

**BEATRIZ PERALTA ORUÊ**

**ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO MANGANÊS POR PRECIPITAÇÃO  
OXIDATIVA VIA OZÔNIO DO LIXIVIADO DE MINÉRIO  
DE NÍQUEL LATERÍTICO**

**VERSÃO CORRIGIDA**

São Paulo

2020

**BEATRIZ PERALTA ORUÊ**

Estudo da recuperação do manganês por precipitação oxidativa  
via ozônio do lixiviado de minério de níquel laterítico

**VERSÃO CORRIGIDA**

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

São Paulo

2020

**BEATRIZ PERALTA ORUÊ**

Estudo da recuperação do manganês por precipitação oxidativa  
via ozônio do lixiviado de minério de níquel laterítico

**VERSÃO CORRIGIDA**

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

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientadora: Prof. Dra. Marcela dos  
Passos Galluzzi Baltazar

São Paulo  
2020

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, 07 de outubro de 2020

*Beatriz P. Oruê*

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

*Uppatazar*

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

#### Catálogo na publicação

Peralta Oruê, Beatriz

Estudo da recuperação do manganês por precipitação oxidativa via ozônio do lixiviado de minério de níquel laterítico / B. Peralta Oruê – versão corr - São Paulo, 2020.

143 p.

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

1.Manganês 2.Hidrometalurgia 3.Níquel Laterítico 4.Ozônio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*Dedico este estudo  
Aos meus pais Benigno e Deolinda,  
minha irmã Marina, meu cunhado Douglas  
pela paciência e compreensão*

## AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Denise, Marcela e Jorge Tenório que abriram as portas do laboratório para me receber. Em especial ao prof. Tenório pela paciência, pelos ensinamentos únicos e oportunidade no desenvolvimento deste estudo.

Agradecimentos aos profs. J. Hans van Leeuwen e Marco Antonio Rodrigues por suas contribuições. Ao Edson da Ozoniobras também pelo suporte do gerador de ozônio. Também agradeço à Fundação Fapesp por parte do financiamento deste estudo.

Aos colegas do LAREX: Amzy, Mariana, Kayo, Juliana, Renata, Kristine, Pedro, Solange, Carlos, Vivi, Thamiris, Isabela, Jonhy, Caio, Raissa pelos bons momentos de convivência e incentivo e confiança nos momentos de desânimo durante esta caminhada. Agradeço também ao Amilton nos momentos decisivos pela pró-atividade e ajuda. E ao Jorge Coleti, Hugo, Paula e a Ana pela ajuda constante no laboratório. A todos os IC's Karen e lara e a todo pessoal do CEPEMA. Terei saudades dos almoços e das confraternizações. Enfim, dedico também a todos do laboratório, aos novos e antigos colegas que porventura não foram mencionados, mas que fizeram parte do meu dia-a-dia. Lembrarei de todos com muito carinho.

Sou grata pela minha família maravilhosa que tenho, que embarcou comigo neste barco meio sem rumo no início, mas que hoje se transformou em realidade. Pela paciência e ouvidos em me aguentar nos momentos bons e ruins durante toda esta jornada.

Agradecimentos ao Divino Deus que sem ele nada seria possível.

*“ Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena  
Acreditar no sonho que se tem  
Ou que seus planos nunca vão dar certo  
Ou que você nunca vai ser alguém...  
Se você quiser alguém em quem confiar  
Confie em si mesmo  
Quem acredita sempre alcança! ”*

*Renato Russo*

## RESUMO

Com o aumento na demanda de níquel e redução do níquel sulfetado na última década, processos de recuperação de metais a partir do níquel laterítico vem sendo investigados. Em vista disso, foi estudada a precipitação oxidativa com ozônio, um eficiente oxidante, com o intuito de separar o manganês do níquel e das outras impurezas metálicas presentes no lixiviado de níquel laterítico limonítico previamente purificado. O manganês, apesar de ser uma impureza do processo de obtenção do níquel, possui valor agregado para a siderurgia. Para o estudo foi preparada uma solução sintética sulfatada contendo oito metais (Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn) em pH 1,5 e temperatura ambiente de 21°C, para simular o lixiviado. A oxidação foi realizada em reator semi-batelada com difusor de bolhas porosas finas. Foi usado oxigênio a 99% e 0,5barg no gerador de descarga corona para a produção do ozônio que alimenta o reator. Foram estudadas as variações da vazão de oxigênio (0,2 até 2,5L/min) e de pH (0,5; 1,0 e 1,5) no potencial 1,5V e dosagens de ozônio 0 a 850mg até 140 minutos para a remoção do manganês. As dosagens de ozônio foram determinadas pela iodometria. As amostras ozonizadas foram analisadas no ICP-OES e o precipitado no EDXRF e MEV-EDS. Nos ensaios de vazão, foi selecionada a vazão ótima de 0,5L/minO<sub>2</sub> com recuperação máxima de 97% de manganês. Os ensaios de pH conseguiram recuperar no máximo 96 a 97% até 140 minutos, sendo o pH 0,5 o mais seletivo para o manganês. Portanto, o melhor ensaio ocorreu para 0,5L/minO<sub>2</sub>, pH 0,5, 607mgO<sub>3</sub> em 100 minutos com recuperação de 96% de Mn, 13% de Al, Fe, Mg e menos de 7% de co-precipitação dos outros metais e consumo de energia em torno de 20W ou 80W/L. Os ensaios que consumiram menos ozônio em relação à alimentação foram os de pH 0,5 e 1,5 em 0,5L/minO<sub>2</sub> aos 100 e 90 minutos com 87% e 83% com relação O<sub>3</sub>/Mn 6,7 e 5,7, ou seja, 7,6 a 6,5 vezes maior que a estequiometria respectivamente. O pH 1,0 consumiu mais ozônio para co-precipitar mais metais (no máximo 39% de Al, Fe, Mg e outros). O precipitado produzido no melhor ensaio contém 55% de Mn e 12,4% de Fe, com melhor relação Mn/Fe de 4,5 e menos de 0,25% de co-precipitados de Al, Co, Cr, Mg, Ni e Zn, o qual poderá servir de estudo para a recuperação de manganês como fonte secundária. O melhor modelo cinético foi o pseudo-homogêneo, sendo controlado por transferência de massa, com constantes de velocidades de 0,03 a 0,04min<sup>-1</sup> para os ensaios de pH 0,5 a 1,5, onde o k do pH 1,5 foi o maior, o que justifica um tempo de remoção menor que para os pH's 0,5 e 1,0.

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

## ABSTRACT

With the increase in nickel demand and the reduction of sulfide nickel in the last decade, recovery processes for metals from laterite nickel are being investigated. In view of this, oxidative precipitation with ozone, an efficient oxidizer, was studied in order to separate manganese from nickel and other metallic impurities present in the previously purified limonite nickel laterite leachate. Manganese, despite being an impurity in the process of obtaining nickel, has added value for the steel industry. For the study, a sulfated synthetic solution containing eight metals (Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni and Zn) was prepared at pH 1.5 and room temperature of 21°C, to simulate the leachate. The oxidation was carried out in a semi-batch reactor with a fine porous bubble diffuser. Oxygen at 99% and 0.5 barg was used in the corona discharge generator to produce the ozone that feeds the reactor. The variation in oxygen flow (0.2 to 2.5L/min) and pH (0.5; 1.0 and 1.5) at 1.5V potential and ozone doses from 0 to 850mg up to 140 minutes for the manganese removal were studied. Ozone dosages were determined by iodometry. The ozonized samples were analyzed at ICP-OES and the precipitate at EDXRF and MEV-EDS. In the flow tests, the optimal flow rate of 0.5L/minO<sub>2</sub> with 97% maximum manganese recovery was selected. The pH tests were able to recover a maximum of 96 to 97% up to 140 minutes, with pH 0.5 being the most selective for manganese. Therefore, the best test occurred at 0.5L/minO<sub>2</sub>, pH 0.5, 607mgO<sub>3</sub> in 100 minutes with recovery of 96% of Mn, 13% of Al, Fe, Mg and less than 7% of co-precipitation of other metals and power consumption around 20W or 80W/L. The tests that consumed lower ozone in relation to the feed were those of pH 0.5 and 1.5 in 0.5L/minO<sub>2</sub> at 100 and 90 minutes with 87% and 83% in relation to O<sub>3</sub>/Mn 6.7 and 5.7, i.e., 7.6 to 6.5 times greater than stoichiometry respectively. The pH 1.0 consumed more ozone to co-precipitate more metals (maximum 39% of Al, Fe, Mg and others). The precipitate produced in the best test contains 55% Mn and 12.4% Fe, with a better Mn/Fe ratio of 4.5 and less than 0.25% co-precipitates de Al, Co, Cr, Mg, Ni and Zn, which may serve as a study for manganese recovery as a secondary source. The best kinetic model was the pseudohomogeneous, being controlled by mass transfer, with velocity constants 0.03 to 0.04min<sup>-1</sup> for the pH 0.5 to 1.5, where the k of pH 1.5 was the highest, which justifies removal time lower than to pH's 0.5 and 1.0.

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

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Perfil típico ideal do depósito laterítico.....	30
Figura 2. Perfil do níquel laterítico e o seu processamento.....	32
Figura 3. Diagrama típico dos processos de extração do níquel laterítico: (a) Smelting; (b) Processo Caron; (c) Liviviação sob pressão (HPAL) e (d) Liviviação sob pressão otimizada (EPAL). .....	34
Figura 4. Diagrama E–pH de equilíbrio do sistema Manganês-água a 25°C. ....	47
Figura 5. Transferência do soluto para a interface gás-líquido pela Teoria de Higbie .....	51
Figura 6. Ozonizador por efeito Corona. ....	61
Figura 7. Fluxograma do Processo para a Recuperação do Manganês. ....	65
Figura 8. Etapas propostas para o estudo da Recuperação do Manganês.....	66
Figura 9. Região estável do MnO <sub>2</sub> no Diagrama do sistema Manganês – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.....	68
Figura 10. Diagrama do sistema Ferro – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C. ....	69
Figura 11. Diagrama do sistema Alumínio – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C. ....	70
Figura 12. Diagrama do sistema Cobalto – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C. ....	70
Figura 13. Diagrama do sistema Cromo – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C. ....	71
Figura 14. Diagrama do sistema Magnésio – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.....	71
Figura 15. Diagrama do sistema Níquel – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C. ....	72
Figura 16. Diagrama do sistema Zinco – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C. ....	72

Figura 17. Ozonização do reator KI e acidificação.....	74
Figura 18. Titulação das amostras de KI ozonizadas.....	75
Figura 19. Instalação utilizada nos ensaios de ozonização.....	78
Figura 20. Fluxômetro para medição de vazão de O <sub>2</sub> .....	79
Figura 21. O gerador de ozônio de descarga corona.....	79
Figura 22. Detalhe do sistema de amostragem.....	80
Figura 23. Espectrômetro de emissão óptica – ICP-OES.....	81
Figura 24. Filtração e diluição das amostras.....	82
Figura 25. Etapas pós-ozonização.....	83
Figura 26. Microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado.....	84
Figura 27. Espectrômetro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva EDXRF. .....	85
Figura 28. Instalação para determinação do O <sub>3</sub> residual na saída do reator SB.....	88
Figura 29. Dosagem de O <sub>3</sub> alimentada no reator KI a partir de 1,0L/min de O <sub>2</sub> .....	93
Figura 30. Remoção de Mn em % em função do T e do potencial nas V <sub>O<sub>2</sub></sub> 0,2; 0,5; 1,0 e 2,5 no pH 1,5.....	94
Figura 31. Dosagem de ozônio para os ensaios de variação de vazão.....	95
Figura 32. Remoção de Mn em % em função do T e da dosagem do O <sub>3</sub> nas V <sub>O<sub>2</sub></sub> 0,2; 0,5;1,0 e 2,5 no pH 1,5.....	96
Figura 33. Precipitado produzido nos ensaios de vazão no pH 1,5. (a) Aspecto visual (b) Concentração de Fe e Mn.....	98
Figura 34. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV na V <sub>O<sub>2</sub></sub> 1,0L/min – ponto 1. (b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS). .....	99
Figura 35. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV na V <sub>O<sub>2</sub></sub> 1,0L/min – ponto 6. (b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS). .....	99

Figura 36. Remoção do manganês em função da dosagem de ozônio e do tempo para os pH's 0,5; 1,0 e 1,5. ....	100
Figura 37. Remoção do manganês em função do potencial e dosagem de ozônio para os pH's 0,5; 1,0 e 1,5. ....	102
Figura 38. Concentração de Fe e Mn no precipitado em % nos ensaios de pH. ....	104
Figura 39. Relação Mn/Fe no precipitado nos ensaios de pH. ....	104
Figura 40. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV no pH 0,5 ponto 1. (b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS). ....	105
Figura 41. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV no pH 1,5 ponto 5. (b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS). ....	105
Figura 42. Remoção do Mn e dos outros metais (%) nos ensaios: (a) pH 0,5, (b) pH 1,0 e (c) pH 1,5. ....	108
Figura 43. Precipitação coloidal no reator. ....	109
Figura 44. Concentração do manganês nos pH's: 0.5 (◇); 1.0 (□) and 1.5 (▲). ....	110
Figura 45. Fração não recuperada de manganês nos pH's: 0,5 (◇); 1,0 (□) e 1,5 (▲). ....	110
Figura 46. Consumo de ozônio em relação à alimentação. (a) Ensaios de vazão E2VXC1 e E3VC2 (b) Ensaios de vazão pH E5XC1, E6XC2 e E2VXC1. ....	113
Figura 47. Relação ozônio-manganês para o ensaio E5XC1 (pH0,5; 0,5L/min). ....	116
Figura 48. Consumo do manganês em função da dosagem do ozônio para o ensaio E5XC1 (pH0,5; 0,5L/min). ....	116
Figura 49. Dosagem de excesso de O <sub>3</sub> com formação do íon MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> no pH 0,5. ....	117
Figura 50. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 0,5L/minO <sub>2</sub> e pH 1,5. ....	119
Figura 51. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 0,2L/minO <sub>2</sub> e pH 1,5. ....	121

Figura 52. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 1,0L/minO <sub>2</sub> e pH 1,5. .....	122
Figura 53. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 2,5L/minO <sub>2</sub> e pH 1,5. .....	124
Figura 54. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês em pH 0,5 e 0,5L/minO <sub>2</sub> . .....	125
Figura 55. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie, e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em pH 1,0 e 0,5L/minO <sub>2</sub> . .....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais minerais e sua composição química. ....	26
Tabela 2. Reservas e Produção Mundial de manganês. ....	27
Tabela 3. Potencial padrão de oxidação de alguns oxidantes. ....	58
Tabela 4. Métodos de geração de ozônio. ....	60
Tabela 5. Algumas experiências com uso de O <sub>3</sub> para a remoção do manganês. ....	63
Tabela 6. Concentrações dos íons metálicos na solução sintética. ....	67
Tabela 7. Regiões estáveis do MnO <sub>2</sub> em função do pH e do potencial. ....	68
Tabela 8. Condições operacionais dos ensaios iodométricos do O <sub>3</sub> de alimentação. .....	74
Tabela 9. Comprimento de onda de absorção dos elementos metálicos analisados. .....	82
Tabela 10. Condições operacionais dos ensaios semi-batelada. ....	86
Tabela 11. Condições operacionais dos ensaios iodométricos do O <sub>3</sub> residual. ....	89
Tabela 12. Potencial da solução sintética em função do pH. ....	92
Tabela 13. Caracterização do precipitado pelo EDXRF nos ensaios de vazão. ....	97
Tabela 14. Caracterização do precipitado pelo EDXRF nos ensaios de pH. ....	103
Tabela 15. Resumo dos resultados dos ensaios de ozonização em função da RMn. .....	106
Tabela 16. Concentração de metais na solução final. ....	111
Tabela 17. Residual de ozônio nos ensaios de vazão e pH. ....	112
Tabela 18. Consumo de ozônio nos ensaios de vazão e pH. ....	113
Tabela 19. Coeficiente de determinação (r <sup>2</sup> ) para os modelos Linear, Higbie e Pseudo-homogêneo e constante de velocidade calculados para cada vazão de oxigênio. .	127
Tabela 20. Coeficiente de determinação (r <sup>2</sup> ) para os modelos Linear, Higbie e Pseudo-homogêneo e constante de velocidade calculados para cada pH. ....	128

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

C	Concentração	mg/L
$\Delta G$	Energia livre de GIBBS	KJ/mol
$E^\circ$	Potencial padrão de oxidação	V
H	Constante de Henry	atm
K	Constante de equilíbrio	-
k	Constante de velocidade	min <sup>-1</sup>
m	Massa	mg
O <sub>3</sub> (c)	Ozônio consumido	mg/min
O <sub>3</sub> (d)	Ozônio dosado	mg/min
O <sub>3</sub> /Mn	Relação entre ozônio e manganês	gO <sub>3</sub> /gMn
O <sub>3</sub> (r)	Ozônio residual	mg/min
O <sub>3</sub> (dt)	Dosagem total de ozônio	mg/min
pH	Potencial Hidrogeniônico	-
r	Taxa de reação	mol/ L.min
R	Remoção	%
T	Tempo de ozonização	min
t	Temperatura	°C
V	Volume da solução	mL
V <sub>KI</sub>	Volume do iodeto de potássio	L
V <sub>O<sub>2</sub></sub>	Vazão de oxigênio	L/min
V <sub>tiossulfato</sub>	Volume do tiossulfato de sódio	mL

