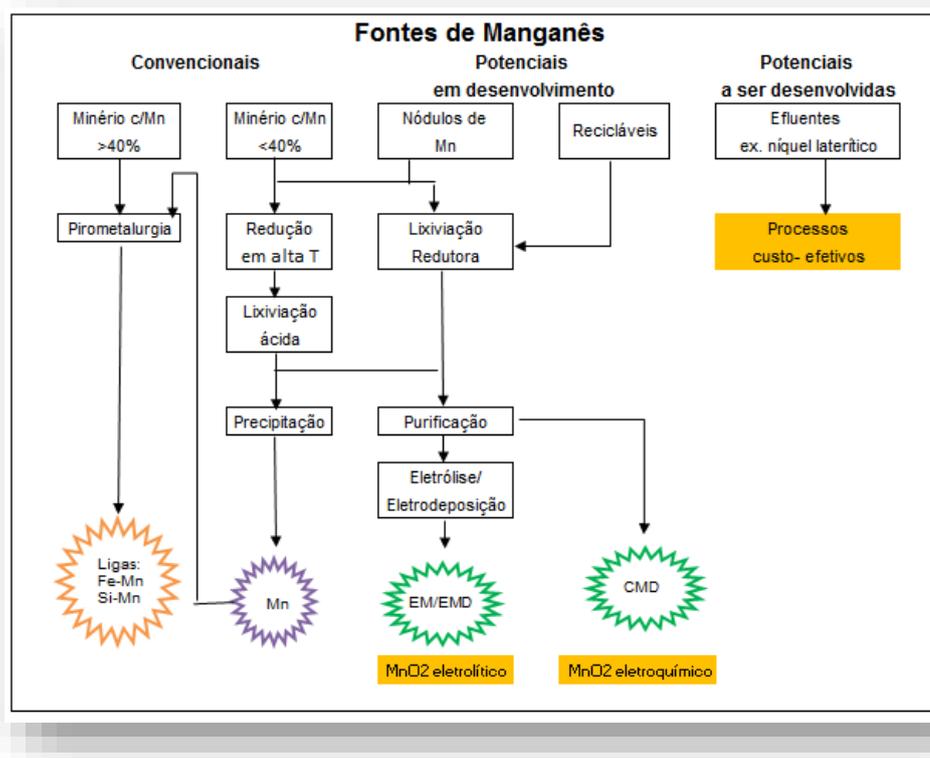
## 1. INTRODUÇÃO

Este artigo tem objetivo desenvolver e apresentar uma metodologia experimental otimizada que comprove a viabilidade do uso do efluente de níquel laterítico como fonte secundária de manganês através da precipitação oxidativa com o ozônio.

O manganês, um mineral tóxico, que pode causar o manganismo, um distúrbio neurológico [1], mas que para a siderurgia pode ter alto valor agregado. Na natureza é encontrado combinado nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos e não na forma metálica. [2, 3]

A pirolusita,  $MnO_2$  é o mineral de maior valor comercial [2], conhecida também por dióxido de Manganês, um sólido preto ou cinza escuro usado em pilhas alcalinas [4]. É raro encontrar um depósito, a cada 300 concentrações uma é considerada depósito. Além dos depósitos, reservas são encontradas no fundo dos oceanos a 5.000m de profundidade. [5]

A dificuldade na obtenção do manganês incentiva a exploração de novas fontes secundárias como o efluente de níquel laterítico de níquel [6], esquematizado no diagrama da Figura 1, fonte a ser pesquisa neste artigo. Outras fontes secundárias já em desenvolvimento são: reciclagem de pilhas, baterias, eletrodos, escórias e catalisadores. [6]



**Figura. 1** Diagrama das principais fontes de Manganês, processos e produtos. (adaptado de [8])

### 1.1 O níquel

O níquel pode ser encontrado nos dois tipos de depósitos minerais: os lateríticos e sulfetados. [7]

O minério de níquel laterítico representa 70% das reservas mundiais de níquel, mas produzem somente 40% de níquel [7] pois possuem menor teor de níquel, processos mais complexos e consomem mais energia que os sulfetados. [8]

