

RECUPERAÇÃO DO MANGANÊS OBTIDO NA OZONIZAÇÃO DO LIXIVIADO DO MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO E SUA CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA*

Beatriz Peralta Oruê¹
Denise Croce Romano Espinosa²
Jorge Alberto Soares Tenório³

Resumo

Será descrito o ensaio da recuperação do manganês vindo do lixiviado do minério de níquel laterítico através da oxidação com ozônio de 200 ml de uma solução sintética sulfatada no pH's 0,15 e 1,5 e temperatura de 21°C, contendo oito metais (Al 3,4, Co 0,08, Cr 0,17, Fe⁺³ 13,02, Mg 6,36, Mn 0,32, Ni 0,17 e Zn 0,04 g/l) que simula o lixiviado. A solução foi ozonizada em um reator do tipo coluna de bolhas com agitador acoplado a um gerador de ozônio, alimentado por oxigênio 99% na vazão de 1 l/min que funciona pelo método corona. Nos ensaios de ozonização foram coletadas amostras a cada 15 minutos e medido o ORP a cada 10 minutos. No final do ensaio, a solução ozonizada foi decantada, centrifugada, filtrada, separada do sólido e condicionada para análise. A solução sintética, a ozonizada e o filtrado foram caracterizados no espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, o ICP-OES. O melhor potencial de recuperação de manganês ocorreu no pH 1,5 e foi de 74%. Foi obtida na solução final 85 mg/l de Mn⁺², valor acima da legislação brasileira, então não deve ser despejada na água, mas poderá ser usada como fonte secundária de manganês.

Palavras-chave: Minério de Níquel laterítico; Manganês; Ozônio; Espectrometria.

RECUPERATION OF THE MANGANESE OBTAINED IN THE OZONIZATION OF LEACHATE LATERITIC NICKEL AND ITS CHARACTERIZATION BY SPECTROMETRY

Abstract

It will be described the test of the manganese recuperation coming in the leachate lateritic nickel ore through oxidation with ozone of 200 ml sulphated synthetic solution at pH's 0.15 and 1.5 and temperature 21°C, containing eight metals (Al 3.4, Co 0.08, Cr 0.17, Fe⁺³ 13.02, Mg 6.36, Mn 0.32, Ni 0.17 and Zn 0.04 g/l) that simulates the leachate. The solution was ozonized in a bubble column type reactor with agitator coupled to an ozone generator, feeded by 99% of oxygen in the 1 l/min flow rate and operated by the corona method. In the ozonation tests samples were collected every 10 minutes and measured the ORP every 10 minutes. At the end of the test, the solution was decanted, centrifuged, filtered, separated from the solid and conditioned for analysis. The synthetic and ozonized solution and the filtrate were characterized in the inductively coupled plasma optical emission spectrometer, the ICP-OES. The best manganese recovery potential occurred at pH 1.5 and was 74%. In the final solution was obtained 85 mg/l of Mn⁺², a value above the Brazilian legislation, so it should not be discharged into the water, but it could be used as a secondary source of manganese.

Keywords: Lateritic Nickel Ore; Manganese; Ozone; Spectrometry.

¹ 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.

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

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

1 INTRODUÇÃO

Este artigo pretende estudar o processo de recuperação do manganês vindo do lixiviado do minério de níquel laterítico por precipitação oxidativa com ozônio e a caracterização por espectrometria óptica via plasma da solução gerada.

O manganês, além de ser um mineral essencial à vida humana, é o quinto metal mais abundante na crosta terrestre (12) e o quarto mais consumido no mundo.(8) Normalmente encontra-se na natureza combinado com outros elementos geralmente nas formas de óxidos e hidróxidos,(13) sendo seu principal mineral, a pirolusita $MnO_2-\beta$, também conhecida por dióxido de manganês. É encontrado nos estados de oxidação +2, o mais estável e o +4 o mais importante, o MnO_2 , um sólido preto usado em pilhas alcalinas. (1,15) A principal utilização do manganês é na produção do aço onde 90% é consumido como elementos de ligas ferro-manganês. (8,17)