## LISTA DE SIGLAS

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
AL	Lixiviação ácida atmosférica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
E	Potencial de oxidação
EDXRF	Espectrometria por fluorescência de raios-X por energia dispersiva
EPAL	Lixiviação ácida sob pressão otimizada
HPAL	Lixiviação ácida sob pressão
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma acoplado indutivamente
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura com espectrometria por energia dispersiva de raios-X
NR	Norma Regulamentadora
OMS	Organização Mundial da Saúde
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PLS	Licor mãe ou <i>pregnant leach solution</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	20
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	23
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	24
<b>3.1.</b>	<b>MANGANÊS</b>	24
3.1.1	Propriedades e toxicidade	24
3.1.2	Aplicações	25
3.1.3	Mineralogia	26
3.1.4	Reservas e Produção de manganês	26
<b>3.2.</b>	<b>MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO</b>	29
3.2.1	Mineralogia	29
3.2.2	Reservas e Produção de Níquel	31
3.2.3	Propriedades e Aplicações	31
<b>3.3.</b>	<b>PROCESSAMENTO DO NÍQUEL LATERÍTICO</b>	32
3.3.1	Lixiviação ácida sob pressão	35
3.3.2	Lixiviação ácida atmosférica	36
3.3.3	Lixiviação ácida sob pressão otimizada	37
3.3.4	Lixiviação em pilha	38
3.3.5	Purificação do níquel	38
<b>3.4.</b>	<b>PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO</b>	40
3.4.1	Mecanismo da reação	40
3.4.2	Oxidação direta e indireta	41
3.4.3	A reação do ferro e do manganês	41
3.4.4	Sistema de Contato	42
3.4.5	Centrifugação	43
3.4.6	Filtração	43
3.4.7	Tratamento do gás	44
3.4.8	Parâmetros do processo	44
<b>3.5.</b>	<b>TERMODINÂMICA DO MANGANÊS</b>	46
<b>3.6.</b>	<b>CINÉTICA DA OZONIZAÇÃO</b>	49
<b>3.7.</b>	<b>TECNOLOGIAS DE RECUPERAÇÃO DO MANGANÊS</b>	54
3.7.1	Precipitação	55
3.7.2	Oxidantes	55
<b>3.8.</b>	<b>OZÔNIO</b>	57
3.8.1	Origem	57

3.8.2	Propriedades do ozônio .....	57
3.8.3	Toxicidade do ozônio .....	59
3.8.4	Produção do Ozônio .....	59
3.8.5	Comparativo do uso do O <sub>2</sub> puro com o ar .....	62
3.8.6	Experiências com ozônio .....	63
4	MATERIAIS E METODOLOGIA .....	65
4.1	SISTEMA PROPOSTO .....	65
4.2	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA .....	67
4.3	ESTUDO TERMODINÂMICO .....	68
4.4	OZÔNIO DE ALIMENTAÇÃO .....	74
4.5	ENSAIOS SEMI-BATELADA .....	78
4.5.1	Descrição dos equipamentos .....	79
4.5.2	Calibração e Estabilização do gerador .....	81
4.5.3	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma .....	81
4.5.4	Pós-Ozonização .....	83
4.5.5	Microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado .....	84
4.5.6	Espectrometria de Fluorescência de raios-X .....	85
4.5.7	Condições dos ensaios .....	85
4.5.8	Eficiência de remoção .....	86
4.5.9	Consumo de manganês .....	87
4.6	CONSUMO DE OZÔNIO E DE ENERGIA .....	88
4.6.1	Ozônio residual .....	88
4.6.2	Ozônio consumido .....	89
4.6.3	Consumo de energia .....	89
4.7	AVALIAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA .....	90
4.8	ESTUDO CINÉTICO .....	91
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	92
5.1.	SOLUÇÃO SINTÉTICA .....	92
5.2.	ENSAIOS SEMI-BATELADA .....	93
5.2.1	Calibração e Estabilização do gerador .....	93
5.2.2	Efeito da Vazão .....	93
5.2.3	Efeito do pH .....	100
5.2.4	Eficiência de Remoção do Manganês .....	106
5.2.5	Co-precipitação dos outros metais .....	107
5.2.6	Consumo de manganês .....	109
5.3.	CONSUMO DE OZÔNIO E DE ENERGIA .....	112

5.3.1	O <sub>3</sub> residual .....	112
5.3.2	O <sub>3</sub> consumido .....	113
5.3.3	Consumo de energia .....	114
5.4.	AVALIAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA .....	115
5.5.	ESTUDO CINÉTICO .....	118
6	CONCLUSÕES.....	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

## 1 INTRODUÇÃO

O níquel é um metal de alto valor agregado e estratégico na cadeia produtiva siderúrgica. O minério de níquel pode ser classificado em função da sua composição, em dois tipos principais: o sulfetado e o laterítico. (ICZ, 2017) Além do níquel, podem ser recuperados cobalto, cobre, manganês e ferro o que aumenta o interesse na exploração do minério de níquel. (CRUNDWELL *et al.*, 2011)

Desde 1950, a demanda por níquel vem aumentando em média 4% ao ano (DALVI *et al.*, 2004) e com a redução na produção de níquel sulfetado a partir de 2006, existe a necessidade de prospectar novas fontes de níquel, como o laterítico. Embora o níquel laterítico represente 70% das reservas mundiais de níquel ainda produz 40% (ICZ, 2017) de todo o níquel, também possui a desvantagem de consumir mais energia que o sulfetado, mesmo assim, possui potencial de exploração. (OLIVEIRA *et al.*, 1990)

O níquel laterítico apresenta as seguintes vantagens em relação ao sulfetado: menor custo de extração por ser um minério superficial e pode obter maior rendimento por possuir maior teor de níquel. (ANDRADE *et al.*, 2000)

O Brasil, em virtude de apresentar a segunda maior reserva de níquel laterítico (SILVA, 2015) tem a capacidade de se tornar um potencial produtor de níquel laterítico a nível mundial (TEIXEIRA, 2016) sendo favorecido desde os anos 2000 pelo crescimento da economia, principalmente de países emergentes como a China, que aumentaram a demanda por níquel. (TEIXEIRA, 2016)

O níquel laterítico pode ser extraído da fase limonítica devido ao interesse na extração do cobalto que pode sofrer decréscimo no fornecimento à médio e longo prazo. (Perez *et al.*, 2019) O níquel e cobalto podem ser separados de seus contaminantes, através da extração pelo processamento por rota hidrometalúrgica, mais indicada para o níquel laterítico limonítico. (LEMOS *et al.*, 2007) O licor obtido é o lixiviado que contém impurezas como o manganês e ferro.

O manganês contido no lixiviado é o quarto elemento mais consumido no mundo, (SANTANA, 2008) principalmente para a produção do aço. (IBRAM, 2012) Atualmente ele é descartado, mas de acordo com o estudo de ZHANG *et al.* (2010) o níquel laterítico tem um potencial de recuperação de 120.000 toneladas por ano de manganês no mundo. Apesar do valor comercial, o manganês é um poluente

para a água e para os humanos, podendo estar associado as doenças neurodegenerativas, (CARNAÚBA, 2016) por isto deve ser recuperado ou tratado.

Além do níquel laterítico, o manganês pode ser recuperado também de outras fontes secundárias como: reciclagem de pilhas, baterias, eletrodos, escórias e catalisadores. (ZHANG; CHENG, 2007-I) De acordo com Silva (2015), as barragens de rejeitos da Mina do Azul, no Pará possuem uma previsão de recuperar 4,5 milhões de toneladas de manganês por meio do reaproveitamento de finos, a fim de prolongar o ciclo produtivo com possível exaustão das reservas de manganês do principal produtor no Brasil prevista pelo estudo de Quaresma (2009).

Considerando as potencialidades do níquel laterítico, o aumento na demanda do níquel, a possibilidade de exaustão de reservas, a preocupação ambiental na destinação dos rejeitos e os riscos envolvidos no armazenamento em barragens, todas estas questões incentivam o desenvolvimento de tecnologias de purificação do níquel com recuperação de metais como o manganês.

Para a recuperação do manganês estão disponíveis diversas tecnologias como a eletrodialise, a extração por solvente, a troca iônica (ZHANG *et al.*, 2007-II, 2010; BARAKAT, 2011) e a precipitação oxidativa seguida de filtração, sendo esta, a mais usada na separação. (PATIL *et al.*, 2016) Pode ser usado o ozônio, como oxidante que possui um forte poder de oxidação (BELTRÁN, 2004), torna a oxidação do manganês muito rápida (VON GUNTEN, 2003) e pode ser produzido on-site. (OPPENLÄNDER, 2003) Além disto, é sustentável, ao decompor-se na água libera somente oxigênio. (METCALF *et al.*, 2003)

Estudos com ozônio mostraram-se eficientes. Sato *et al.* (2005) estudaram a recuperação do manganês da drenagem de mina de carvão obtendo 98% de remoção. Ao ozonizar água subterrânea, Araby *et al.* (2009) conseguiram remover até 83% de manganês. Díaz *et al.* (2015) ao ozonizar efluente de bateria alcalina recuperou 82% de manganês. No Brasil, o projeto INB Caldas é o projeto mais recente na mineração, onde Barolli *et al.* (2015) trataram água contaminada pela drenagem ácida do minério de urânio com ozônio obtendo remoção de 99% de manganês.

O desafio na recuperação do manganês do níquel laterítico consiste em separar o manganês do ferro e magnésio, que estão presentes em maior

concentração no lixiviado (ZHANG; CHENG, 2010; 2007-I) e obter um manganês com menos impurezas. Para reduzir os contaminantes do níquel, Botelho Junior (2019), Correa (2019) e Perez (2018) estudaram a recuperação seletiva de cobre, níquel e cobalto por quelação de resinas de troca iônica a partir do níquel laterítico limonítico. Entretanto o lixiviado purificado obtido ainda contém manganês e outros contaminantes em menor concentração, que para ter uso comercial necessita de nova separação seletiva para a recuperação dos metais.

Dentro deste contexto, esta pesquisa teve por objetivo estudar o processo de recuperação do manganês a partir do lixiviado previamente purificado por Botelho Junior (2019), Correa (2019) e Perez (2018), através da precipitação oxidativa com ozônio, sob pressão atmosférica.

## 2 OBJETIVOS

- Estudar o comportamento da precipitação do manganês através dos ensaios semi-batelada;
- Avaliar o efeito da vazão de oxigênio e do pH na recuperação do manganês;
- Determinar a concentração e remoção do manganês;
- Determinar a composição e estrutura do precipitado;
- Determinar a dosagem, o consumo e o residual de ozônio;
- Estudar o modelo cinético para a precipitação do manganês.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. MANGANÊS

##### 3.1.1 Propriedades e toxicidade

O manganês é um metal de transição, pertence ao grupo 7B da tabela periódica, de cor prateada, duro e frágil. (RSC, 2018) Possui propriedades similares ao ferro, como variedade nos estados de oxidação, cor e propriedades magnéticas. A variação nas cores está relacionada ao número de oxidação. (ATKINS; JONES, 2006; BROWN *et al.*, 2005)

Os estados de oxidação variam do -3 a +7 sendo o mais estável +2 de coloração rosa a vermelha como a rodonita  $Mn^{+2}SiO_3$  ou rodocrosita  $MnCO_3$  e os mais comuns +3, +4 e +7. O mineral mais importante está na forma +4, a *pirolusita*  $MnO_2-\beta$ , a forma mais estável do dióxido de Manganês, (POST, 1999) um sólido preto ou cinza escuro, de brilho metálico, confundido com a manganita  $Mn^{+3}O(OH)$  ou  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ . A forma oxidada +7 é o permanganato de potássio ou  $KMnO_4$ , de cor púrpura, um forte oxidante usado para compostos orgânicos. (ATKINS; JONES, 2006; BRADY; CLAUSER; VACCARI, 2002; MINDAT, 2005; ROCHA; AFONSO, 2012; RSC, 2018)

Na presença de água confere cor, sabor metálico e pode ser tóxico, além disto provoca incrustações nas tubulações. (MORUZZI; REALI, 2012)

A inalação ou ingestão crônica do manganês, resulta no comprometimento do sistema nervoso central, efeitos nos rins e pulmões (tosse, bronquite e pneumonia), alterações sanguíneas e psicose. Pode também causar irritação aos olhos e trato respiratório. (JTBAKER, 2011) Quando ingerido em dose diária superior a 3mg pode causar o manganismo, um distúrbio neurológico e poderia estar envolvido em doenças neurodegenerativas como o Parkinson e o Alzheimer. A acumulação do metal estaria ocorrendo pela incidência na água e no solo (CARNAÚBA, 2016).

A concentração máxima permitida por inalação é de  $5mg/m^3$  (OSHA-PEL) e  $0,2 mg/m^3$  (ACGIH-TLV) para exposição diária de 8 horas. (JTBAKER, 2011) O limite toxicológico na água potável recomendada pela OMS é de  $0,4mg/L$  (WHO, 2018) enquanto pelo Conama 357 (2005) é de  $0,1mg/L$ . Para fins não potáveis, o Conama 430 (2011) estabelece  $1mg/L$  para Mn.

### 3.1.2 Aplicações

O manganês pode ser comercializado no estado natural ou beneficiado por processos de concentração. Os produtos à base de manganês necessitam de um teor mais elevado e menor de impurezas, podem ser classificados de acordo com o teor e aplicação, chamados de grau metalúrgico, grau bateria ou grau químico. (SAMPAIO *et al.*, 2008)

A principal utilização do manganês, cerca de 90% de seu consumo, é para a produção do aço (IBRAM, 2012) na forma de minério natural de “baixo teor” adicionado no alto forno de gusa ou nos fornos para a produção de ferroligas, (matéria-prima do aço e fundidos de ferro). (QUARESMA, 2009) O manganês atua como deoxidante e dessulfurizante, além de aumentar a dureza, a força e a resistência à abrasão. (SANTANA, 2008)

O minério natural de alimentação dos fornos é composto por mais de 50% da mistura entre Fe e Mn, sem restrição ao teor de ferro, menos de 0,1% de fósforo e teores mínimos de sílica, alumina e enxofre. Este minério pode ser substituído pela adição de finos na sinterização, forma já usada nas usinas siderúrgicas integradas. (QUARESMA, 2009)

As ligas ferro-manganês são classificadas comercialmente por grau metalúrgico, contendo entre 38 e 55% de  $Mn^{+2}$ , relação Mn/Fe em torno de 7,5/1, sílica máxima de 6%, menos de 0,1% de fósforo e teor mínimo de alumina e álcalis. (SAMPAIO *et al.*, 2008; QUARESMA, 2009)

A segunda maior aplicação é na produção de pilhas alcalinas, (IBRAM, 2012) (*grau bateria*) na forma de dióxido de manganês  $MnO_2$  eletrolítico, que contém 44 a 55% de Mn e 70 a 85% de  $MnO_2$ . Pode ser utilizado também para a produção de permanganato de potássio e sulfato de manganês (*grau químico*) na forma de  $MnO_2$  eletroquímico, com no mínimo 51 % de Mn, 80 a 90% de  $MnO_2$  e no máximo 2% de Fe. (SAMPAIO *et al.*, 2008)

### 3.1.3 Mineralogia

O manganês, Mn, é o quinto elemento mais abundante da crosta terrestre. (RSC, 2018) Na natureza encontra-se combinado nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Desconhece-se a ocorrência na forma metálica. (SAMPAIO *et al.*, 2008; HAROLD; TAYLOR, 1994)

Os principais minerais e suas respectivas composições são apresentados na Tabela 1 adaptada de SAMPAIO *et al.* (2008). A pirolusita  $MnO_2\text{-}\beta$  e a psilomelana são os minerais de maior valor comercial. A psilomelana é a forma coloidal do  $MnO_2$ . (SAMPAIO *et al.*, 2008)

Tabela 1. Principais minerais e sua composição química.  
(adaptada de SAMPAIO *et al.*, 2008)

Minerais	Fórmula Química	Composição Química (%)				
		Mn <sup>+2</sup>	MnO	MnO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Manganita	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	62,5	40,4	49,4	-	10,2
Pirolusita	MnO <sub>2</sub> -β. H <sub>2</sub> O	63	-	-	-	-
Psilomelana	mMnO.MnO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	45-60	-	-	-	-
Rodocrosita	MnCO <sub>3</sub>	47,8	61,7	-	38,3	-
Rodonita	(Mn, Ca, Fe, Zn)SiO <sub>3</sub>	47,8	-	-	-	-

### 3.1.4 Reservas e Produção de manganês

Depósitos de manganês são raros, a cada 300 concentrações de manganês uma é considerada depósito. (SANTANA, 2008) O Brasil possui 19,3% das reservas mundiais de manganês com 136 milhões de toneladas, atrás apenas da África do Sul (28,2%) e Ucrânia (19,8%) de um total de 708,17 milhões de toneladas (COSTA *et al.*, 2017) As maiores reservas do Brasil estão localizadas em Minas Gerais com 87%, seguida do Mato Grosso do Sul com 6,5%, Pará com 4,3% e outros estados com 2,2%. (IBRAM, 2012)

Podem ser encontradas reservas no fundo dos oceanos a 5.000m de profundidade, como nódulos de minérios na forma de óxidos contendo em média 24% de manganês juntamente com óxidos de ferro e outros elementos, conhecido por polimetálicos, considerada uma fonte potencial de exploração. (RSC, 2018; ATKINS; JONES, 2006; SANTANA, 2008).