Os sulfetados produziram ao longo dos 60 anos, 60% do níquel do mundo, entretanto nos últimos 10 anos a produção diminuiu lentamente e começou a estabilizar. Com o crescimento mundial do consumo de níquel de 4% ao ano, existe a necessidade de prospectar novas fontes de níquel. [9]

No Brasil, as reservas totais de níquel são predominantemente lateríticas as quais poderá tornar o país em um potencial produtor, [10] estimadas em 12,4 milhões de toneladas, representando 19,7% do total e é o 2º lugar em reservas. A produção em 2014 foi de 13,8 milhões de toneladas distribuída entre os estados de Goiás (55,8%), Bahia (30,9%), Pará (12,9%) e Minas Gerais (0,4%). [11]

### 1.2A extração do níquel

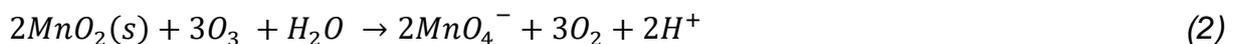
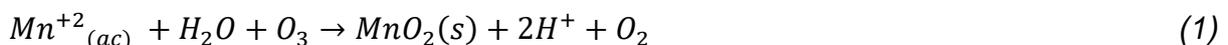
O níquel a que se trata o artigo, é aquele extraído da fase limonítica que contém baixa concentração de níquel 1,5%, uma mistura de óxidos de ferro e magnésio [12] e menores teores de Al, Co, Cr, Cu, Mn e Zn.

O níquel limonítico é processado pela rota hidrometalúrgica de lixiviação ácida, o HPAL, onde é purificado e recuperado juntamente com o cobalto e ferro. [13] A parte não recuperada segue novamente para lixiviação e depois para a precipitação oxidativa com ozônio.

Os ensaios descritos no artigo, estão baseados na lixiviação e oxidação com O<sub>3</sub>.

### 1.3A ozonização

Durante a precipitação oxidativa, o manganês pode ser seletivamente separado em meio ácido e precipitado como MnO<sub>2</sub> como apresenta a Equação 1. [14] Quando o O<sub>3</sub> é injetado em excesso, ocorre a formação do íon permanganato MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> e a dissolução do MnO<sub>2</sub> como apresenta a Equação 2. [15]



O MnO<sub>2</sub> passa por processos-físicos como a decantação, centrifugação, filtração onde é separado do efluente. O precipitado de maior concentração de manganês pode ser reaproveitado como fonte secundária do manganês. [16]

O O<sub>3</sub> é um poderoso oxidante (E°=2,07V), [17] instável na água e de rápida decomposição não causando impacto ambiental, sendo o principal produto da decomposição o oxigênio. [18]

A principal desvantagem deste processo é o custo com a produção do O<sub>3</sub>, o qual consome energia elétrica. [19] Com fortes investimentos nos sistemas de geração feitos pela indústria de papel e celulose, o ozônio têm se tornado uma tecnologia promissora. [20]

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Ensaio de Ozonização

Neste experimento foram preparadas 250 mL de uma solução sintética contendo oito metais (Al: 3,4, Co<sup>+2</sup>: 0,08, Cr<sup>+3</sup>: 0,17, Fe<sup>+3</sup>: 13,02, Mg: 6,36, Mn: 0,32, Ni<sup>+2</sup>: 0,17, Zn: 0,04g/L). Esta etapa equivale à lixiviação ácida atmosférica. A solução preparada simula o efluente de níquel laterítico.

A reação de ozonização ocorreu em 3 condições de vazão de oxigênio diferentes como mostra a Tabela 1. O pH é 1,5 o original da solução e temperatura 21°C.

Tabela 1. Ensaios de Ozonização da solução sintética

Ensaios	pH	V <sub>O2</sub> (L/min)
I	1,5	0,5
II	1,5	1,0
II	1,5	2,5

Foi utilizado no experimento um reator tipo coluna de bolhas de 500 ml com difusor de bolhas finas sob agitação em chapa magnética acoplado a um eletrodo de platina no medidor da Hanna Instruments e instalado na capela de exaustão para evitar vazamento do ozônio.