Estudos sobre processos de recuperação do manganês passaram a ser pesquisados com mais frequência motivado principalmente pelo crescimento da siderurgia mundial nos últimos anos, que aumentou a demanda de metais como níquel e manganês na produção do aço, impulsionado pelo consumo de países emergentes como a China. Uma outra motivação é a dificuldade na extração do manganês de seus depósitos, que incentivam a exploração de novas fontes secundárias, como os recicláveis, entre eles as pilhas e as baterias, que já estão em desenvolvimento, entretanto existem também as fontes potenciais de exploração que são os nódulos oceânicos e o minério de níquel laterítico de baixa concentração de níquel, sendo este último a fonte a ser utilizada neste artigo.(16) Além destas motivações existe a preocupação ambiental promovida principalmente pelos riscos de vazamentos nas barragens de rejeitos de empresas mineradoras e conseqüente danos ao meio ambiente.

1.1 O minério de níquel laterítico

O minério de níquel laterítico representa 70% das reservas mundiais de níquel e apresenta um grande potencial de exploração, inclusive como fonte secundária de manganês. (11) O minério de baixa concentração de níquel vem sendo estudado, diante da oferta chinesa do níquel de baixa concentração, o níquel “pigiron” NPI de custo mais baixo para a produção do aço. (19) Como visto com o aumento da demanda pelo níquel, aumentou assim a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de purificação do minério de níquel. (8)

O níquel a ser extraído é proveniente da fase limonítica que contém baixa concentração de níquel 1,5%, uma mistura de óxidos de ferro e magnésio (5) e menores teores de Al, Co, Cr, Cu, Mn e Zn. O manganês a ser recuperado será extraído junto com o níquel e com os outros elementos pelo processo hidrometalúrgico, o qual inclui a etapa da lixiviação ácida atmosférica e a purificação por precipitação oxidativa com ozônio onde o manganês será recuperado.

1.2 Recuperação do Manganês

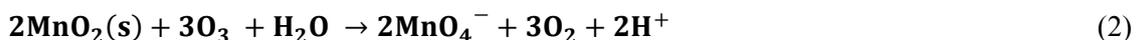
Existem diversos processos para a recuperação do manganês vindos da hidrometalurgia, normalmente utiliza-se a precipitação oxidativa pois consegue separar seletivamente o Mn^{+2} em baixos pH's 3 a 6 dos outros metais como Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Mg^{+2} e Ca^{+2} . (17) Como oxidante foi selecionado o ozônio, apesar de

gerar um alto custo com energia elétrica (17) é um poderoso oxidante ($E^0=2,07\text{ V}$), (2), moderadamente estável(20),decompõe-se em oxigênio e não causa impacto ambiental.

A oxidação do Mn^{+2} ocorre rapidamente e preferencialmente pela reação direta via O_3 molecular em meio ácido $\text{pH}<4$ (2, 7, 9)conforme a (Equação 1): (9,10)



Quando o O_3 for adicionado em excesso, a concentração de Mn^{+2} começa a diminuir até atingir um ponto mínimo, onde começa a dissolução do MnO_2 e a concentração do íon permanganato MnO_4^- de cor levemente púrpura aumenta rapidamente, conforme a (Equação 2): (10)



Após a realização da precipitação do manganês podem ser utilizados processos físico-químicos de separação como a coagulação, decantação e filtração. (9)

O manganês insolúvel formado dependendo da concentração de manganês, de ferro e impurezas, (13) pode ter aplicação comercial como elementos de liga, pilhas alcalinas, baterias de lítio, produção do permanganato de potássio, catalisador, aditivo de borracha, fabricação e descolorante de vidros. (3,8,12,16)ou ser reaproveitado como fonte secundária. Entretanto, para confirmar se o produto ou concentrado de manganês pode ser usado *in natura*, ou seja, sem tratamento químico, como insumo básico na fabricação de baterias, é necessário realizar longos testes de validade. (13)O manganês solúvel, antes de ser despejado no corpo receptor deve estar de acordo com as exigências da legislação brasileira da água, que é de 1 mg/l do CONAMA 430(4)por ser uma potencial fonte de poluição(9)ou poderá ser usado como fonte secundária de manganês.