Os maiores produtores são a África do Sul (28,6%), a China (18,3%), a Austrália (15,2%), o Gabão (12,2%) e o Brasil no quinto lugar como mostra a Tabela 2. O Brasil produziu 1,2 milhões de toneladas em 2016, representando 7,3% da produção mundial que é de 16,4 milhões de toneladas. Os maiores produtores brasileiros estão localizados no Pará (72,9%), Mato Grosso do Sul (23,2%) e Minas Gerais (2,7%) do total de 2,05 milhões de toneladas de minério concentrado. (COSTA *et al.*, 2017)

Tabela 2. Reservas e Produção Mundial de manganês.  
(adaptado de COSTA *et al.*, 2017)

Países	Reservas (10 <sup>3</sup> t)	Produção (10 <sup>3</sup> t)		
	2016	2015	2016	%
África do sul	200.000	5.900	4.700	28,6
China	43.000	3.000	3.000	18,3
Austrália	91.000	2.450	2.500	15,2
Gabão	22.000	2.020	2.000	12,2
Brasil	136.492	1.244	1.200	7,3
Índia	52.000	900	950	5,8
Gana	13.000	416	480	2,9
Ucrânia	140.000	410	320	2,0
Outros países	10.678	1.421	1.260	7,7
Total	708.170	17.761	16.410	100

As principais empresas produtoras no Brasil são: VALE S/A (MG e PA), Mineração Buritirama S/A (PA) e Mineração Corumbaense Reunidas S/A (MS) que totalizam 92,8% da produção. (COSTA *et al.*, 2017)

A Mina do Azul no Pará, pertencente à Vale, de teor médio de manganês 43,75% é a principal produtora, representando 80% da produção nacional, sendo a empresa Buritirama de teor 40,0% a segunda maior. (VALE, 2017; COSTA *et al.*, 2017)

O Estado do Pará além de ser o maior produtor é quem sustenta as exportações brasileiras, representando 50% da produção e os outros 50% voltados para o consumo interno. Historicamente, estas exportações vêm se reduzindo à medida em que o consumo interno aumenta. Para 2030 prevê-se que o consumo interno será de quase 4,0 milhões de toneladas e as exportações dependerão da produção gerar excedentes. (QUARESMA, 2009)

De acordo com o estudo para elaboração do Plano de Geologia, Mineração e Transformação (2010-2030) de Quaresma (2009), as reservas conhecidas de Minas Gerais e Mato Grosso do Sul atenderão a produção esperada em 2030 mas as de Parauapeba (PA) é preocupante devido ao esgotamento em 2028, para isto recomendou investimentos em pesquisa para novas reservas e reavaliação das existentes e o deslocamento da produção para Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. Para evitar a exaustão no Pará, sugeriu reduzir as exportações e direcionar a produção para atender o mercado interno de gusa e ferro-liga. Com isto, poderá haver a valorização do manganês que, por sua vez, viabilizará a exploração de jazidas de menor porte e maior custo de produção. (HEIDER; AMARANTE, 2018)

Com a possível exaustão do minério de manganês e aumento na demanda por metais no Brasil e no mundo, processos de recuperação de fontes secundárias como nódulos, recicláveis (pilhas, baterias) e de efluentes como efluente do níquel laterítico vem sendo pesquisados. (ZHANG; CHENG, 2007-I) A recuperação do manganês por meio do processamento do níquel laterítico será explicado em detalhes nos itens 3.2 e 3.3.

## 3.2. MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

### 3.2.1 Mineralogia

O níquel pode ser encontrado principalmente nos depósitos sulfetados ou primários e lateríticos ou oxidados, (ICZ, 2017) mas também nos veios hidrotermais e no fundo dos oceanos. (OLIVEIRA, 1990)

Desde 1864, a principal fonte de níquel era de laterítico proveniente dos depósitos na Nova Caledônia até 1883, quando surgiram os depósitos sulfetados de Sudbury no Canadá e em 1966 começou a produção das minas Kambalda na Austrália. (TEIXEIRA, 2016) No passado os lateríticos eram consumidos por povos asiáticos como tijolos esculpidos nas lateritas, daí o nome de origem latina *laterita*. (CRUNDWELL *et al.*, 2011)

Os depósitos de níquel laterítico são formados pelo intemperismo de rochas ultramáficas como peridotita, composta principalmente de olivina  $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$  (CRUNDWELL *et al.*, 2011) e formada há 65 milhões de anos, na idade Cenozóica. (OLIVEIRA, 1990) Durante a formação dos depósitos, a água, contendo ácidos orgânicos e dióxido de carbono, infiltraram-se na rocha dissolvendo ferro, níquel, magnésio e sílica (CRUNDWELL *et al.*, 2011) que fixaram-se nos diferentes níveis do perfil de intemperismo em função de sua solubilidade. Quanto maior a profundidade, maior a solubilidade e também menor o intemperismo. (CARVALHO; SILVA, 1994; KYLE, 2010)

O manganês foi formado provavelmente durante as fases finais do intemperismo e está presente na forma de óxidos de manganês enriquecida com cobalto e níquel em todos os níveis do perfil com concentração menor do que o níquel. (BRAND *et al.*, 1998) O níquel insolúvel e suas formas móveis também fixaram-se em todos os níveis. (CARVALHO; SILVA, 1994) O ferro e o cromo, elementos insolúveis fixaram-se no topo e o menos solúvel como silicatos na base. (CARVALHO; SILVA, 1994) O óxido de ferro, na forma de goethita foi precipitado pela oxidação com o ar. (CRUNDWELL *et al.*, 2011) O magnésio aumenta no perfil conforme diminui o intemperismo, de cima para baixo e o ferro aumenta em sentido oposto, de baixo para cima. (KYLE, 2010)

Um depósito típico ideal de níquel laterítico pode ser dividido em três regiões distintas como mostra a Figura 1: limonítica (próxima da superfície), argila ou esmectita (zona de transição) e garnierita ou saprolita (acima do leito da rocha).

Acima da limonítica pode ser encontrado o ferricrete que é uma camada dura cimentada por óxidos de ferro.

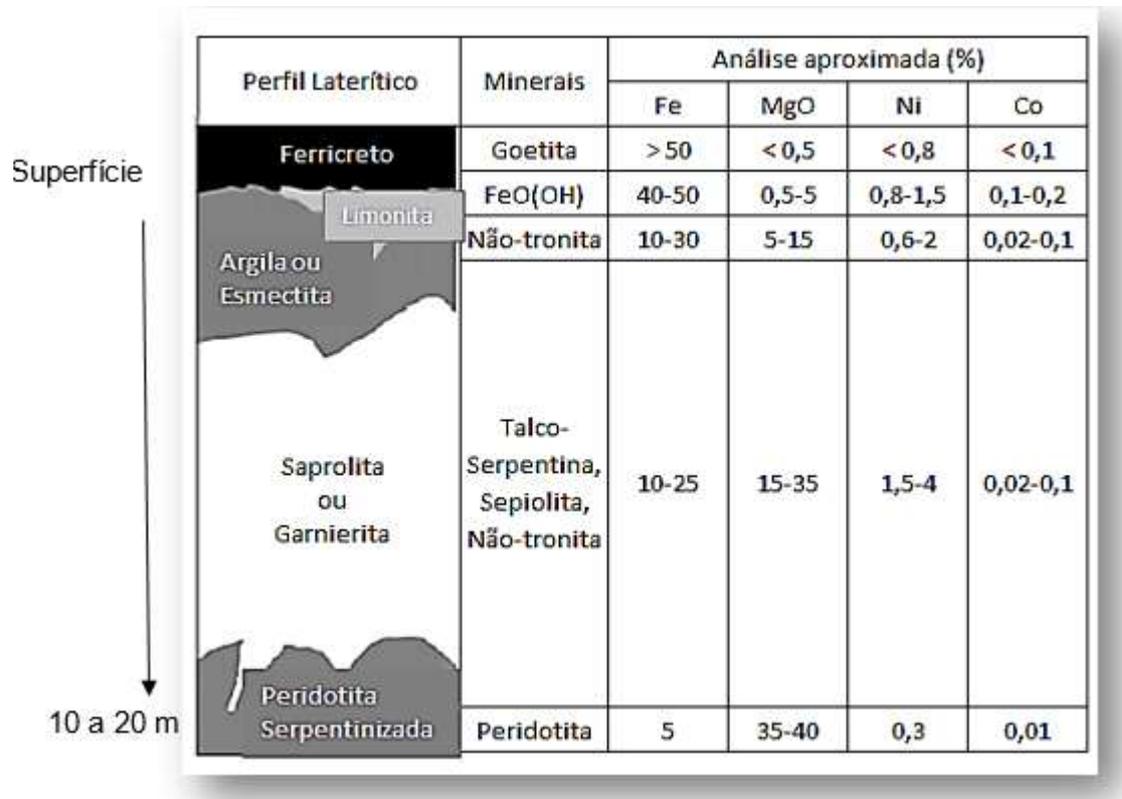


Figura 1. Perfil típico ideal do depósito laterítico. (CRUNDWELL *et al.*, 2011)

A zona limonítica é composta principalmente de 50% de  $\alpha$ -goethita  $\text{FeOOH}$ , ou  $(\text{Fe,Ni})\text{OOH}$ , aproximadamente 1,5% de Ni, 5% de óxido de magnésio  $\text{MgO}$  e menores teores de outros metais como cobalto, 0,2%. (CRUNDWELL *et al.*, 2011) Pode ser sub-dividida em duas regiões, na zona inferior: limonita amarela e na superior: limonita vermelha. Na limonita amarela predominam aluminossilicatos, argilas, não tronita e goethita  $\text{FeOOH}$  e na vermelha, contém mais ferro, hematita e menos magnésio com o aumento do intemperismo. (ASHCROFT,2014; KYLE, 2010)

A zona da argila esmectita, por exemplo não-tronita é constituída de silicatos de magnésio, cálcio, sódio, ferro, alumínio e traços de níquel. (ASHCROFT,2014) Está presente na limonita e na saprolita. É encontrada nos depósitos de Murrin-Murrin na Austrália Ocidental. (CRUNDWELL *et al.*, 2011)

A garnierita ou saprolita, é composta por silicatos de magnésio hidratados do grupo serpentina, como  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  enriquecidos com 1,3% a 2,5% de níquel como  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  e 0,05 a 0,15% de cobalto. (CRUNDWELL *et al.*, 2011)

### 3.2.2 Reservas e Produção de Níquel

A maioria dos depósitos lateríticos são encontrados em ambientes úmidos e quentes das regiões tropicais ou subtropicais como na Nova Caledônia, Austrália, Indonésia e América do Sul, mas também podem ser encontrados no Oregon e nos Montes Urais da Rússia. (ASHCROFT, 2014)

As reservas de níquel são estimadas em 89 milhões de toneladas sendo as três maiores localizadas na Indonésia, Brasil (2º lugar) e Austrália. (USGS, 2019) No Brasil, as reservas totais são predominantemente lateríticas estimadas em 12,4 milhões de toneladas, representando 19,7% do total. (SILVA, 2015)

Os principais países produtores de níquel de 2011 a 2016 foram: Filipinas (18,46%), Indonésia (15,06%), Rússia (13,97%), Austrália (11,42%) e Canadá (10,94%). (TEIXEIRA, 2016) Em 2014, a produção no Brasil 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%). (SILVA, 2015)

### 3.2.3 Propriedades e Aplicações

O níquel é um metal branco prateado, pertencente ao grupo 8B dos metais de transição da tabela periódica e o estado de oxidação mais comum é o +2. Possui propriedades similares ao ferro e ao cobalto. É magnético, dúctil, maleável, resistente à oxidação, corrosão e temperaturas elevadas. Além disto, conduz calor e eletricidade. (ATKINS; JONES, 2006; CRUNDWELL *et al.*, 2011; GUPTA, 2003; SILVA, 2009)

O níquel laterítico é usado principalmente na composição de ligas ferro-níquel para a produção do aço, representando 50% da produção do níquel. (ICZ, 2017) Também vêm sendo utilizados como matéria-prima para a produção do aço chinês, conhecido por NPI nickel pig iron, um ferro-níquel de pureza e custo reduzidos. (YILDIMIRIM, 2013)

### 3.3. PROCESSAMENTO DO NÍQUEL LATERÍTICO

O níquel laterítico pode ser processado por três rotas dependendo da fase mineralógica e composição do minério como mostra a Figura 2: (CARVALHO *et al.*, 2015)

- Pirometalúrgica com elevados teores de níquel (>2%) e magnésio (10-15%) e baixo teor de ferro (13-20%) - Smelting; (KYLE, 2010)
- Hidrometalúrgica com menor teor de níquel (<2%) e magnésio (<8%) - Lixiviação ácida;
- Combinação da pirometalurgia com a hidrometalurgia com teor de níquel >1,5% - Lixiviação alcalina (Processo Caron).

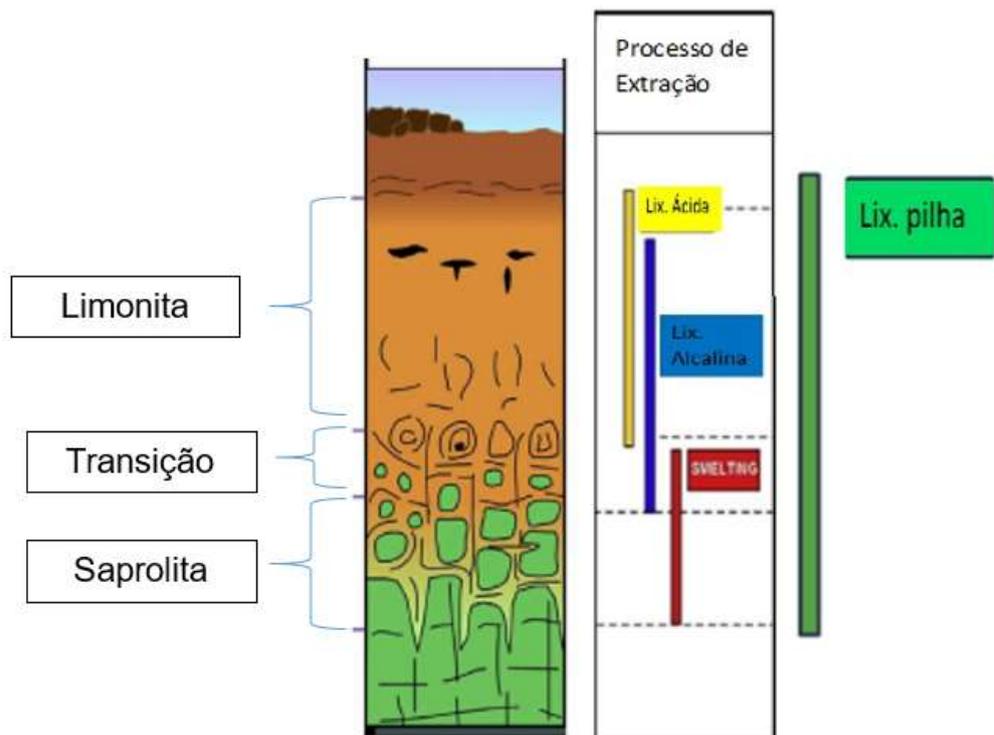


Figura 2. Perfil do níquel laterítico e o seu processamento.

(adaptado de OXLEY *et al.*, 2016 e BRAND *et al.*, 1998)

Atualmente a pirometalurgia e a lixiviação ácida sob pressão, HPAL, por hidrometalurgia são os processos mais utilizados comercialmente para a extração do níquel laterítico. (DALVI *et al.*, 2004)

A pirometalurgia (smelting) é a mais antiga e a mais usada para produzir ferro-níquel ou níquel matte a partir das fases saprolita e intermediária do níquel laterítico. (KYLE, 2010)

Para a extração do níquel laterítico da fase limonita (amarela e vermelha), normalmente é utilizado o processo de lixiviação ácida sob alta pressão ou *high pressure acid leaching*, HPAL da rota hidrometalúrgica. Também podem ser utilizadas a lixiviação alcalina (Processo Caron) para a fase limonita amarela e de transição. (LEMOS *et al.*, 2007; KYLE, 2010)

Porém, tanto o processo smelting quanto o Caron não são indicados para a limonita, pois apresentam baixa recuperação de níquel e cobalto e além disto, consomem muita energia com equipamentos como secagem e calcinação. (DALVI *et al.*, 2004) Apesar disto, processos hidrometalúrgicos, como o HPAL apresentam alto custo e produzem resíduos para destinação. (KYLE, 2010; McDONALD; WHITTINGTON, 2008)

Uma opção com menor custo de capital e de energia (MCDONALD; WHITTINGTON, 2008) é a lixiviação atmosférica ou atmospheric *leaching*, AL e a lixiviação em pilha ou *heap leaching*, HP. Novos processos vêm sendo pesquisados como a lixiviação com ácido clorídrico HCl e ácido nítrico HNO<sub>3</sub>, biolixiviação (KYLE, 2010; TAYLOR, 2016) e variantes do processo AL como a lixiviação ácida sob pressão aumentada ou *enhanced pressure acid leaching*, EPAL. (McDONALD; WHITTINGTON, 2008)

A Figura 3 apresenta as etapas dos processos piro e hidrometalúrgicos de extração do níquel laterítico.