O ozônio foi produzido no gerador de bancada Ozoniobras alimentado por oxigênio O<sub>2</sub> na concentração de 99% e pressão de 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>. A vazão de O<sub>2</sub> foi variada por meio do fluxômetro.

O potencial de oxidação foi medido a cada 10-15 minutos e retirada amostras de 10 mL a cada 15 minutos.

O final da ozonização ocorreu quando o potencial de oxidação atingiu 1,55V, onde foi determinado o tempo da ozonização em minutos. O potencial de oxidação foi determinado pelo Diagrama de Pourbaix. [21]

A solução ozonizada sofreu centrifugação com velocidade de 3000 rpm, o líquido resultante passou por microfiltração à vácuo em duas etapas, na primeira a solução ozonizada passou por filtro de 2 µm e na segunda o filtrado passou por uma membrana de 0,2 µm gerando a solução final ou filtrado.

As amostras coletadas e o filtrado foram filtrados em filtros-seringa com filtro da Minisart de granulometria 0,22 µm e o filtrado resultante separado para caracterização pela espectrometria por plasma.

A partir dos dados da análise, obteve-se a concentração dos metais em% e calculada a eficiência da precipitação do manganês EMn através da Equação 3. Foi selecionada a vazão de oxigênio ótima.

$$\%EMn = \frac{CMn_i - CMn_f}{CMn_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde,

CMn<sub>i</sub> e CMn<sub>f</sub> são as concentrações inicial e final do Mn em mg/L, respectivamente.

O experimento foi realizado com o objetivo de precipitar manganês e analisar a eficiência da precipitação.

## 2.2 Preparação e caracterização da solução sintética

A solução sintética foi preparada a partir de seus compostos sulfatados conforme apresenta a Tabela 2. Estes foram dissolvidos em água deionizada e reservados em balão volumétrico de 1L. Somente o cromo teve que ser macerado em cadinho de porcelana antes da dissolução, depois aquecido sob agitação com misturador magnético por um dia e em seguida misturado com os outros compostos.

Para a caracterização foi realizada a medição do pH e potencial de oxidação E° com eletrodo de platina acoplado no medidor da Hanna Instruments, ambos sob agitação. Tanto o analisador de pH quanto o E° são da marca Sensoglass.

A determinação dos elementos metálicos foi feita no ICP-OES.

**Tabela 2.** Concentração da solução sintética e respectivos fornecedores

Sulfatados	g/L	Marca
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .17H <sub>2</sub> O	40,900	CAAL
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,362	CAAL
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O	1,257	Aldrich
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O	63,370	Neon
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	64,512	Synth
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,982	CAAL
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,762	CAAL
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,152	Aldrich

## 2.3 Caracterização pela espectrometria por plasma

### 2.3.1 Preparo da amostra

As amostras filtradas foram diluídas 10, 50 e 1000 vezes em ácido nítrico HNO<sub>3</sub> a 3% nos volumes 5, 10 e 10 ml respectivamente no diluidor automático da marca Hamilton modelo série 600.

## 2.4 Caracterização

As amostras diluídas passaram por análise no ICP-OES da marca Agilent modelo série 70 para a determinação dos elementos metálicos.

Para o cálculo da concentração em mg/l foi considerada: a intensidade da corrida em cps e o comprimento de onda de absorção de cada analito como mostra a Tabela 3

O resultado final foi dado em função da curva de calibração e desprezados os valores fora da curva.

**Tabela 3.** Comprimento de onda de absorção dos metais analisados

Analito	Comprimento de onda (nm)
Al	396,152
Co	230,786
Cr	267,716
Fe	238,204
Mg	279,553
Mn	257,61
Ni	231,604
Zn	213,857

### 2.4.1 Ensaios de Otimização

Foi repetido ensaio com pH 1,5 e V<sub>O<sub>2</sub></sub> 0,5 e 1L/min utilizando uma ultracentrífuga da Beckman Coulter modelo Optima na velocidade de rotação de 45.000rpm durante 30 minutos a partir de 8mL de amostra com o intuito de agregar os metais coloidais e levada para análise no ICP-OES. Foi determinada a nova EMn. Não foi necessária a etapa da microfiltração.