1.3 Espectroscopia de Emissão Óptica em Plasma

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado vem sendo usada devido à sua sensibilidade, alta estabilidade, baixo ruído e menor efeito de interferências.(14)

É uma técnica analítica que quantifica os metais, baseia-se na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. As amostras são convertidas em vapor pelo nebulizador e atomizadas juntamente com um fluxo de argônio ionizado em um plasma. No plasma o solvente é evaporado em partículas aerossóis secas, em elevada temperatura 7.000 a 15.000K e a maioria dos elementos químicos são excitadas pela alta energia, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de analitos. Os elétrons e íons resultantes interagem com um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. (14,18)

A maioria dos novos sistemas de ICP dispõe de softwares que podem auxiliar na seleção dos comprimentos de onda, na calibração, na correção de fundo, na correção de efeitos interelementos, na deconvolução espectral, na calibração por meio da adição de padrão, na produção de gráficos de controle e na geração de relatórios. (14)

2. Materiais e Métodos

2.1 Recuperação do Manganês

Para a recuperação do manganês foi realizada a ozonização nos pH's 0,15 e 1,5 de 200 ml de uma solução sintética sulfatada previamente preparada a temperatura de 21 °C, contendo oito metais: 3,4 g/l de alumínio, 0,08 g/l de cobalto, 0,17 g/l de cromo, 13,02 g/l de ferro, 6,36 g/l de magnésio, 0,32 g/l de manganês, 0,17 g/l de níquel e 0,04 g/l de zinco que simula o lixiviado original e medido o pH e potencial de oxirredução ORP ou E em volts V e depois caracterizada.

O O₃ foi produzido no gerador da Ozoniobras que funciona pelo método de descarga corona, que é alimentado por 1,0 l/min de O₂ na concentração de 99% e pressão de 0,5 kgf/cm²g.

O reator usado foi do tipo coluna de bolhas de 500 ml com difusor de bolhas finas sob agitação em chapa magnética e uso de eletrodo de platina e disposto na capela de exaustão para evitar vazamento do ozônio.

Durante a ozonização foi feita a medição contínua do ORP a cada 10 minutos e coletadas amostras de 5 ml a cada 15 minutos para análise e construída a curva da concentração do Mn⁺² em função do tempo de ozonização. O término do ensaio ocorreu no ORP constante, que é o ponto de saturação do O₃ e também é o último ponto da área estável do MnO₂. A solução ozonizada foi decantada, centrifugada, filtrada à vácuo em papel com granulometria de 0,2 μ (micra), separada do sólido e condicionada para análise. As amostras da solução sintética original, da ozonização e do filtrado foram levadas para a caracterização.

2.1.1 Preparação da solução sintética

A partir da concentração dos compostos foi preparada a solução sintética conforme Tabela 1. Os compostos sulfatados foram dissolvidos em água deionizada, agitados para homogeneização e reservados em um balão volumétrico de 1 litro. Somente o cromo teve que ser macerado em cadinho de porcelana antes da dissolução em água deionizada, colocado em termostato sob agitação com misturador magnético por um dia e depois misturado com os outros compostos.

Tabela 1 – Massa e concentração estimada dos metais da solução sintética original e respectivas marcas dos fornecedores dos produtos

Solução sintética				
Cátion	ppm (mg/L)	Sulfatados	g/L	Marca
Al ⁺³	3.405,8	Al ₂ (SO ₄) ₃ .17H ₂ O	40,900	CAAL
Co ⁺²	75,9	CoSO ₄ .7H ₂ O	0,362	CAAL
Cr ⁺³	166,7	Cr ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	1,257	Aldrich
Fe ⁺³	13.018,7	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	63,370	Neon
Mg ⁺²	6.363,0	MgSO ₄ .7H ₂ O	64,512	Synth
Mn ⁺²	319,3	MnSO ₄ .H ₂ O	0,982	CAAL
Ni ⁺²	170,2	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,762	CAAL
Zn ⁺²	34,5	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,152	Aldrich

2.1.2 Área estável do MnO_2

Para a determinação da área termodinamicamente estável do MnO_2 foi construído no software HydraMedusa, o diagrama potencial-pH do tipo Diagrama de Pourbaix para os pH's 1,5 e 0,15. Este diagrama varia com a concentração em mol/l e temperatura. É a representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico.