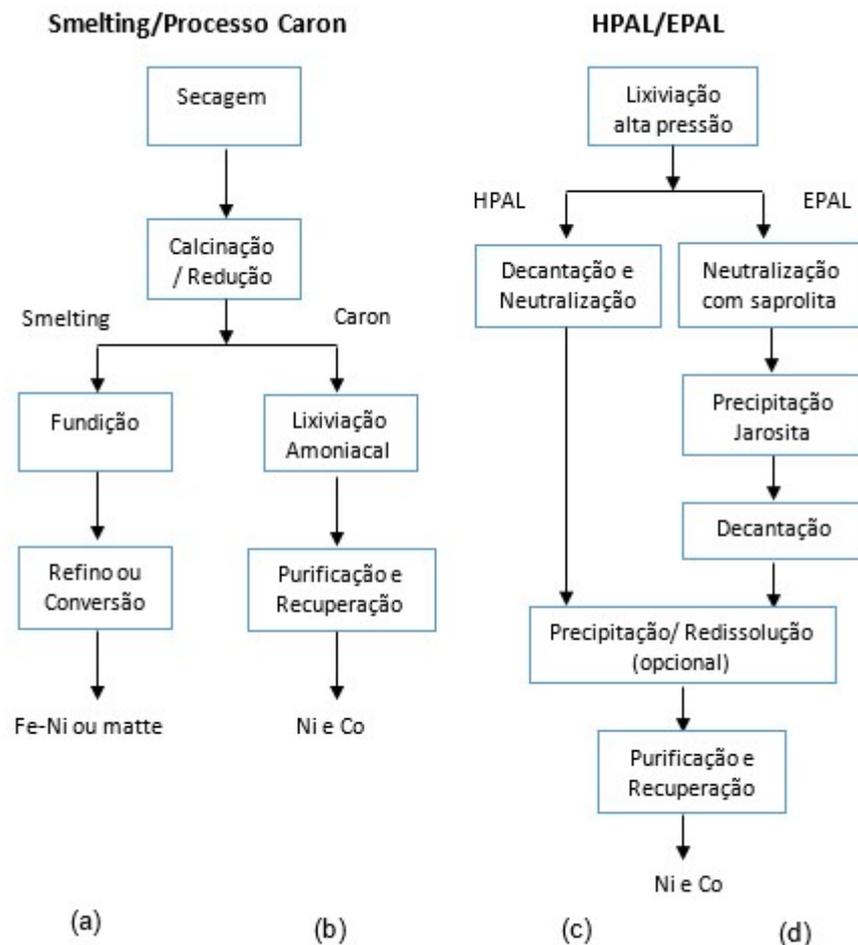


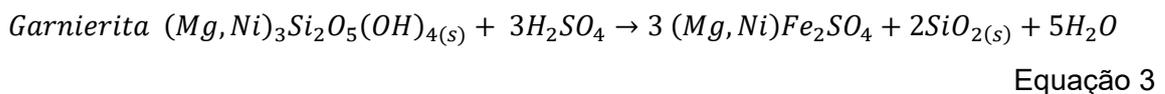
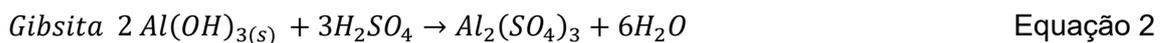
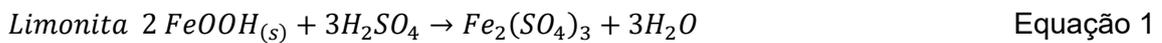
Figura 3. Diagrama típico dos processos de extração do níquel laterítico: (a) Smelting; (b) Processo Caron; (c) Lixiviação sob pressão (HPAL) e (d) Lixiviação sob pressão otimizada (EPAL). (adaptado de KYLE *et al*, 2010)

Apesar das novas tecnologias em desenvolvimento, as operações de lixiviação ácida sob pressão, que são praticadas há mais de 70 anos (DALVI *et al.*, 2004) e mais popularizada nos últimos 20 anos, como o HPAL continuam crescendo devido às melhorias no processo e investimentos em pesquisas. (TAYLOR, 2016; KYLE, 2010) Para que as novas tecnologias consolidem-se, é necessário vencer as barreiras técnicas de engenharia, gerenciamento de projetos e de ampliação. (DALVI *et al.*, 2004)

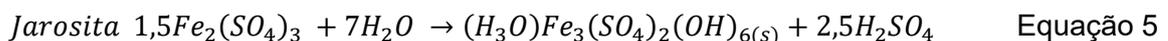
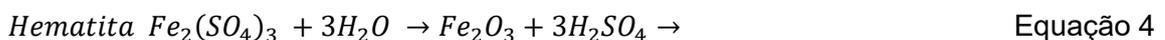
### 3.3.1 Lixiviação ácida sob pressão

O processo de lixiviação ácida HPAL pode ser aplicado para o minério limonita e não-tronita, (DALVI *et al.*, 2004) mas não é viável para a saprolita que consome muito ácido. (KYLE, 2010)

O minério após lavagem, britagem e peneiramento segue para a lixiviação ácida com ácido sulfúrico (GUPTA, 2003) para a dissolução do minério de acordo com as Equações 1, 2 e 3 em autoclaves revestidas de titânio sob pressão de 6bar, acima da pressão de vapor do licor e aquecimento com vapor de 45bar nas temperaturas de 245 a 270°C, que fazem com que haja a redução no tempo da reação (60 a 90 minutos). (CRUNDWEL *et al.*, 2010; KYLE, 2010)



O licor resultante também chamado de “licor mãe” ou *pregnant leach solution* (PLS) contém em torno de 95% do cobalto e níquel e mais de 90% de magnésio e manganês do minério lixiviado. Também contém ácido sulfúrico livre que pode ser regenerado e outros metais sulfatados. Após a lixiviação, o alumínio e o ferro são hidrolisados e precipitam na forma de alunita e hematita ou jarosita respectivamente de acordo com as Equações 4, 5, e 6. (KYLE, 2010)



O PLS lixiviado segue para a separação por decantação por contra-corrente (CCD) como mostra a Figura 3 para a separação da maioria do ferro, alumínio, sílica e cromo e neste momento, durante a etapa de neutralização o ácido livre é neutralizado com calcário. (KYLE, 2010)

O PLS resultante segue para a etapa de purificação onde 90 a 92% de níquel e cobalto podem ser recuperados. (KYLE, 2010)

A principal vantagem do HPAL é a economia no consumo de ácido e de neutralizante com a precipitação do ferro de uma forma que é facilmente separado. (KYLE, 2010;) Além desta vantagem, consome menos energia que os processos Caron e pirometalúrgicos (DALVI *et al.*, 2004) e utilizam reagentes de baixo custo. (ANDRADE *et al.*, 2000)

No entanto, apresenta custo elevado com requerimento de materiais especiais devido à corrosão na lixiviação e com manutenção; alto consumo de energia com uso de vapor; produção de licor com alto teor de impurezas que necessitam de separação; alto consumo de ácido sulfúrico, mas menor que nos outros processos como AL e custo com neutralização do ácido residual. (KYLE, 2010)

### **3.3.2 Lixiviação ácida atmosférica**

A lixiviação atmosférica AL é realizada em tanques abertos agitados ou em pilha (BÜYÜKAKINCI, 2009) podendo ser alimentados por minério limonítico ou saprolítico. A reação ocorre em torno de 100°C por até 12 horas, de acordo com processo patenteado pela BHP Billiton em 2001. (KYLE, 2010).

O licor PLS resultante segue para os processos de separação dos metais precipitados e neutralização e depois para a purificação onde são recuperados mais de 90% de níquel e mais de 80% de cobalto, valores superiores à lixiviação em pilhas, mas inferior ao HPAL. (KYLE, 2010)

O ponto crítico do processo é quando a alimentação é a limonita, onde o teor de ferro é maior (>50%) que na saprolita, afetando diretamente no consumo do ácido e deixando maior residual, ocasionando assim em consumo de mais neutralizante e com o aumento na relação Fe/Ni pode provocar perdas de níquel no processo resultando em aumento no preço da produção do níquel. (BÜYÜKAKINCI, 2009)

Este processo apresenta menor custo com equipamentos e materiais, menor consumo de energia e menos manutenção. (MCDONALD; WHITTINGTON, 2008)

Ao comparar com o processo HPAL não é vantajosa em termos de processo pois consome mais ácido (KYLE, 2010) e possui maior tempo de lixiviação (MCDONALD; WHITTINGTON, 2008)

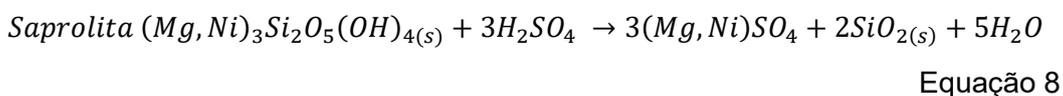
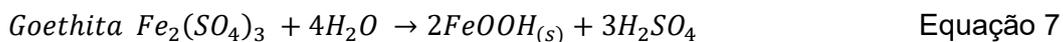
O processo AL para ser competitivo deve levar em conta a redução no residual de ácido e no teor de ferro na solução, embora variantes da AL estão sendo estudadas, como a lixiviação múltiplo estágio, (MCDONALD; WHITTINGTON, 2008) ainda a AL normal é o método mais comercial e é recomendado para uso em escalas menores. (KYLE, 2010)

### 3.3.3 Lixiviação ácida sob pressão otimizada

A lixiviação ácida sob pressão otimizada ou *enhanced pressure acid leaching*, EPAL é um processo híbrido que combina os processos HPAL com o AL e foi patenteado pela BHP Billiton em 2001. (McDONALD; WHITTINGTON, 2008)

O minério limonítico é lixiviado no processo HPAL e depois o PLS produzido é misturado com o minério da saprolita para ser novamente dissolvido na lixiviação atmosférica, como mostrado na Figura 3.

O licor PLS segue para a etapa da neutralização onde a saprolita e cal neutralizam o excesso de ácido residual presente. Durante o processo, ocorre a hidrólise do ferro que precipita na forma de goethita ou jarosita. As reações são mostradas nas Equações 7 e 8. A reação da formação da jarosita foi mostrada no processo HPAL. (KYLE, 2010)



A formação da jarosita e da goethita depende das condições de lixiviação. (McDONALD; WHITTINGTON, 2008)

Depois o PLS e todos os precipitados seguem para a etapa de separação por decantação por contra-corrente (CCD) onde os sólidos são separados do PLS e este segue para a etapa de purificação para a recuperação do níquel e cobalto.

Em condição otimizada, EPAL é mais vantajoso que o processo HPAL pois requerer menos ácido (KYLE, 2010) e o níquel é melhor lixiviado com a saprolita do que a limonita, todavia a recuperação de níquel e cobre pela lixiviação atmosférica é menor que no processo HPAL. (McDONALD; WHITTINGTON, 2008)

#### **3.3.4 Lixiviação em pilha**

É uma alternativa de lixiviação ácida atmosférica ambientalmente viável e de potencial econômico para o níquel laterítico. Não é uma tecnologia nova já vêm sendo usada há mais de 10 anos para tratar os minérios de cobre, ouro e urânio. (OXLEY *et al.*, 2016) A vantagem é que pode ter custo de operação e capital inferiores aos praticados no processo HPAL. (McDONALD; WHITTINGTON, 2008) Mas, ainda tem recuperação inferior ao HPAL, 72 a 85% de níquel. (OXLEY *et al.*, 2016)

O minério antes de ser lixiviado passa pela britagem, aglomeração, empilhamento e compactação de forma adequada. É um processo flexível que aceita todos os tipos de minério usados nos processos piro e hidrometalúrgicos. A desvantagem é o alto consumo de ácido, mas é baixo comparado aos processos AL e HPAL.

#### **3.3.5 Purificação do níquel**

Para purificação de metais, como o níquel existem diversas tecnologias disponíveis que podem ser aplicadas como: precipitação, troca iônica, extração por solvente, eletrodiálise, cristalização, adsorção por carvão ativado, membranas de filtração, biossorção e fotocatalise. (HAN, 2002; GUPTA, 2003; JACKSON, 1986; BARAKAT, 2011)

As principais tecnologias utilizadas são a precipitação, a troca iônica e a extração por solvente. (CRUNDWELL *et al.*, 2011)

A troca iônica é uma técnica usada para a concentração, purificação e separação de elementos metálicos presentes em uma solução aquosa. Neste processo, a separação é realizada por meio da adsorção dos íons metálicos da solução em uma resina específica ou seletiva para o metal. Com a adição de um eluente, o íon metálico de interesse é liberado e a resina regenerada. (GUPTA, 2003)

No processo de extração por solvente, o níquel é separado do cobalto por após a adição de extratante orgânico por meio de diferença de densidades em duas etapas. Na primeira etapa (extração), o níquel sai no refinado (fase aquosa) e na segunda etapa (*stripping*) após a adição de solução aquosa, o cobalto é extraído da fase orgânica para sair na fase aquosa. (CRUNDWELL et al., 2011)

A precipitação será explicada em maiores detalhes no item 3.7.1.

Estudos realizados por Jimenez (2019), Perez (2018), Botelho Junior (2019) e Aliprandini (2017) comprovaram em suas pesquisas a eficiência na recuperação de níquel, cobalto e cobre presentes em um licor de níquel laterítico limonítico usando a extração por solvente e a troca iônica com resinas quelantes. Jimenez (2019) e Perez (2018) ao tratarem cobre em colunas com resinas Dowex M4195 e XUS43605 respectivamente obtiveram 93% de adsorção em pH 0,5 e 1,5, T=20°C e em torno de 2 horas, com capacidade máxima de adsorção de 15 e 60mg de Cu<sup>+2</sup>/g de resina. Jimenez (2019) ao utilizar a mesma resina Dowex M4195 conseguiu adsorver 96% de níquel na segunda coluna em pH 1,5 e no licor remanescente, 97% do cobre foi adsorvido por resina em polpa.

Botelho Junior (2019) ao usar a resina TP207 conseguiu adsorver 98% de níquel e 84% de cobalto na segunda coluna em pH 2,0, em compensação obteve somente 69% de adsorção de cobre na primeira coluna com pequenas perdas de níquel e cobre. Antes dos ensaios, o ferro passou por pré-tratamento com sulfito de sódio que reduziu o Fe<sup>+3</sup> para Fe<sup>+2</sup> para evitar a precipitação do Fe<sup>+3</sup> neste pH.

Aliprandini (2017) e Botelho Junior (2019) em seus ensaios de extração com Cyanex 272 20-25% em querosene obtiveram 99% de recuperação de cobre em pH 5,0 e T=65°C, 100% de Fe<sup>+3</sup> em pH 2,0 e 100% de níquel em pH 5,0.

O magnésio também presente no licor limonítico pode ser obtido na forma de cristais por meio da cristalização como estudado por Wanderley (2018) em pH 5,7, T=230°C e por 5 horas, conseguindo recuperar 81% de magnésio.

O processo de separação do manganês do níquel será descrito no item 3.4.

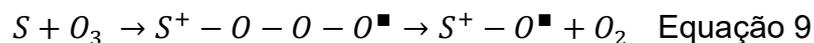
### 3.4. PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO

Realizada a purificação do níquel, ainda continuam presentes no licor sulfúrico ou lixiviado (PLS), o manganês, o ferro e o magnésio e em menor concentração o cromo, cobalto, zinco, níquel e o cobalto que necessitam de separação. Nos processos de lixiviação e purificação pode ser vista a importância da separação máxima dos componentes quando presentes no licor afetam diretamente na recuperação de manganês e obtenção de um produto de maior pureza.

O lixiviado passa pelo processo de precipitação por oxidação com ozônio para a remoção do manganês como produto principal. O processo será descrito a seguir.

#### 3.4.1 Mecanismo da reação

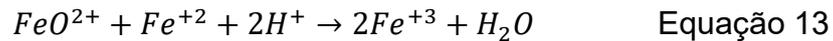
O principal mecanismo para a reação do ozônio com compostos inorgânicos é a transferência do oxigênio atômico para as espécies catiônicas S, como  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  formando o íon intermediário ozonídeo e os íons manganil  $\text{MnO}^{+2}$  e ferril  $\text{FeO}^{+2}$ , de acordo com a Equação 9 (VON GUNTEN, 2003)



A outra reação que ocorre de forma implícita é a reação redox de transferência de elétrons da espécie de menor para a maior valência. (BELTRAN, 2004) O íon manganil formado, reage rapidamente com  $\text{Mn}^{+2}$  formando o íon  $\text{Mn}^{+3}$ , que por sua vez desproporciona para os íons  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+4}$  precipitando em  $\text{MnO}_2$  de acordo com as Equações 10, 11 e 12. (JACOBSEN *et al.*, 1998)



O íon ferril de forma análoga, forma o íon  $\text{Fe}^{+3}$  de acordo com a Equação 13. (LOEGAGER *et al.*, 1998) O  $\text{Fe}^{+3}$ , por sua vez, em contato com a água em pH alcalino, forma o hidróxido de ferro III,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . (LANGLAIS *et al.*, 1991)



### 3.4.2 Oxidação direta e indireta

A oxidação em solução aquosa pode ocorrer via O<sub>3</sub> molecular chamada de reação direta ou via radical hidroxila OH• chamada de reação indireta, resultado da decomposição do O<sub>3</sub>. (LANGLAIS *et al.*, 1991; HOIGNÉ; BADER, 1978) A reação direta predomina em meio ácido pH menor que 4 e a indireta pH maior que 10 em meio alcalino. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

A oxidação via radical hidroxila é chamada de Processo Oxidativo Avançado (POA) mais recomendada para compostos recalcitrantes como pesticidas, fármacos e disruptores endócrinos. Utilizam a combinação do O<sub>3</sub> com luz UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ultrassom e catalisadores como dióxido de titânio TiO<sub>2</sub> e o reagente fenton chamados de processos fotocatalíticos. (PARSONS, 2004) Estas tecnologias são a tendência atual dos processos de ozonização. (ALMEIDA *et al.*, 2004)

### 3.4.3 A reação do ferro e do manganês

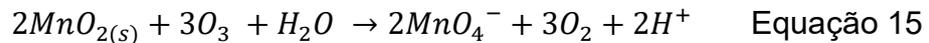
O processo de oxidação inicia-se quando o O<sub>3</sub> é produzido no gerador e segue para um reator onde é dissolvido na solução, reagindo rapidamente, 1 a 2 minutos com compostos inorgânicos, como Fe<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup>, ocorrendo a oxidação principalmente pela reação direta (VON GUNTEN, 2003) até seu consumo total, quando o O<sub>3</sub> começa a sua decomposição pela reação indireta. (BELTRÁN, 2004)

A reação de oxidação do Mn<sup>+2</sup> ocorre em duas etapas. Na primeira etapa o manganês é oxidado na razão estequiométrica de 0,88mgO<sub>3</sub>/mgMn<sup>+2</sup> (RAKNESS, 2005) formando o precipitado insolúvel, o MnO<sub>2</sub> como mostra a Equação 14: (NISHIMURA; UMETSU, 2001; LANGLAIS *et al.*, 1991)



Na segunda etapa, conforme é adicionado o O<sub>3</sub> a concentração de manganês começa a diminuir até atingir um ponto mínimo, quando ocorre a dissolução do MnO<sub>2</sub> na razão estequiométrica de 2,2mgO<sub>3</sub>/mgMn<sup>+2</sup> e aumento da concentração

de íon permanganato  $MnO_4^-$  na solução de coloração levemente roxa, como mostra a Equação 15: (NISHIMURA; UMETSU, 2001)

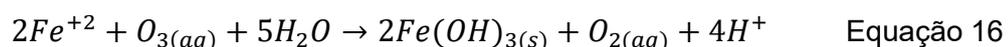


O  $MnO_2$  é sedimentado, centrifugado, recuperado na filtração e dependendo da concentração de manganês, de ferro e impurezas pode ter aplicação comercial ou ser reaproveitado como fonte secundária do manganês. (RAKNESS, 2005; SAMPAIO *et al.*, 2008)

O íon manganês (II) antes de ser despejado no corpo receptor, deve ter concentração inferior a 1,0mg/L como estabelece a resolução CONAMA 430 (2011) do contrário deve ser retratado por ser uma potencial fonte de poluição da água, além de colorir a água (LANGLAIS *et al.*, 1991) ou pode ser reaproveitado como fonte de metais.