## 2.5 Dosagem do ozônio

O ozônio dosado de entrada no reator foi determinado pelo método iodométrico [22], com iodeto de potássio KI a 2% m/v (20 g/L) por 15 minutos e titulado com a solução

de tiosulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01215M. Usando como indicadores o próprio iodo formado e o amido solúvel.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterização da solução sintética

A solução sintética apresentou pH 1,5 e  $E^\circ = 0,896\text{V}$ .

#### 3.2 Ensaio de Ozonização

A melhor precipitação de manganês 97% somente foi atingida aos 90 minutos pela  $V_{\text{O}_2}$  0,5L/min, enquanto que a  $V_{\text{O}_2}$  1,0L/min alcançou o valor máximo de 84,8% aos 80 minutos e depois começou a diminuir como mostra a Figura 2. A  $V_{\text{O}_2}$  2,5 L/min atinge 91,5% em menos tempo aos 45 minutos, mas não é vantajosa pois consome mais oxigênio que as outras vazões, como mostra a Tabela 4, portanto foi desprezada.

Foi selecionada a  $V_{\text{O}_2}$  ótima 0,5L/min.

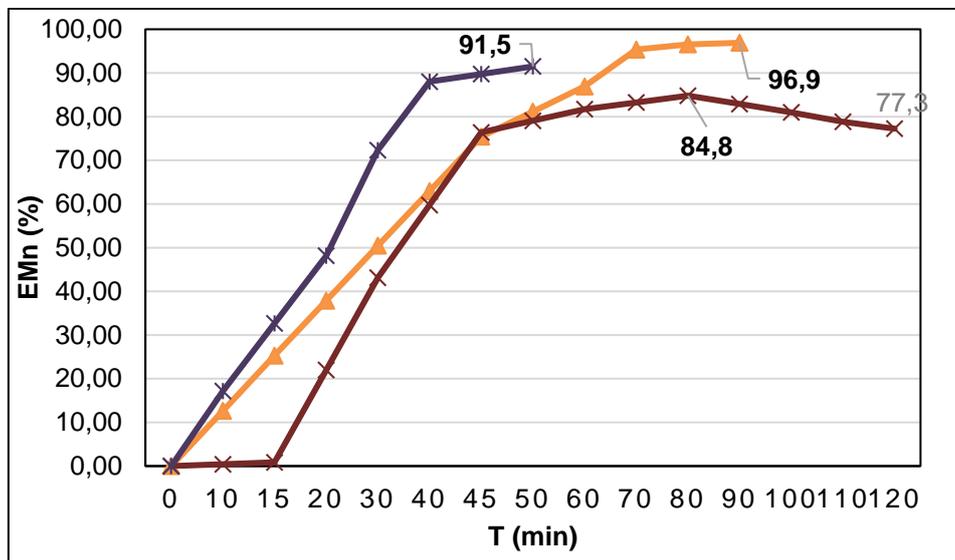


Figura 2. Eficiência da Precipitação do  $\text{Mn}^{2+}$  em % em função do T em minutos nas  $V_{\text{O}_2}$  0,5(Δ), 1,0(x) e 2,5 (\*).

Tabela 4. Consumo do  $\text{O}_2$  em função do T.

Ensaio	$V_{\text{O}_2}$ (L/min)	$\text{O}_2$ (L)	T (min)
I	0,5	45	90
II	1	80	80
III	2,5	125	50

#### 3.3 Caracterização pela espectrometria por plasma

A Tabela 5 apresenta o resultado da caracterização das amostras ozonizadas referentes à solução sintética S. Sint., amostras ozonizadas S.oz. e ao filtrado ou solução final. Na solução final e na última amostra ozonizada de todos os ensaios foram obtidas uma CMn acima do valor máximo aceitável pelo Conama (2011) que é de 1mg/L. A  $V_{\text{O}_2}$  0,5L/min resultou no menor valor 15mg/L de  $\text{Mn}^{2+}$ , comprovando a maior precipitação do manganês.