2.2 Caracterização por Espectroscopia

2.2.1 Preparação das amostras

As amostras previamente filtradas conforme Figura 1, foram diluídas 10, 50 e 1000 vezes em ácido nítrico HNO_3 a 3% nos volumes 5, 10 e 10 ml respectivamente no diluidor automático da marca Hamilton modelo série 600 como mostrado na Figura 2, que dilui as amostras após programação dos volumes de cada alíquota. Após a preparação das amostras, estas foram levadas para a análise no ICP-OES.



Figura 1 - Filtração das amostras para ICP-OES **Figura 2** – Diluidor de amostras. (Próprio autor) com uso de seringa com filtro 0,22 μ (micra) da Minisart. (Próprio autor)

2.2.2 Caracterização

A determinação analítica dos elementos metálicos contidos na solução ozonizada, nas amostras ozonizadas e no filtrado previamente preparados foram analisadas no ICP-OES da marca Agilent modelo série 70.

Na análise espectroscópica de cada analito para o cálculo da concentração em mg/l foi levado em consideração: a intensidade da corrida em cps e o comprimento de onda de absorção conforme Tabela 1

O resultado final foi dado em função da curva de calibração. Foram considerados somente os valores que estavam dentro da curva de calibração e os que estavam fora foram desprezados.

Tabela 1 – 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

2.2.3 Redução do manganês

Após a análise, foi calculada em % a redução do manganês R na (Equação 3):

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 10 \quad (3)$$

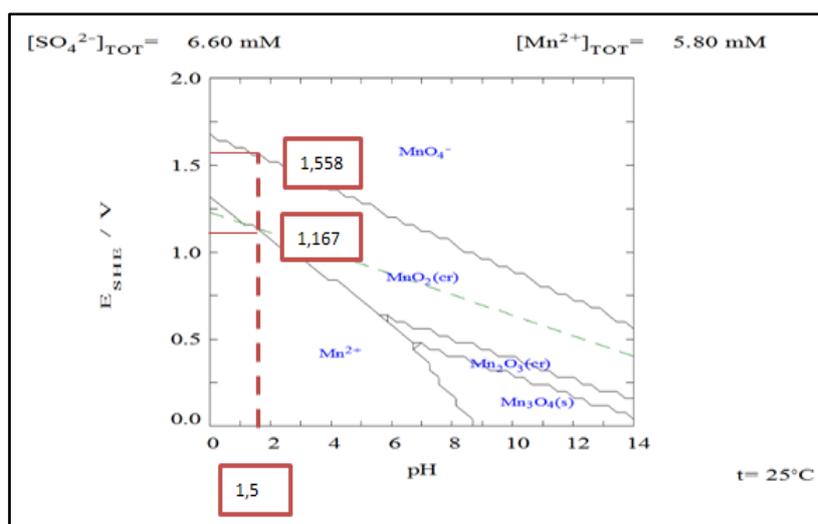
Onde, C_f e C_i são a concentração final e inicial de Mn^{+2} em mg/l, respectivamente.

3. Resultados

3.1 Recuperação do Manganês

3.1.1 Área estável do MnO_2

A partir das simulações dos Diagramas tipo Pourbaix no HydraMedusa determinou-se a região termodinamicamente estável do precipitado insolúvel, o MnO_2 , para o pH 1,5: 1,167-1,558 V conforme Figura 3 e pH 0,15: 1,3-1,65 na concentração de manganês na solução sintética de 0,0058 mol/l. Estes dados serviram de parâmetro para o acompanhamento da ozonização.