Na presença de ferro, devido à sua oxidação ser mais rápida que o manganês, poderá haver competição pelo ozônio com o manganês. (LANGLAIS *et al.*, 1991)

A reação de oxidação do  $Fe^{+2}$  ocorre na razão estequiométrica de 0,43mg $O_3$ /mg $Fe^{+2}$  (LANGLAIS, 1991) formando em meio neutro o precipitado insolúvel,  $Fe(OH)_3$  como mostra a Equação 16: (LANGLAIS *et al.*, 1991)



#### 3.4.4 Sistema de Contato

Em escala laboratorial, normalmente são usados os reatores do tipo tubo, coluna de bolhas e de mistura com volumes de 1 a 10L. A coluna de bolhas é mais recomendada para estudos básicos como influência do pH e dosagem de  $O_3$ . (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

Os reatores operam em regime de batelada ou semi-batelada (batelada em relação ao líquido e contínuo em relação ao gás), devido à rapidez e facilidade na operação. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

O difusor mais usado é o de bolhas finas de cerâmica ou aço-inox com poros de diâmetro 10 a 40 $\mu$ m, com a desvantagem de entupimento por precipitados de

ferro e manganês. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000; LANGLAIS *et al.*, 1991) Para evitar este problema e também melhorar a dissolução do O<sub>3</sub> já vem sendo utilizado o misturador-turbina, misturador estático em linha, o venturi ou ainda membranas porosas. (METCALF *et al.*, 2016; RAKNESS, 2005)

### 3.4.5 Centrifugação

A centrifugação é um processo de separação sólido-líquido proporcionado pela ação de uma força centrífuga que quebra as ligações entre as partículas e resulta em um líquido clarificado e uma camada homogênea de sólido. A sedimentação, com velocidade superior à ação da gravidade é decorrente da diferença de densidade entre a partícula e o líquido e depois a compactação para concentração do sólido. A separação é melhor do que uma simples sedimentação estática. (ANDREOLI *et al.*, 2001)

### 3.4.6 Filtração

A filtração está diretamente relacionada à eficiência na remoção do manganês, depende principalmente do tamanho e da forma das partículas. Quanto maior o tamanho, maior é a taxa de filtração (ANDREOLI, 2001) e remoção.

O precipitado formado pode estar nas formas particulada e coloidal. A particulada de tamanho superior a 10 µm de diâmetro pode ser retirada por processos convencionais, mas a coloidal de menos que 1 µm passa facilmente pelos filtros, podendo até obstruí-lo e fica juntamente com a parte solúvel do manganês. (MORUZZI; REALI, 2012; JACKSON, 1986).

Para a retirada do manganês e ferro pode-se utilizar a filtração rápida com filtro de areia, leito misto (LANGLAIS *et al.*, 1991) ou de pedra calcárea. (MORUZZI; REALI, 2012) O filtro de areia é eficiente, entretanto com o passar do tempo, o leito fica saturado de óxidos de manganês e ferro devida à adsorção e oxidação deve ser limpo frequentemente com oxidantes como permanganato de potássio que sofrem reações redox em sua superfície. (LANGLAIS *et al.*, 1991) A filtração com leito de calcário pode remover 95% de manganês. (AZIZ; SMITH, 1996)

Reckhow e seus colaboradores (1991) também recomendam o uso da ultrafiltração com membranas de tamanhos de poro menores que 0,01 a 100 µm para assegurar a captura do manganês coloidal. (NATURALTEC, 2018)

Em sistema laboratorial pode-se usar a filtração à vácuo. (ANDREOLI, 2001)

Atualmente, no tratamento de água tem-se usado o filtro com zeólita para retirada de Fe e  $Mn^{+2}$  e a Flotação por ar Dissolvido FAD, que é uma alternativa eficiente na remoção de formas complexadas de ferro e manganês, necessitando de menores aplicações de oxidante. (MORUZZI; REALI, 2012)

### 3.4.7 Tratamento do gás

Os gases de saída do reator devem ser tratados para destruir o  $O_3$  residual, onde é tóxico em concentração acima de 0,2mg/L por 2 horas de exposição (GOTTSCHALK *et al.*, 2000). No Brasil o limite máximo de exposição é de 0,08ppm por 8 horas, regulamentado pelo Ministério do Trabalho através da norma nº. 15 – anexo 11 - Atividades e Operações Insalubres (MINISTÉRIO DO TRABALHO, 2015). Em escala de bancada pode ser tratado com solução de iodeto de potássio KI 5% (TEIXEIRA; FONSECA, 2014) ou ainda em coluna com carvão ativado e normalmente não é recuperado. Já em escala industrial, a reciclagem do ozônio é normal. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

### 3.4.8 Parâmetros do processo

Os principais parâmetros que influenciam a ozonização são: vazão do gás e líquido, volume do reator, concentração do  $O_3$  e poluente, temperatura, pressão, pH, coeficiente de transferência de massa, taxa de reação do  $O_3$  e poluente. (LANGLAIS *et al.*, 1991) Abaixo serão citados alguns deles:

- **Vazão do gás:** Segundo Rakness (2005), ao aumentar a vazão do gás, a produção de  $O_3$  aumenta, mas a concentração de  $O_3$  diminui, assim como a transferência de massa do  $O_3$  (CHEREMISINOFF, 2002) e conseqüentemente a oxidação. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

- **Concentração de  $O_3$  no gás ( $CO_{3g}$ ):** Depende da vazão do gás e da voltagem aplicada no gerador de  $O_3$ . O aumento na concentração de  $O_3$  reduz o custo de capital e operação; (CHEREMISINOFF, 2002).

- **Concentração de saturação ou de equilíbrio do  $O_3$  no líquido ( $CO_{3L}^*$ ):** Conhecida também por solubilidade do gás S expressa em moles de gás/moles de

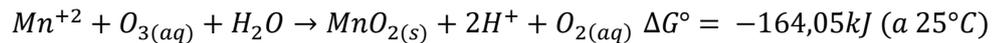
líquido em função da constante de Henry  $H$  em atm ou da constante adimensional  $H_c$  (ATKINS; JONES, 2006; GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

A constante de Henry depende do gás, do solvente e da temperatura. (ATKINS; JONES, 2006) Também pode depender do pH como foi citado no trabalho de Teixeira e Fonseca (2014), que comprovaram que quanto maior o pH menor a solubilidade do gás.

- **Concentração de  $O_3$  residual (gas):** É a concentração excedente não utilizada na ozonização, sendo mais estável em condições ácidas.
- **Temperatura:** Tem que ser menor que  $40^\circ C$  para evitar a decomposição do  $O_3$  (OZONIOBRAS, 2017) e redução da sua solubilidade; (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)
- **pH:** Em uma mistura de metais, o pH deve ser menor que 2, para evitar a precipitação do ferro (JACKSON, 1986) e menor que 10 devido à decomposição do  $O_3$ . (ARABY *et al.*, 2009) A partir do pH 10, a reação pode ocorrer pelo radical hidroxila  $OH^\bullet$ . Também deve ser baixa devido à solubilidade como dito anteriormente;
- **Transferência de massa e taxa da reação:** Ver em detalhes no item 3.6 Cinética da Ozonização.

### 3.5. TERMODINÂMICA DO MANGANÊS

A reação de oxidação do manganês é considerada um processo irreversível com energia livre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  menor que 0 e ocorre espontaneamente até o equilíbrio termodinâmico (HAVLÍK, 2008) para formar o dióxido de manganês como mostra a Equação 17. (ICLAS *et al.*, 2020)



Equação 17

As fases de equilíbrio estáveis dos componentes podem ser representadas pelo diagrama potencial- pH ou E-pH idêntico ao diagrama Pourbaix, usado em estudos de corrosão. É um diagrama de fase heterogêneo usado para sistema metálico, não metálico e processos hidrometalúrgicos em solução aquosa válido nas condições normais 25°C e 0,1MPa ou também até 100°C. (HAVLÍK, 2008). Este varia com a concentração, pressão e temperatura e não representa os efeitos cinéticos.

O diagrama do manganês de Pourbaix (1974) da Figura 4 mostra que o manganês apresenta-se na forma dissolvida como íons  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{MnO}_4^-$  e também na forma precipitada como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

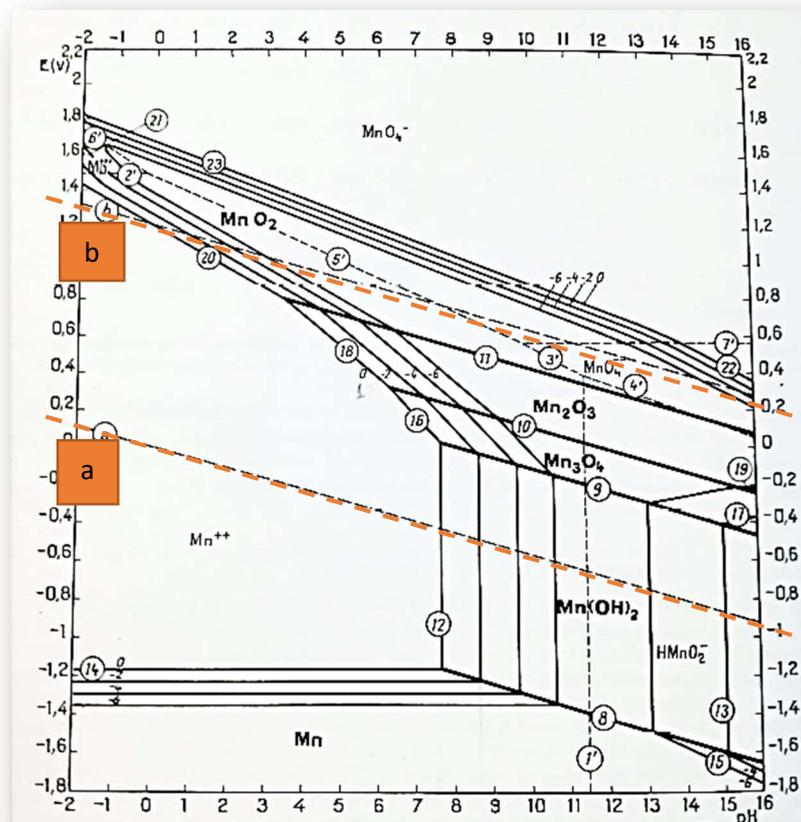


Figura 4. Diagrama E–pH de equilíbrio do sistema Manganês-água a 25°C.  
(POURBAIX, 1974)

As linhas pontilhadas “a” e “b” representam a região de estabilidade da água, acima da linha “b” ocorre a oxidação e acidificação da água com liberação de O<sub>2</sub> e abaixo da linha “a” ocorre a redução e alcalinização da água com liberação do hidrogênio. No diagrama do manganês, o manganês sólido predomina numa região fora da estabilidade da água, daí a sua instabilidade na água e ácidos e consequente facilidade de reação.

As linhas de equilíbrio do diagrama foram calculadas a partir da Equação de Nernst, Equação 18, deduzida a partir do  $\Delta G^\circ$ : (HAVLÍK, 2008)

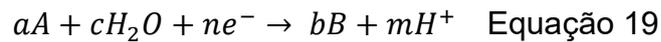
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n \cdot \log K} \quad \text{Equação 18}$$

Onde,

$E^\circ$  é o potencial padrão dos eletrodos e mede o efeito da carga dos elétrons;

$n$  é o número de moles de elétrons transferidos.

A constante de equilíbrio  $K$  pode ser obtida a partir da reação da Equação 19 em equilíbrio, onde  $A = B$  como mostra a Equação 20: (POURBAIX, 1974)



$$K = [H^+]^m \quad \text{Equação 20}$$

Onde,

$a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $m$  são os coeficientes estequiométricos.

Sabendo-se que o pH em uma reação eletroquímica também é função do  $K$ , a partir da Equação 20 pode-se obter a outra linha do diagrama, o pH, como mostra as Equações 21 e 22: (POURBAIX, 1974)

$$\log K = m \log [H^+] \quad \text{Equação 21}$$

$$pH = -\frac{1}{m} \cdot \log K \quad \text{Equação 22}$$

### 3.6. CINÉTICA DA OZONIZAÇÃO

Para o estudo cinético da ozonização do manganês pode-se considerar os modelos linear, pseudo-homogêneo e o modelo de Higbie, que serão descritos a seguir.

#### Modelo linear

O modelo linear estuda o comportamento do composto inorgânico A em uma reação homogênea com variação da concentração em função do tempo, de acordo com a Equação 23:

$$\frac{C_{AT}}{C_{A0}} = k \times T \quad \text{Equação 23}$$

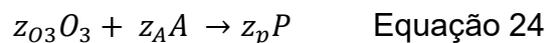
Onde,

$C_{AT}$ ,  $C_{A0}$  é a concentração no tempo T e no tempo zero.

k é a constante da reação do modelo linear.

#### Modelo pseudo-homogêneo

A reação do ozônio com compostos inorgânicos ou orgânicos A é uma reação heterogênea, considerando o transporte do ozônio da fase gasosa  $O_3 (g)$  para a líquida  $O_3 (l)$ , de acordo com as reações das Equações 24 e 25 abaixo: (BELTRÁN, 2004)



Onde,

$z_{O_3}$  e  $z_A$  são os coeficientes estequiométricos do  $O_3$  e do composto inorgânico A respectivamente.

$k_{L.a}$  é o coeficiente de transferência volumétrico do  $O_3$  na fase líquida.

As taxas de reação r são mostradas nas Equações 26 e 27: (BELTRÁN, 2004)

$$r_A = \frac{-dC_A}{dT} = z_A \cdot k \cdot C_{O_3}^n \cdot C_A^m \quad \text{Equação 26}$$

$$r_{O_3} = \frac{-dC_{O_3}}{dT} = z_{O_3} \cdot k \cdot C_{O_3}^n \cdot C_A^m \quad \text{Equação 27}$$

Onde,

k é a constante da velocidade da reação heterogênea

m e n são a ordem da reação

Normalmente a reação do ozônio com o composto inorgânico é de segunda ordem, primeira ordem para o ozônio e primeira para o composto. (VON GUNTEN, 2003)

Neste estudo será desconsiderado o modelo heterogêneo pois o equacionamento é mais complexo pois além de considerar as variáveis do modelo homogêneo como concentração dos reagentes, ordem da reação e constante de velocidade tem que considerar a transferência de massa do ozônio. (BELTRÁN, 2004)

Para reações ocorrendo em reatores batelada e regime não estacionário, onde as concentrações e temperatura são constantes ao longo do volume pode-se assumir o modelo de reação homogênea ou pseudo-homogêneo. (BELTRÁN, 2004)

No modelo pseudo-homogêneo, quando a concentração de A ou O<sub>3</sub> está em excesso em relação ao outro a ordem é chamada de pseudo-n-ésima ordem e para m=n=1 chama-se de pseudo-primeira ordem. Se o O<sub>3</sub> estiver em excesso na reação, a concentração de A diminuirá com o tempo e a do O<sub>3</sub> será mantida constante e o contrário ocorre com a concentração de A em excesso. A concentração do O<sub>3</sub> referida é a do O<sub>3</sub> dissolvido na solução. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000; BELTRÁN, 2004)

A taxa de reação será simplificada conforme a Equação 28: (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

$$r_A = \frac{-dC_A}{dT} = k' \cdot C_A^m \quad \text{Equação 28}$$

Onde,

$k'$  é a constante da velocidade da reação pseudo-homogêneo

Na prática, o  $O_3$  dissolvido na solução varia com o tempo, assim como a taxa de reação, no início da reação a concentração é praticamente nula pois é o  $O_3$  é consumido pelos compostos e a taxa de reação é alta, com o passar do tempo a concentração dos compostos diminuem sobrando mais  $O_3$ , portanto a concentração aumenta e a taxa de reação diminui. Então o valor de  $k'$  varia e depende de  $k_{O_3}$  e da concentração do  $O_3$  dissolvido ( $k' = k_{O_3} \cdot C_{O_3}$ ) que pode ser obtido graficamente através do método absoluto Equação 29, estudado por Hoigné e seus colaboradores. (BELTRÁN, 2004)

$$\ln(k') = \ln(k_{O_3}) + n \ln(C_{O_3}) \quad \text{Equação 29}$$

### Modelo de Higbie ou Teoria da Penetração

Foi proposta por Higbie em 1935 para explicar a transferência de massa na interface gás-líquido. O soluto de concentração  $C_{A0}$  é transportado por meio de bolsões de matéria através de turbulência, da fase líquida até a interface do filme de gás B em  $x = 0$  como mostra a Figura 5. A absorção do soluto pelo gás é feita instantaneamente. Na interface, o soluto entra em equilíbrio com o gás com concentração  $C_{Ae}$  e permanece por um tempo de exposição  $t$  constante quando retorna para a fase líquida com concentração média  $C_A$  e é substituído por novos bolsões de matéria. O transporte é feito por meio da difusão do soluto do bolsão para a interface pelo regime não-estacionário. (CREMASCO, 2015)

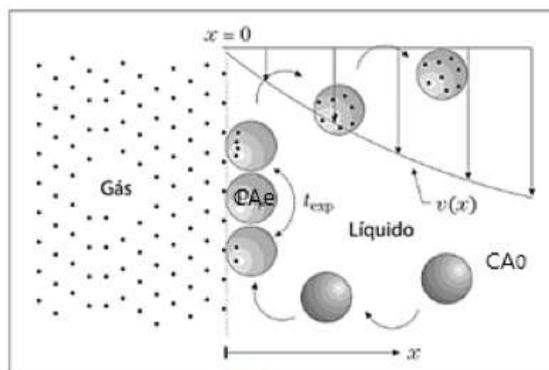


Figura 5. Transferência do soluto para a interface gás-líquido pela Teoria de Higbie (adaptado de CREMASCO, 2015)

O balanço de massa diferencial de A em regime não-estacionário para este sistema é obtido a partir da 2ª. Lei de Fick da difusão de acordo com a Equação 30:

$$\frac{Dc_A}{Dt} = D_{AB} \cdot \left( \frac{D^2 c_A}{Dx^2} \right) \quad \text{Equação 30}$$

Onde:

$D_{AB}$  é a difusividade de A em B em  $m^2/s$ .