**Tabela 5.** Concentração do manganês determinada no ICP-OES

Ensaio	I	II	III	
Amostra	Mn (mg/L)			
T (min)				
S.Sint.	0	385	328	390
S.oz	10	-	-	323
S.oz	15	288	325	
S.oz	20	-	-	202
S.oz	30	191	186	108
S.oz	40	-	-	46,8
S.oz	45	94,6	77	-
S.oz	50	-	-	33,2
S.oz	60	50,4	60(*)	-
S.oz	70	17,8	-	-
S.oz	80	13,3	49,9	-
S.oz	90	11,9		-
S.oz	100	-	62,3	-
S.oz	110	-	69,5	-
S.oz	120	-	74,6	-
Filtrado	-	15,4	85,1	30,8

(\*) valor estimado.

### 3.4 Ensaio de otimização

Estes novos ensaios realizados com ultracentrífuga aumentaram a precipitação do manganês pois agregam as partículas e os colóides. Ao usar a  $V_{O_2}$  1L/min a precipitação passou de 84,8 para 94,7% e em 0,5L/min o valor praticamente não alterou. O aumento foi mais significativo para 1L/min como mostra a Tabela 6.

**Tabela 6.** Resultado dos ensaios com ultracentrífuga e comparação com ensaio normal

$V_{O_2}$ (L/min)	CMni (mg/L)	CMnf (mg/L)	CMnf com ultra (mg/L)	%RMn	%Rmn com ultra
0,5	384,95	15,36	10,83	96,9	97,19
1,0	327,95	49,85	17,45	84,80	94,68

Mesmo otimizando os ensaios, não foi possível atingir 99% de remoção de  $Mn^{+2}$  como obtido por Barolli *et al.* [23] ao realizarem a ozonização de 24,24mg/L de  $Mn^{+2}$  da drenagem ácida do minério DAM de urânio do projeto INB Caldas e um efluente com 0,47mg/L, em conformidade com o Conama 430 (2011) [24] que estabelece 1,0mg/L.

Pode ter ocorrido provável perdas de manganês nas paredes do reator na forma coloidal.

### 3.5 Dosagem do ozônio

A partir da iodometria como mostra a Tabela 7, a dosagem do ozônio O<sub>3</sub> (d) medida durante 15 minutos apresentou menos de 15% de variação. Foi considerada dosagem ótima média 6,07± 0,045mg/min referente à V<sub>O<sub>2</sub></sub> de 0,5L/min, apesar da V<sub>O<sub>2</sub></sub> 2,5L/min apresentar valor maior 6,52mg/min, este foi desprezado devido ao alto consumo de oxigênio. A dosagem de O<sub>3</sub> do 0,5L/min é maior que 1,0L/min, aumentando a oxidação.

Tabela 7 – Determinação da dosagem de ozônio O<sub>3</sub> (d) pela iodometria

V <sub>O<sub>2</sub></sub> (L/min)	O <sub>3</sub> (d) (mg/min) 1	O <sub>3</sub> (d) (mg/min) 2	O <sub>3</sub> (d) (mg/min) média
0,5	6,04	6,10	6,07
1,0	5,21	5,60	5,40
2,5	6,61	6,43	6,52

## 4 CONCLUSÃO

A partir dos ensaios, pode-se concluir os seguintes:

- A melhor precipitação de Mn<sup>+2</sup> atingiu 97% na vazão de oxigênio ótima de 0,5L/min em pH 1,5 e potencial de oxidação 1,55V aos 90 minutos de ozonização;
- O uso da ultracentrífuga somente é vantajosa para 1L/min onde a precipitação passou de 84,8 para 94,7%. Para 0,5L/min a precipitação não alterou;
- Na solução final para 0,5L/min foi obtido ainda 10-15mg/L de Mn<sup>+2</sup>, acima do valor máximo aceitável pelo Conama (2011) que é de 1mg/L. Portanto, o efluente não deve ser despejado diretamente no corpo hídrico ou poderá ser reusado como fonte de manganês;
- Para a precipitação completa do manganês pode-se fazer um pós-tratamento;
- A dosagem ótima média de ozônio foi de 6,07± 0,045mg/min referente à 0,5L/min O<sub>2</sub>, maior concentração de ozônio, daí a maior precipitação do manganês, desprezando 2,5L/min que consome mais O<sub>2</sub>;
- Ficou comprovada tecnicamente a viabilidade do uso do efluente de níquel laterítico como fonte secundária de manganês utilizando como meio de oxidação o ozônio, um potente oxidante sustentável.