**Figura 3** – Região termodinamicamente estável do MnO_2 no pH 1,5 simulado no HydraMedusa.

3.1.2 Ensaios de ozonização

A ozonização foi obtida no pH 0,15 aos 30 minutos enquanto que no pH 1,5, que é o pH original da solução, aos 120 minutos quando o ORP ficou constante. Isto ocorre pois de acordo com as medições observadas quanto menor o pH, maior é o ORP, portanto mais rápido é o tempo para atingir a saturação do O_3 . De acordo com as amostras coletadas na ozonização foi possível visualizar a evolução da formação do sólido conforme mostra a Figura 4, onde a precipitação no pH 0,15 iniciou na 2ª amostra aos 5 minutos de ozonização no $E = 1466$ mVe no pH = 1,5 iniciou na 3ª amostra aos 30 minutos de ozonização no $E = 1,306$ V, ou seja a precipitação foi mais rápida no pH 0,15.

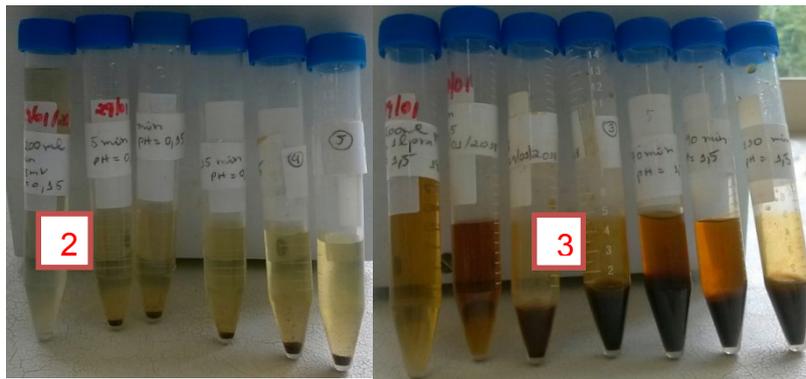


Figura 4- Amostras da solução sintética e ozonizadas nos pH's 0,15 e 1,5. (Próprio autor)

De acordo com a construção da curva do Mn^{+2} em função do tempo de ozonização da figura 5, no pH 1,5 a concentração reduziu-se pela metade aos 30 minutos e continuou diminuindo até os 80 minutos quando começou a aumentar. No pH 0,15, também foi observada redução significativa até os 25 minutos e depois aumento, o qual pode estar associado à dissolução do MnO_2 , devido ao excesso de ozônio na solução.

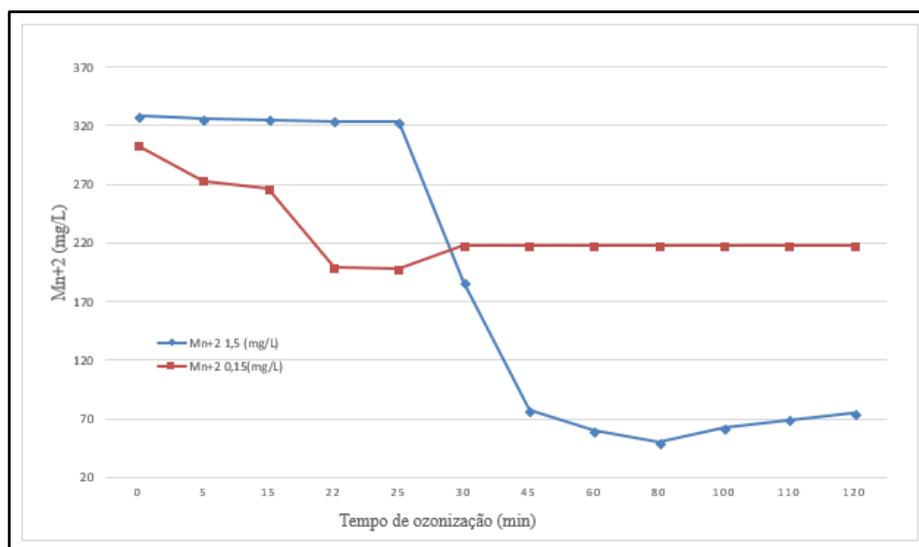


Figura 5 – Curva comparativa da concentração de Mn^{+2} em mg/l em função do tempo de ozonização em minutos.