Considerando a integração do balanço de massa e das condições de contorno inicial ( $t = 0, c_A = c_{A0}$ ) e final ( $t > 0, x = 0, c_A = c_{Ae}$  e  $x = \infty, c_A = c_{At}$ ) obtém-se o fluxo de transporte de massa  $N_A$  instantâneo na interface como mostra a Equação 31: (CREMASCO, 2015)

$$N_{A,x=0} = -D_{AB} \cdot \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0} = (c_{Ae} - c_{At}) \cdot \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t}} \quad \text{Equação 31}$$

O fluxo médio  $N_A$  calculado em função do tempo  $t$  é mostrado na Equação 32: (CREMASCO, 2015)

$$\overline{N_A} = \frac{\int_0^t N_A \cdot dt}{t} = \frac{(c_{Ae} - c_{At})}{t} \cdot \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi}} \cdot \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2 \cdot (c_{Ae} - c_{At}) \cdot \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t}} \quad \text{Equação 32}$$

Com isto, obtém-se o coeficiente médio de transferência de massa  $h_c$  em  $m/s$  na interface em função da difusividade  $D$  como mostra a Equação 33: (CREMASCO, 2015)

$$h_c = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t}} \quad \text{Equação 33}$$

Portanto, a taxa de reação pode ser calculada e linearizada como demonstrado por Vieira *et al.* (2012) em seus estudos como mostram as Equações 34 a 37:

$$\frac{-dC_A}{dT} = N_A = hc \cdot A \cdot (c_{Ae} - c_{At}) \quad \text{Equação 34}$$

$$\frac{dC_A}{dT} = k' \cdot t^{-1/2'} \cdot (c_{At} - c_{Ae}) \quad \text{Equação 35}$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_{At}} \frac{dC_A}{C_A} = k' \cdot t^{-\frac{1}{2'}} \int_0^t dt \quad \text{Equação 36}$$

$$\ln(C_{At}) = 2k't^{1/2} + \ln(C_{A0}) \quad \text{Equação 37}$$

### 3.7. TECNOLOGIAS DE RECUPERAÇÃO DO MANGANÊS

Patil *et al.* (2016), Barakat (2011) e Zhang *et al.* (2007-II, 2010) citam em seus trabalhos diversas tecnologias para a recuperação do manganês como precipitação oxidativa, adsorção, extração por solvente, troca iônica, eletrodialise redução eletroquímica, membranas e fotocatalise.

A precipitação oxidativa seguida de filtração é o processo mais utilizado para a remoção de ferro e manganês, (PATIL *et al.*, 2016) que oferece boas vantagens de custo e operação. (BARAKAT, 2011)

A troca iônica é mais recomendada para tratar soluções diluídas com traços de metais, (ZHANG e CHENG, 2007) com concentração de manganês menor que 0,5mg/L, (MORUZZI; REALI, 2012) para evitar o entupimento e também necessita de resinas específicas que dependendo do tratamento e da regeneração das resinas geram efluente. (BARAKAT, 2011; PATIL *et al.*, 2016)

A extração por solvente pode não ser atraente em termos de custo para tratar uma mistura de metais, como Ni, Co, Mn e Zn que consegue extrair o manganês somente no segundo estágio de extração. (MISHRA *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2017)

Novas tecnologias como membranas e eletrodialise apresentam boas eficiências mas ainda apresentam alto custo com energia e a limitação das membranas com problemas de incrustação e vida útil de 2 anos. (PATIL *et al.*, 2016) Al-Rashdi (2013) e Mozafari *et al.* (2019) estudaram a nano e a ultrafiltração, os resultados concluíram que a ultrafiltração combinada com ácido poliacrílico conseguiu atingir 100% de remoção, enquanto que a nanofiltração removeu até 89%. Na nanofiltração Al-Rashdi (2013) usou uma solução contendo 1000mg/L de Cd, Mn<sup>+2</sup> e Pb em pH 1,5 e Mozafari usou membrana modificada de quitosana. Sadyrbaeva (2011) ao estudar uma solução de MnSO<sub>4</sub> com eletrodialise em um novo sistema híbrido de membrana líquida conseguiu obter 88% de remoção. Outra tecnologia nova é a fotocatalise porém tem aplicação limitada e opera com longo tempo de duração. (BARAKAT, 2011)

A adsorção e a eletrocoagulação são uma boa alternativa para uso em pH alcalino. A adsorção com carvão ativado remove 97% de Mn de água subterrânea (ESFANDIAR *et al.*, 2014) ou com adsorventes baratos como a vermiculita, 65 até 100% de Mn, (INGLEZAKIS *et al.*, 2010) ou com zeólita modificada com MnO<sub>2</sub> 99%

de remoção em pH 4,0 a 8,0 e com aumento da concentração de adsorvente, que aumentou a carga negativa na superfície do adsorvente. (TAFFAREL; RUBIO, 2010)

### 3.7.1 Precipitação

A precipitação é um processo químico de separação de um soluto de uma solução saturada, onde o metal pode ser recuperado ou removido por meio da adição de um reagente. (HECK, 2010; JACKSON, 1986)

A precipitação oxidativa é um processo que combina oxidação e precipitação, onde o  $Mn^{+2}$  é separado seletivamente nos pH's entre 3 e 6 de outros metais como  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  e  $Ca^{+2}$ . A principal desvantagem é com o custo dos oxidantes, como o ozônio  $O_3$ , o ácido de Caro e o ácido peroxidissulfúrico. (ZHANG e CHENG, 2007-II, 2010; PATIL *et al.*, 2016)

Existem outros métodos de precipitação como a precipitação com hidróxido ou carbonato que é o método mais comum usado na hidrometalurgia (PATIL *et al.*, 2016) e a precipitação por sulfeto. (ZHANG e CHENG, 2007-II) Zhang *et al.* (2010) ao estudar a precipitação com hidróxido de uma solução sintética de laterita conseguiram remover 99,96% de Mn somente em pH 11,0 a 60°C, com co-precipitação do Mg que ocorre a partir de pH 8,0. No pH 5,0 a 9,0 a remoção é incompleta (TEIXEIRA *et al.*, 2010) e em pH menor pode não ocorrer de acordo com a termodinâmica do manganês vista no item 3.5. A precipitação por sulfeto não é comum, devido à dificuldade no controle da dosagem, toxicidade e corrosividade do sulfeto. O sulfeto de manganês por ser mais solúvel que os sulfetos de  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  e  $Fe^{+2}$  não precipita e não pode ser separado. (ZHANG e CHENG, 2007-II)

### 3.7.2 Oxidantes

Os oxidantes usados para precipitar o manganês podem ser: o ácido de caro ou *peroxomonosulphuric acid*  $H_2SO_5$ ,  $H_2O_2$  peróxido de hidrogênio, ozônio e mistura de  $SO_2$  com  $O_2$ . (TEIXEIRA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2010)

A combinação de  $H_2O_2$  com carbonato é eficiente e rápida somente em condição alcalina e em excesso de 100%. Sato *et al.* (2005) ao tratar a drenagem

de mina de carvão não conseguiu precipitar o Mn em meio ácido, uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua como oxidante somente em meio alcalino. (TEIXEIRA *et al.*, 2010)

O ácido de caro, uma mistura de no mínimo 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 50-70% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxida rapidamente em pH menor que 8,0, mas requer excesso de 100% e é uma reação altamente exotérmica. (TEIXEIRA *et al.*, 2010)

Como alternativa de custo, Zhang *et al.*, (2000, 2002, 2007-II, 2010) recomendam uso de um oxidante barato, uma mistura de  $\text{SO}_2$  com  $\text{O}_2$  mas para pH menor ou igual a 3 a oxidação do manganês é mais lenta e incompleta. Conseguem remover 99,5% de Mn de uma solução sintética sulfatada contendo Co, Mn, Ni, Fe, Cu e Zn somente em pH 6,0 e 7,0. A desvantagem é que ocorre a precipitação do ferro como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  antes do manganês. Para manganês em alta concentração a oxidação pode ser seguida de precipitação com hidróxido ou carbonato para atingir um baixo nível de concentração de manganês.

O uso de oxigênio dissolvido sozinho é uma reação lenta e necessita de condições alcalinas, com pH maior que 9,2. (LANGLAIS *et al.*, 1991).

Também podem ser usados os mesmos oxidantes para tratar água como cloro, hipoclorito de sódio, permanganato de potássio. (LANGLAIS *et al.*, 1991)

Allard *et al.*, (2013) e Deborde e Von Gunten (2008) observaram a reação lenta com o cloro e hipoclorito respectivamente. Deborde e Von Gunten (2008) mencionam o uso de filtro com  $\text{MnO}_2$  para melhorar a cinética da reação.

A oxidação com permanganato de potássio foi usado para tratar água por décadas e é rápida em pH maior que 5,5. (LANGLAIS *et al.*, 1991)

O ozônio, será visto em maiores detalhes no item 3.8.

### 3.8. OZÔNIO

#### 3.8.1 Origem

O O<sub>3</sub> foi descoberto em 1785 pelo químico alemão Van Mauren a partir do odor das descargas elétricas das tempestades. (BELTRÁN, 2004) Em 1840, foi dado por Schönbein o nome de Ozônio, do grego *Ozein*, que significa odor. (RAKNESS, 2005) Em 1857, Von Siemens desenvolveu o primeiro gerador industrial baseado no método da descarga elétrica por efeito Corona. (LANGLAIS *et al.*, 1991) Começou a ser usado em 1886 na França como germicida diluído no ar, para esterilizar água contaminada e em 1893 foi construída na Holanda, a primeira planta de tratamento de água potável com O<sub>3</sub>. Depois construídas plantas na Alemanha e em Nice, na França em 1906. Em 1941 foi construída nos Estados Unidos a primeira planta de ozonização para controle de odor. (CHEREMISINOFF, 2002)

Durante a 1ª Guerra Mundial, o O<sub>3</sub> foi descontinuado nos Estados Unidos devido ao aparecimento do cloro como desinfetante da água e também pela desvantagem do custo e energia elétrica superior em relação à cloração. (CHEREMISINOFF, 2002) O uso do cloro começou a declinar a partir da década de 70, onde o ozônio voltou a ser estudado em função da descoberta do trihalometano THM, um potencial cancerígeno (SILVA; MELO, 2015) presente na água durante a cloração quando em contato com a matéria orgânica. (BELTRÁN, 2004)

Para minimizar a formação do THM, o cloro está sendo usado no final do tratamento e dosado em excesso pois o sistema precisa de um residual. No tratamento primário, onde antes era aplicado o cloro estão sendo usados o ozônio combinado com a luz U.V. (LANGLAIS *et al.*, 1991; TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2012)

#### 3.8.2 Propriedades do ozônio

O O<sub>3</sub> é uma forma alotrópica do O<sub>2</sub>. É um gás incolor transparente a azul, com odor pungente característico e tóxico. (KOGELSCHATZ *et al.*, 1997; CDC, 2015) É um oxidante forte de elevado potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,07V$ ) em relação ao peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $E^\circ = 1,77V$ ) e cloro Cl<sub>2</sub> ( $E^\circ = 1,36V$ ) (BELTRÁN, 2004) como mostra a Tabela 3 adaptada do Beltrán (2004).

Moderadamente estável. (KOGELSCHATZ *et al.*, 1997) A estabilidade na fase gasosa é maior que na fase líquida e está relacionada à decomposição do O<sub>3</sub>. (METCALF *et al.*, 2003). O tempo de meia vida do O<sub>3</sub> a 20°C no ar é de 3 dias, 25 horas no ar seco a 24°C e dissolvido na água é de 20 minutos em pH 7,0. Na prática, o tempo no ar pode ser menos de 1 hora devido a circulação de ar, umidade, presença de contaminantes, temperaturas elevadas. (LENTECH, 2018; (McCLURKIN e MAIER, 2010)

Tabela 3. Potencial padrão de oxidação de alguns oxidantes.  
(adaptada do BELTRÁN, 2004)

Agente Oxidante	E° (V)	E° relativo ao O <sub>3</sub> (V)
Flúor	3,06	1,48
Radical Hidroxila	2,80	1,35
Oxigênio atômico	2,42	1,17
Ozônio	2,07	1,0
Peróxido de hidrogênio	1,77	0,85
Radical Hidroperóxido	1,70	0,82
Permanganato de potássio	1,67	0,81
Dióxido de cloro	1,50	0,72
Cloro	1,36	0,66
Oxigênio	0,40	0,19

A decomposição do O<sub>3</sub> é influenciada pelos tipos de poluentes, concentração dos inibidores e do O<sub>3</sub>, catalisador, temperaturas elevadas ou radiação UV-B e UV-C e principalmente pelo pH. (LANGLAIS *et al.*, 1991; KOGELSCHATZ *et al.*, 1997; VON GUNTEN, 2002; BELTRÁN, 2004). Quanto maior a concentração do O<sub>3</sub> e menor a temperatura menor a decomposição. (PHILOZON, 2018)

Devido à sua instabilidade não pode ser transportado e nem armazenado em tanques de gás, deve ser produzido on-site (OPPENLÄNDER, 2003)

A solubilidade na água a 20°C é de 4,17 mg/LO<sub>3</sub>gas/mg/LO<sub>3</sub>líq (LANGLAIS *et al.*, 1991) determinada pela Lei de Henry ou ainda pode ser expressa pela constante de Henry adimensional 3,97 a 20°C. (METCALF *et al.*, 2016) Apesar de ser parcialmente solúvel em água, é 20 vezes mais solúvel que o O<sub>2</sub>. (CHEREMISINOFF, 2002)

Reage com água, substâncias orgânicas e inorgânicas. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

### 3.8.3 Toxicidade do ozônio

Na atmosfera é detectado nas concentrações 0,01 a 0,05mg/L. (CHEREMISINOFF, 2002) e tóxico na concentração acima de 0,2mg/L por 2 horas de exposição. É irritante em concentração maior que 0,1mg/L e em 5mg/L é um risco à vida. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000) É explosivo quando atinge concentrações maiores que 23% em peso. (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2012). Longo tempo de exposição causa doenças pulmonares (deficiência respiratória, enfisemas, bronquites) e cardiovasculares (arteriosclerose). (MMA, 2017)

O O<sub>3</sub> dissolvido no oxigênio líquido até 30% em peso é seguro, mas maior que 72% é explosivo. (LANGLAIS *et al.*, 1991) Não apresenta risco para a vida humana e não existem dados sobre o limite. Pode causar irritação na pele e olhos. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

### 3.8.4 Produção do Ozônio

O O<sub>3</sub> pode ser produzido pelos processos de: descarga elétrica, eletroquímico, fotoquímico, radiação e térmico como pode ser visto em detalhes na Tabela 4 de Gottschalk (2000), Balakrishnan (2002) e seus colaboradores.