## REFERÊNCIAS

1. Centers for disease control and prevention, CDC. The National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH. 2018. [acesso em 17 nov. 2018]. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/topics/manganese/>>.
2. Sampaio JA, Andrade MC, Dutra AJB, Penna MTM. Manganês. In: Luz AB e Lins FAF. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 2008. p. 633-648.
3. Harold A, Taylor JR. Manganese minerals. In: Industrial Minerals and Rocks, ed.6. Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1994.
4. Atkins P, Jones L. Princípios de Química. Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Porto Alegre: Bookmann; 2006.

5. Santana A. Manganês. DNPM. 2008. [acesso em 25 mai. 2018]. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-2-manganes>>.
6. Zhang W, Cheng CY. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*, 2007; 89(3-4): 137-159.
7. Portal do Níquel. O níquel. Instituto de metais não ferrosos. [acesso em 07 set. 2017]. Disponível em: <http://www.icz.org.br/portaldoniquel/niquel.php>.
8. Oliveira SMB. Estágio atual do conhecimento acerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. *Revista do Instituto Geológico*. 1990 [acesso em 04 jun. 2018]: 11 (2). Disponível em: <<http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rig/article/download/8799/8066>>.
9. Ashcroft G. Nickel Laterites: The World's Largest Source of Nickel. *Geology for investors*. 2014. [acesso em 08 set. 2017]. Disponível em: <<https://www.geologyforinvestors.com/nickel-laterites/>>.
10. Teixeira JBG. Minério de níquel sulfetado no Brasil. *Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios*, cap.1. Grupo de Metalogênese. Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2016.
11. Silva CS. Sumário Mineral. DNPM. 2015. [acesso em 04 jun. 2018]: 35, 90-91. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>.
12. Crundwell FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson TG, Davenport WG. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. Oxford: Elsevier; 2011.
13. Carvalho PSL, Mesquita PPD, Ogando LD, Oliveira RP, Araújo EDG. Panorama e tendências do mercado de níquel. *BNDES Setorial*. 2015. [acesso em 16 ago. 2018]: 42, 245-296. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9534>>
14. Langlais B, Reckhow DA, Brink, DR. *Ozone in water treatment, application and engineering*. Chelsea: Lewis; 1991.
15. Nishimura T, UMETSU Y. Oxidative Precipitation of Arsenic (III) With Manganese (II) and Iron (II) in Dilute Acidic Solution by Ozone. *Hydrometallurgy*. 2001; 62 (2): 83-92.
16. Rakness KL. *Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation and Optimization*. Denver, CO: American Water Works Association, 2005.
17. Beltrán, FJ. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Boca Raton USA: Lewis Publishers, CRC Press LLC; 2004.
18. Metcalf L, Eddy HP, Tchobanoglous G, Stensel HD, Burton FL. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, ed.4. McGraw Hill Education. Bookman; 2003.
19. Zhang W, Cheng CY. Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. *Hydrometallurgy*, 2007; 89(3-4): 160-177.
20. Kunz A, Freire RS, Rohwedder JJR, Durán N, Mansilla H, Rodriguez J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. *Quimica Nova*. 1999; 22, 425.
21. Oruê BP, Espinosa DCR, Tenório JAS. Recuperação do manganês obtido na ozonização do lixiviado do minério de níquel laterítico e sua caracterização por espectrometria. p. 240-249. In: 19º Simpósio de Mineração, ABM, São Paulo, 2018.
22. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, ed.20. Washington: American Public Health Association; 1998.
23. Barolli JP, Ribeiro MA; Angiolleto E, Biazinil F, Martins M, Menasce S, Lage Filho FA. Aplicação de Ozônio para Remoção de Manganês em águas de drenagem ácida de mina na INB/Caldas. Publicado pela ABM, Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. 2015. [acesso em 01 jun. 2018]. Disponível em: <<http://www.tecnologiammm.com.br/files/v13n2/tmm0968.pdf>>
24. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasil: Conama, 2011.