3.2 Caracterização por Espectroscopia

Os valores de concentração foram obtidos no ICP-OES com os fatores de diluição mais confiáveis e onde estes caíram dentro da curva de calibração. Para os analitos Al, Fe⁺³ e Mg foi considerado 1000 vezes e para os analitos Co, Cr, Mn e Ni foi considerado 50 vezes, apesar de normalmente adotar-se o menor fator de diluição por conter menos erro associado. E somente para o Zn foi considerado o fator de 10 vezes pois foi a única diluição que teve seus valores dentro da curva de calibração.

Pela análise do ICP-OES, foi determinada a concentração inicial da solução sintética conforme Tabelas 2 e 3. Na amostra do filtrado em pH 1,5 restou 26% de Mn⁺² e não houve variação dos outros metais em relação à concentração inicial como visto na Tabela 2. Houve uma redução de Mn⁺² de 74%, valor muito próximo obtido por DÍAZ et al., (2015) em sua ozonização de 6.000 mg/l de manganês em pH <1 proveniente de bateria alcalina usada com eficiência de 72% e 82% ao usar esferas plásticas não porosas.

Nesta solução final foi obtida uma concentração de Mn⁺² de 85 mg/l, valor bem acima do valor máximo aceitável pelo CONAMA 430 que é de 1mg/l [4].

No pH 0,15 restou 71,8% de Mn⁺² e 89,2% de Fe⁺³, para os outros metais a variação foi de menos de 6% como visto na Tabela 3. Houve uma redução de 28,2% de Mn⁺² e de 10,8 % de Fe⁺³. Na solução final foi obtida uma concentração de Mn⁺² de 217,5 mg/l, valor bem acima também do máximo aceitável pelo CONAMA. [4]

Então, a solução final obtida não deve ser despejada diretamente no corpo receptor, entretanto poderá ser usada como fonte secundária de manganês.

O manganês insolúvel resultante também poderá ser reaproveitado como fonte secundária e ainda pode servir como estudo futuro para a viabilidade de seu uso comercial.

Tabela 2 – Concentração dos metais determinados no ICP-OES e potencial ORP em pH 1,5

Tipo	T (min)	E (MV)	Al (mg/l)	Co (mg/l)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	Ni (mg/l)	Zn (mg/l)
S.Sint.	0	896	3.646	65,4	210	14.466	7.639	328	179	23,7
Am.oz	15	1274	3.715	66,1	215	14.390	7.686	325	180	13,0
Am.oz	30	1306	3.556	67,3	216	13.797	7.472	186	184	10,4
Am.oz	45	1370	3.736	66,2	214	14.325	7.729	77	180	14,4
Am.oz	60	1478	3.599	66,4	212	13.955	7.599	(*)	181	(*)
Am.oz	80	1492	3.655	67,3	215	14.074	7.573	(*)	184	27,7
Am.oz	100	1500	3.612	66,7	211	13.781	7.504	62,3	182	24,7
Am.oz	110	1499	3.628	67,5	216	14.089	7.589	69,5	184	24,9
Am.oz	120	1499	3.601	67,2	213	13.895	7.544	74,6	184	23,7
Filtrado	120	1499	4.008	70,4	224	14.503	8.251	85,1	193	23,7

(*) amostras desprezadas por apresentarem valor fora da curva de calibração ou valores discrepantes.

Tabela 3 – Concentração dos metais determinados no ICP-OES e potencial ORP em pH 0,15

Tipo	T (min)	E (MV)	Al (mg/l)	Co (mg/l)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	Ni (mg/l)	Zn (mg/l)
S.Sint.	0	935	3746	60,9	196	14750	7742	303	167	19,2
Am.oz	5	1466	3272	56,0	183	12898	6823	273	154	19,7
Am.oz	15	1503	3321	58,4	190	12960	6913	266	160	(*)
Am.oz	22	1515	3520	(*)	(*)	13883	7335	(*)	(*)	(*)
Am.oz	25	1515	3293	58,5	192	12836	6858	198	161	12,3
Filtrado	25	1515	3540	58,7	191	13153	7305	218	161	24,1

(*) amostras desprezadas por apresentarem valor fora da curva de calibração ou valores discrepantes.