Na natureza, pode ser encontrado na troposfera da atmosfera resultado de descargas elétricas de um relâmpago durante as tempestades e atividades humanas como poluição do ar (ex.: reações químicas complexas entre o dióxido de nitrogênio NO<sub>x</sub> e compostos orgânicos voláteis VOC's). Os poluentes são emitidos principalmente na queima de combustíveis fósseis, volatilização de combustíveis, criação de animais e na agricultura. Também pode ser encontrado na estratosfera entre 15 e 50 km de altitude com a função de proteger a Terra da radiação dos raios UV-B e UV-C, formando a camada de O<sub>3</sub>. (BELTRÁN, 2004; RAKNESS, 2005; MMA, 2017)

Tabela 4. Métodos de geração de ozônio.  
(GOTTSCHALK *et al.*, 2000; BALAKRISHNAN *et al.*, 2002)

Método de Geração de O <sub>3</sub>	Princípio de funcionamento	Fonte	Aplicação
Elétrico	Descarga Elétrica	Ar ou O <sub>2</sub>	Laboratório e indústria
Eletroquímico	Eletrólise	Água purificada	Para água pura, laboratório e indústria
Fotoquímico ( $\lambda < 185\text{nm}$ )	Irradiação	O <sub>2</sub> , água potável ou purificada	Laboratório e indústria, Nova tecnologia
Radiação	Raios-X, raios- $\gamma$	Água purificada	Experimental, pouco uso
Térmico	Ionização por arcos de luz	Água	Experimental, pouco uso
Eletrólise do ácido perclórico	Eletrólise	ácido perclórico	-

Os dois primeiros métodos são os mais usados tanto em escala laboratorial quanto industrial (GOTTSCHALK *et al.*, 2000).

Atualmente o processo por descarga elétrica por efeito corona é o método mais eficiente. (METCALF *et al.*, 2016) Neste processo, o O<sub>3</sub> é gerado pela passagem de ar ou O<sub>2</sub> puro e elétrons numa câmara de descarga separada de um lado por um dielétrico de cerâmica ou de vidro como isolante para evitar o arco elétrico e do outro lado um eletrodo de aço-inox a uma distância de 0,3 a 3 mm, onde é aplicada no dielétrico uma elevada diferença de potencial elétrico (8,5-10 kV) na frequência de 60-6000Hz como mostra a Figura 6 adaptada do Rakness (2005) e Metcalf e seus colaboradores (2016).

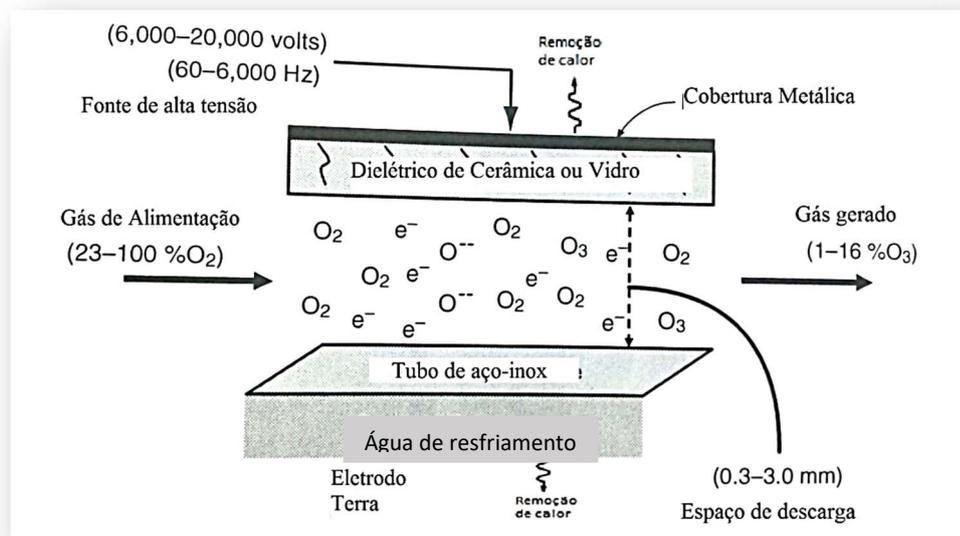
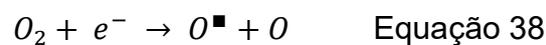


Figura 6. Ozonizador por efeito Corona.  
(adaptado do RAKNESS, 2005; METCALF *et al.*, 2016)

Os elétrons são produzidos pela corrente alternada, acelerados, dispersos no campo elétrico e atraídos para os eletrodos onde o  $O_2$  é quebrado em átomos de  $O$  e  $O^*$ , um radical extremamente reativo que reage com as moléculas de  $O_2$  para formar o  $O_3$  (METCALF *et al.*, 2016; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2012; GOTTSCHALK *et al.*, 2000; RAKNESS, 2005) como mostram as Equações 38 e 39 (RAKNESS, 2005):



A conversão do  $O_2$  em  $O_3$  é menor que 14% m/m (KUNZ *et al.*, 1999) e a energia teórica requerida é de 0,820kWh/kg $O_3$ , mas na prática este valor é de 10 a 20 vezes maior, ou seja, para cada kg de  $O_3$  produzido são necessários 8,2 a 16,4 kWh, (RAKNESS, 2005) pois somente 10% da energia de entrada é usada e o excedente é liberado por calor, luz ou som. (CHEREMISINOFF, 2002)

A ineficiência do gerador pode estar relacionada aos seguintes fatores: (LANGLAIS *et al.*, 1991)

- Tipo de gás de alimentação (ar ou O<sub>2</sub>);
- Qualidade do gás: Concentração do O<sub>2</sub>, presença de impurezas;
- Pressão, Temperatura do gás na entrada do gerador;
- Qualidade do fornecimento de energia (frequência, voltagem);
- Materiais usados na construção do gerador (dielétrico, eletrodo);
- Sistema de resfriamento.

O gerador necessita de um sistema de resfriamento eficiente pois a decomposição do O<sub>3</sub> é rápida em temperaturas elevadas, sendo 50°C a temperatura crítica. (GOTTSCHALK *et al.*, 2000) O resfriamento eficiente é feito somente do lado do eletrodo terra, para evitar o curto-circuito do sistema. (LANGLAIS *et al.*, 1991)

Com os avanços nos sistemas de geração, principalmente na indústria de papel e celulose, (KUNZ *et al.*, 1998) o O<sub>3</sub> tem se tornado uma tecnologia promissora com a diminuição na demanda da energia e consequente redução nos custos. (ALMEIDA *et al.*, 2004)

Deve-se evitar as impurezas orgânicas, maior que 1% em volume, para evitar a redução na produção do O<sub>3</sub>. (LANGLAIS *et al.*, 1991)

### **3.8.5 Comparativo do uso do O<sub>2</sub> puro com o ar**

Apesar do gerador alimentado por ar operar em frequência inferior em relação ao O<sub>2</sub> puro, é mais vantajoso o uso de O<sub>2</sub> puro pois produz 2 a 3 vezes mais O<sub>3</sub>, além disto o rendimento é maior do que com o ar. (METCALF *et al.*, 2016)

A frequência típica do gerador alimentado por ar é de 60Hz e quando alimentado por O<sub>2</sub> puro é 350 a 6000Hz. A concentração de O<sub>3</sub> utilizando O<sub>2</sub> puro é 8 a 12% em massa enquanto que com o ar 1 a 3%. Nos geradores modernos pode chegar a 12%. (METCALF *et al.*, 2016)

O rendimento com O<sub>2</sub> puro é de 6 a 14% m/m e com ar somente 1 a 4% m/m. (KUNZ *et al.*, 1999)

Outra desvantagem de se usar o ar é que o sistema necessitará de um processo de secagem e resfriamento, quando a T<sub>orvalho</sub> é maior que 40°C, a umidade acelera a decomposição do O<sub>3</sub> e também pode formar ácido nítrico HNO<sub>3</sub> que é corrosivo e óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub>, um poluente. (CHEREMISINOFF, 2002)

Em plantas de tratamento de água já se utilizam o O<sub>2</sub> líquido, chamado de LOX, que é armazenado e ao ser usado é vaporizado para a forma gasosa. (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2012).

### 3.8.6 Experiências com ozônio

Iclas *et al.* (2020) e Tian *et al.* (2017) obtiveram boas e similares eficiências de remoção de manganês ao tratar uma solução de lixiviado contendo Mn, Co, Ni e Zn com ozônio como mostra a Tabela 5. Iclas *et al.* obtiveram 100% de remoção de manganês e 8,8% de co-precipitação de Ni<sup>+3</sup> e Co<sup>+2</sup> por 2 horas em pH 5,0 a 25°C e vazão de oxidante de 1L/min com precipitação prévia por hidróxido para retirada do níquel e cobalto. Tian *et al.* (2017) obtiveram mais de 99% de remoção de manganês no primeiro estágio de ozonização e 98,9% de cobalto no total em pH 3,0-4,0 por 4 horas a 25-83°C e com solução diluída com água na razão de 1:1 para reduzir a precipitação do zinco.

Tabela 5. Algumas experiências com uso de O<sub>3</sub> para a remoção do manganês.

Tipo de efluente	pH	T(°C)	% Remoção					Referências
			Mn	Fe	Ni	Co	Al	
Lixiviado de precip. Hidróxido	5	25	100	-	8,8	8,8	-	ICLAS <i>et al.</i> , 2020
Lixiviado de slag de cobalto	3,0/4,0	25-83	99	-	-	98,9	-	TIAN <i>et al.</i> , 2017
DAM de urânio	3,0/5,0	25	99	25	-	-	-	BAROLLI <i>et al.</i> , 2015
Bateria alcalina usada	< 1,0	20	72 /82	-	-	-	-	DÍAZ <i>et al.</i> , 2015
Água Subterrânea	8,0-12,0	5-25	83/89	96	-	-	-	ARABY <i>et al.</i> , 2009
DAM de carvão	6	25	98	99	8	78	66	SATO <i>et al.</i> , 2005

Barolli *et al.* (2015) estudaram um projeto piloto para a precipitação do manganês, ferro, cério, lantânio e zinco de água superficial contaminada pela DAM de urânio como alternativa à cal hidratada. O projeto INB, em Poços de Caldas (MG) é pioneiro no Brasil com o uso do ozônio para tratar DAM. Obtiveram remoção de 99% de manganês no pH 3,0, um sólido com 70% de  $\text{MnO}_2$  e outros metais como ferro na forma de óxidos e efluente com 0,47mg/L de  $\text{Mn}^{+2}$  em conformidade com o CONAMA 430. Após a correção do pH, o efluente pode ser reusado para irrigação de lavouras e criação de peixes. (UNESC, 2015)

Entretanto, Díaz *et al.* (2015), ao ozonizar uma concentração de 6.000mg/L de  $\text{MnSO}_4$  de um efluente sintético de bateria alcalina em pH menor que 1,0 conseguiram recuperar somente 72% de manganês, aumentando para 82%, quando adicionaram esferas plásticas não porosas.

Araby *et al.* (2009) ao estudarem a remoção de 1,0mg/L de  $\text{Mn}^{+2}$  e 2,6mg/L de  $\text{Fe}^{+2}$  de água subterrânea com ozônio obtiveram em pH 5,0 e  $T = 20^\circ\text{C}$  45% de remoção de  $\text{Mn}^{+2}$  na dosagem de 3,0mg/L de  $\text{O}_3$ . Para aumentar a remoção 83% foi necessário aumentar para pH maior que 8,0. E obtiveram uma remoção ainda maior de 89% em pH 10 a 12, quando utilizaram o radical hidroxila  $\text{OH}^\bullet$ , resultante da decomposição do  $\text{O}_3$ .

Sato *et al.* (2005) investigou o manganês da drenagem de mina de carvão de uma planta da USGS e obteve 98% de remoção de  $\text{Mn}^{+2}$ , 99% de  $\text{Fe}^{+2}$  e 66% de Al. Foi obtido um precipitado granuloso fino pouco cristalizado composto de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  como constatado no MEV e no DRX.

## 4 MATERIAIS E METODOLOGIA

### 4.1 SISTEMA PROPOSTO

O Sistema proposto para o estudo da Recuperação do manganês é apresentado na Figura 7, onde a solução sintética contendo o manganês juntamente com o gás produzido no gerador de ozônio passaram pelo processo de Ozonização e depois a solução ozonizada foi encaminhada para os processos pós-ozonização de: Decantação, Centrifugação e Filtração, onde o manganês insolúvel foi separado da solução final. O gás residual, antes de ser emitido para a atmosfera foi enviado ao sistema de destruição de ozônio.

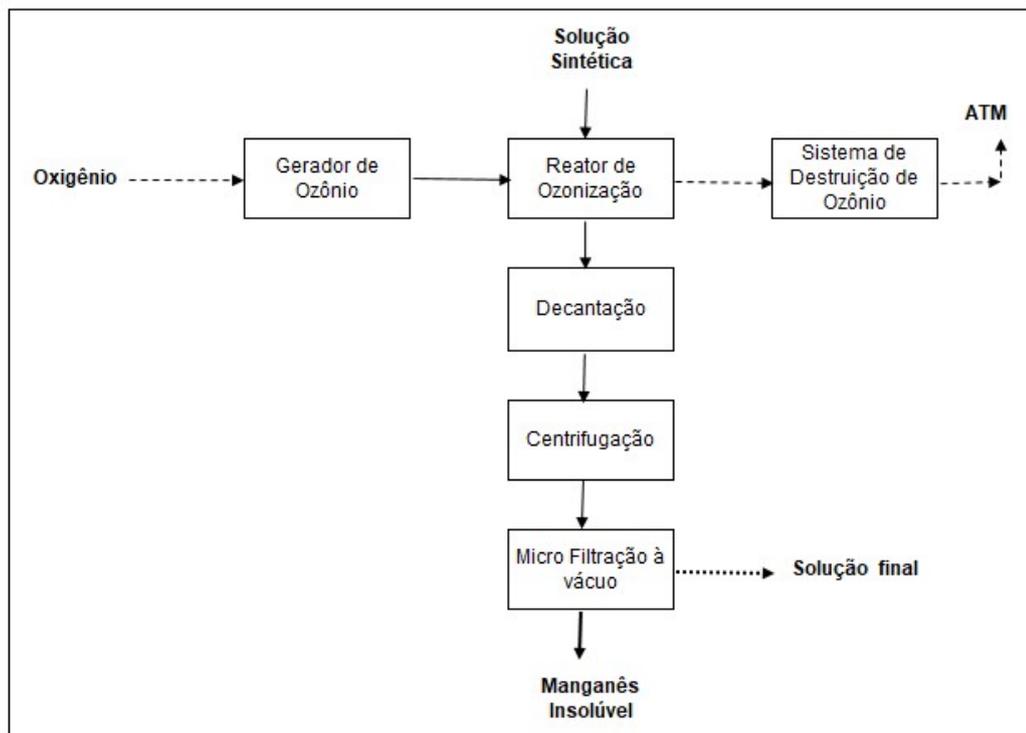


Figura 7. Fluxograma do Processo para a Recuperação do Manganês.

A Figura 8 apresenta a síntese das etapas propostas para o estudo da Recuperação do Manganês.

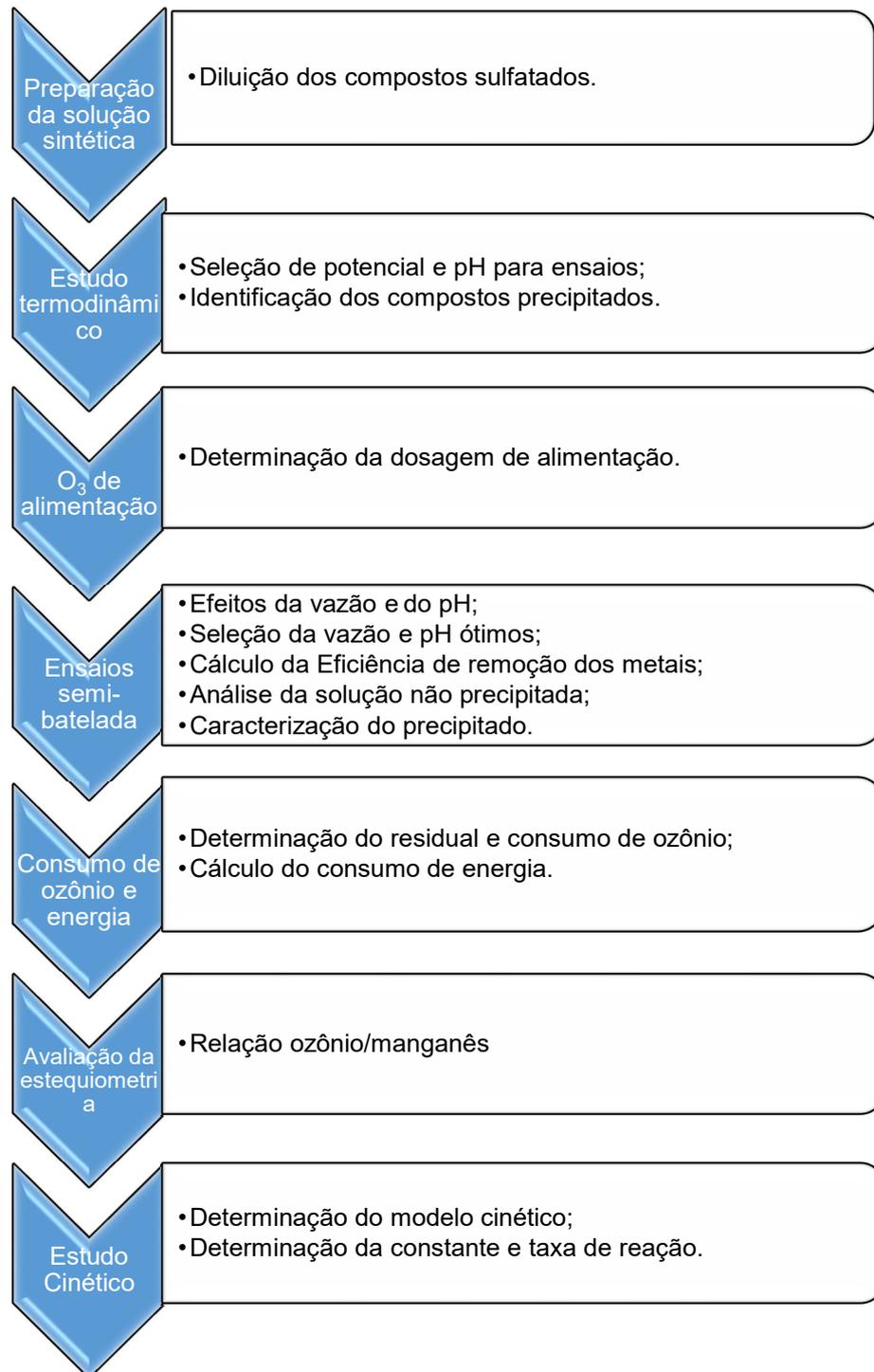


Figura 8. Etapas propostas para o estudo da Recuperação do Manganês.