Também foi observado pelas Tabelas 2 e 3, que o filtrado apresenta concentração maior de Mn^{+2} do que na última análise, o que significa que pode ter havido dissolução do MnO_2 durante a filtração devido ao excesso de O_3 presente.

Portanto ao comparar os 2 pH's houve maior potencial de recuperação do manganês no pH 1,5 do que no pH 0,15.

3 CONCLUSÃO

Podemos concluir a partir dos resultados obtidos nos ensaios de ozonização e nas análises por espectrometria:

- Através do diagrama potencial-pH do tipo Pourbaix foi possível determinar a área estável do MnO_2 : 1,167-1,558V, que serviu de parâmetro para os ensaios;
- A melhor ozonização ocorreu no pH 1,5 em 2 horas de ozonização com potencial de recuperação de 74% de manganês na forma de MnO_2 e poderá haver economia com reagente sem a alteração do pH. Pode haver mais recuperação de manganês uma vez que houve dissolução do MnO_2 ;
- Na solução final foi obtido 85 mg/l de Mn, valor bem acima do valor aceitável pela legislação brasileira, por isto não deve ser despejada diretamente no corpo receptor, entretanto poderá ser usada como fonte secundária de manganês;
- Foi obtido um pó de coloração preta, característico do MnO_2 , o qual pode ser utilizado como fonte secundária como na produção de ligas de ferro-manganês ou ainda ser estudado para uso *innatura* em baterias;
- Apesar do custo com energia elétrica, a oxidação com O_3 não impacta o meio ambiente, sobretudo a água, sua decomposição libera somente oxigênio;
- A análise no ICP-OES é mais precisa pois pode haver perdas com o manganês insolúvel alterando o resultado na análise do sólido.

4. REFERÊNCIAS

1. Atkins P, Jones L. Princípios de Química. Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Porto Alegre: Bookmann; 2006.
2. Beltrán, F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. USA: Lewis Publishers, CRC Press LLC; 2004.
3. Brady GS, Clauser, HR., Vaccari, JA. Materials Handbook. New York: McGraw-Hill Education; 2002.
4. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430/2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2011. [acesso em 01 dez. 2017]. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>.

5. Crundwell, FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson, TG, Davenport WG. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals. Oxford: Elsevier; 2011.
6. Díaz MRC, Torres YA., Caballero F, Lapidus GT e Gonzalez I. Recovery of MnO₂ from a spent alkaline battery leach solution via ozone treatment. Journal of Power Sources, 2015; 274: 839-845.
7. Gottschalk C, Libra JA, Saupe A. Ozonation of Water and Waste Water. Germany: Wiley-VCH; 2000.
8. Instituto de Mineração. IBRAM. Informações e análises da economia mineral brasileira. 2012. [acesso em 01 dez. 2017]; 7: 46-47. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>.
9. Langlais B, Reckhow DA, Brink, DR. Ozone in water treatment, application and engineering. Chelsea: Lewis; 1991.
10. 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.
11. 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>.
12. Royal Society of Chemistry. RSC. Periodic Table. Manganese. [acesso em 29 mai. 2018]. Disponível em: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/25/manganese>.
13. 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.
14. Skoog DA, Holler FJ, West D, Crouch SR. Fundamentos da Química Analítica. São Paulo: Cengage Learning; 2005.
15. VALE. Mineração. Manganês e ferroligas. [acesso em 09 set. 2017]. Disponível em: <http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/manganese/Paginas/default.aspx>.
16. 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.
17. Zhang W, Cheng CY. Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. Hydrometallurgy, 2007; 89(3-4): 160-177.
18. Yatsuzuka R, Rocha M, Astuto VB. Espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP OES. Central analítica. Instituto de Química da USP. [acesso em 15 fev. 2018]. Disponível em: http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=13.
19. Yildimirim H, Morcali MH, Turan A e Yuçel O. Nickel pig iron production from lateritic nickel ores. In: The Thirteenth International Ferroalloys Congress. Efficient Technologies in ferroalloy industry; 2013; Almaty, Kazakhstan. INFACON. p. 237-244.
20. Kogelshatz U, Eliasson B, Egli W. Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. Journal de Physique IV Colloque, 1997, 7(C4): 47-66.