## 4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA

Para os ensaios foi utilizada uma solução sintética contendo os íons  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  simulando o lixiviado de um minério de níquel laterítico limonítico vindo de processo de lixiviação com ácido sulfúrico. A Tabela 6 mostra as concentrações dos íons e os reagentes utilizados na preparação.

Tabela 6. Concentrações dos íons metálicos na solução sintética.

Íons	Concentração (mg/L)	Reagentes
$\text{Al}^{+3}$	4.400,0	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ P.A
$\text{Co}^{+2}$	68,0	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ P.A
$\text{Cr}^{+3}$	220,0	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ P.A
$\text{Fe}^{+3}$	15.350,0	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ P.A
$\text{Mg}^{+2}$	8.100,0	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ P.A
$\text{Mn}^{+2}$	328,0	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ P.A
$\text{Ni}^{+2}$	153,5	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A
$\text{Zn}^{+2}$	38,0	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99%

Todos os compostos sulfatados foram dissolvidos em água deionizada, homogeneizados, misturados e reservados. Depois realizada medição do pH e do potencial redox E.

O pH foi determinado usando o eletrodo de platina Ag/AgCl da Sensoglass acoplado ao medidor da Hanna Instruments previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0 sob agitação conforme Standard Methods pH-4500H+ da Apha (1998).

O potencial redox foi determinado usando o eletrodo de platina Ag/AgCl (saturado em KCl) da Sensoglass acoplado ao medidor da Hanna Instruments sob agitação conforme Standard Methods Oxidation-Reduction potencial – 2580 da Apha (1998).

O valor do potencial medido Emed (em mV) foi corrigido para o padrão de hidrogênio de acordo com a Equação 40: (JARDIM, 2014)

$$E = E_{med} + 240 \text{ mV} \quad \text{Equação 40}$$

### 4.3 ESTUDO TERMODINÂMICO

Através da análise do Diagrama de Pourbaix do sistema Manganês-enxofre-água a 25°C, Figura 9, simulado no software HydraMedusa (PUIGDOMENECH, 2020) foi obtida a área termodinamicamente estável do manganês insolúvel,  $\text{MnO}_2$ , no pH 1,5: 1,15-1,57V e na concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  de 0,006mol/L. Observa-se que para o manganês precipitar em pH ácido necessita elevar o potencial até o potencial limite.

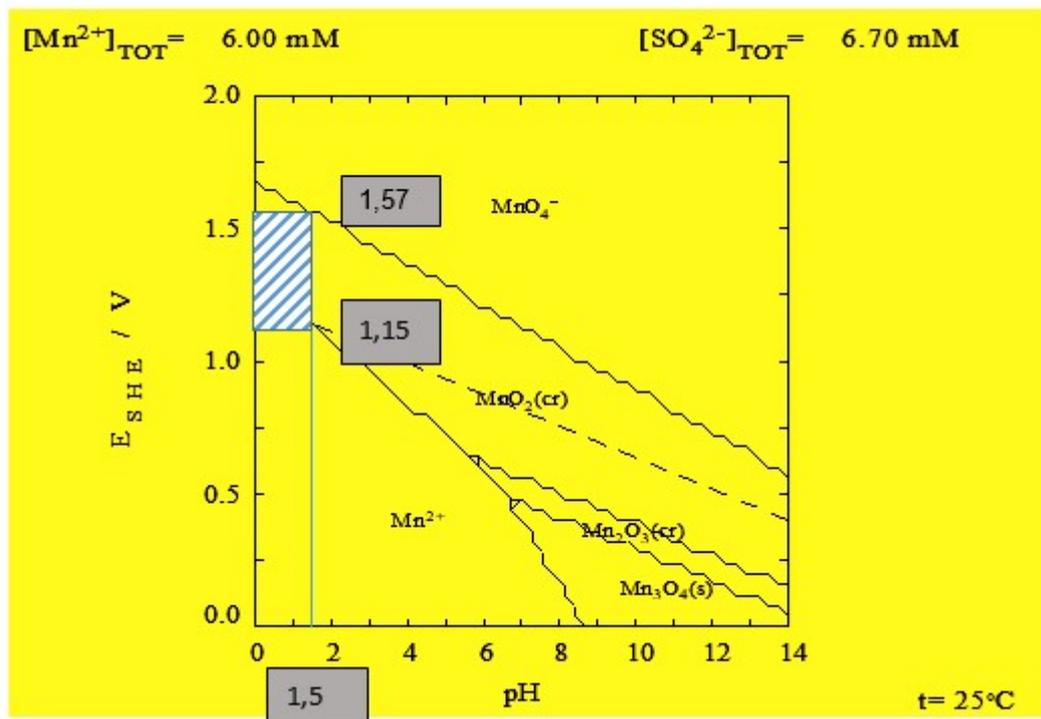


Figura 9. Região estável do  $\text{MnO}_2$  no Diagrama do sistema Manganês – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.

A Tabela 7 mostra as regiões extraídas do Hydramedusa para pH menor que 1,5 e verificado que são muito próximas.

Tabela 7. Regiões estáveis do  $\text{MnO}_2$  em função do pH e do potencial.

pH	E (V)
0,5	1,25-1,63
1,0	1,2-1,60
1,5	1,15-1,57

Foi selecionado o  $E = 1,5V$  como potencial limite para os ensaios, para evitar a formação do íon manganato.

Para entender melhor o comportamento da precipitação dos outros metais presentes após o uso de oxidante, foram estudados os Diagramas de Pourbaix dos outros metais simulados no HydraMedusa em função da concentração de cada metal, do potencial e do pH. A precipitação foi avaliada em pH menor que 1,5 e na faixa do E de 1,2 a 1,5V.

Após a oxidação ao analisar o Diagrama do ferro, Figura 10 indicou a precipitação do ferro, na forma de cristais de  $Fe_2O_3$ , a partir do pH 0,96, valor um pouco diferente do encontrado por Jackson (1986), pH 2,0, provavelmente devido à diferença na concentração do íon.

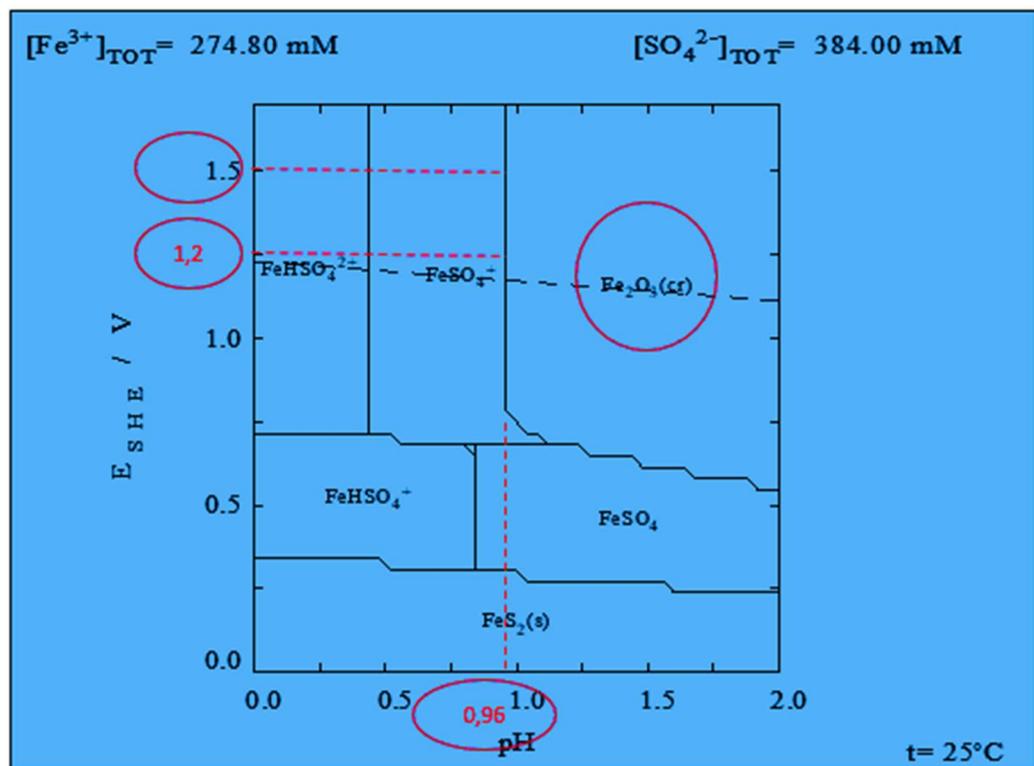


Figura 10. Diagrama do sistema Ferro – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.

Ao analisar o Diagrama do alumínio, Figura 11, a partir do pH 1,28 ocorre a precipitação na forma de  $AlOHSO_4$  e em pH menor que 1,0 não precipita.

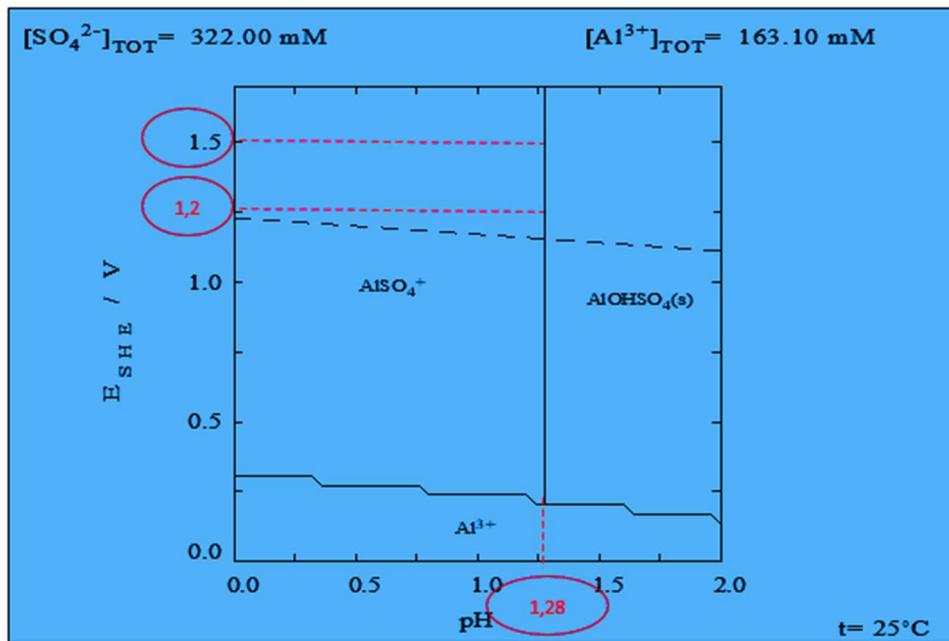


Figura 11. Diagrama do sistema Alumínio – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.

Ao analisar os Diagramas dos outros metais, Figuras 12 a 16 no potencial 1,2 a 1,5V e em pH menor que 1,5, o Co, Cr, Mg, Ni e Zn não precipitam.

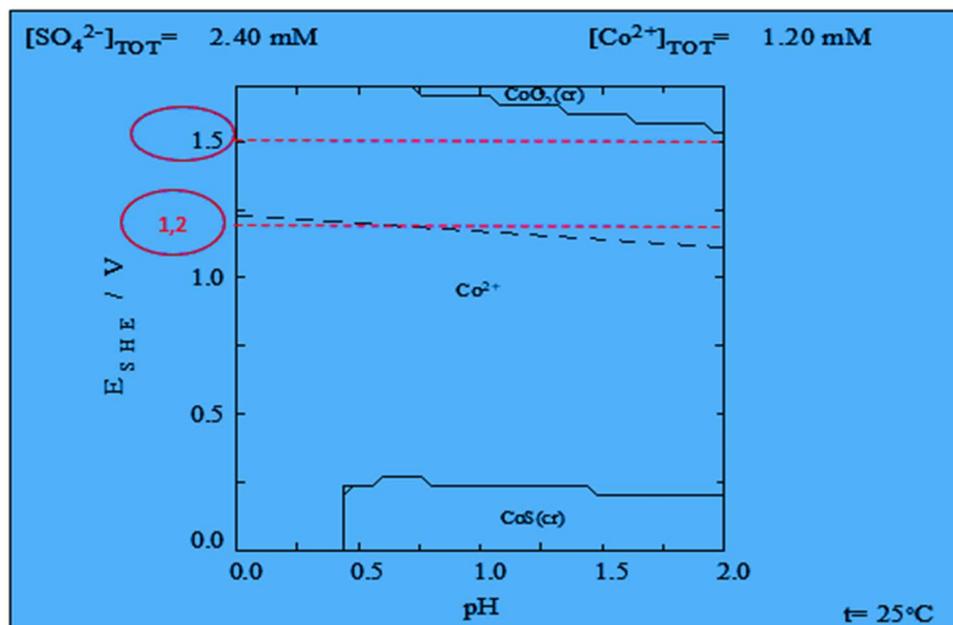


Figura 12. Diagrama do sistema Cobalto – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.

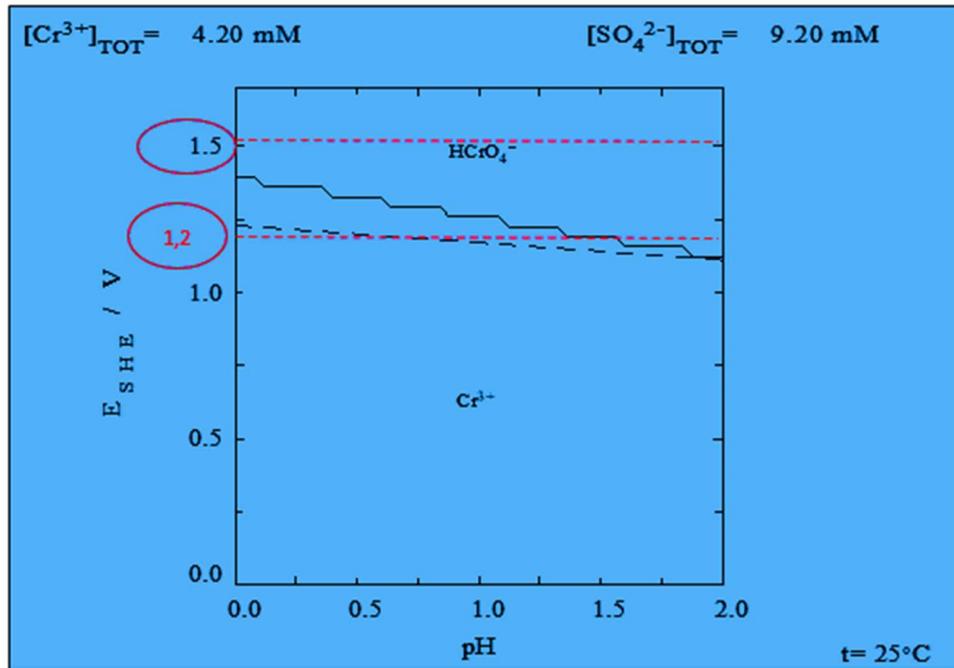


Figura 13. Diagrama do sistema Cromo – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.

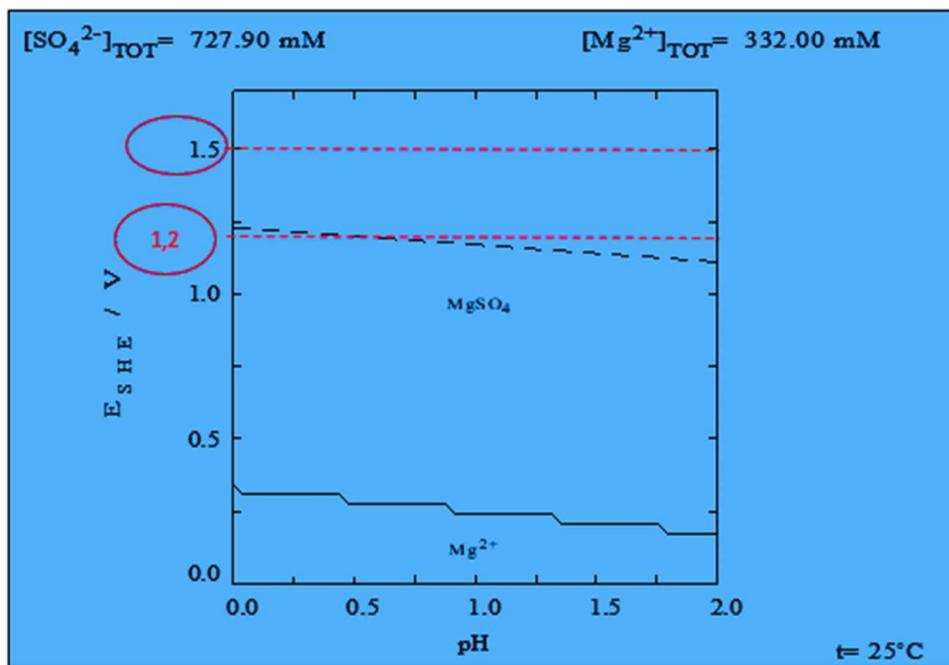


Figura 14. Diagrama do sistema Magnésio – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C

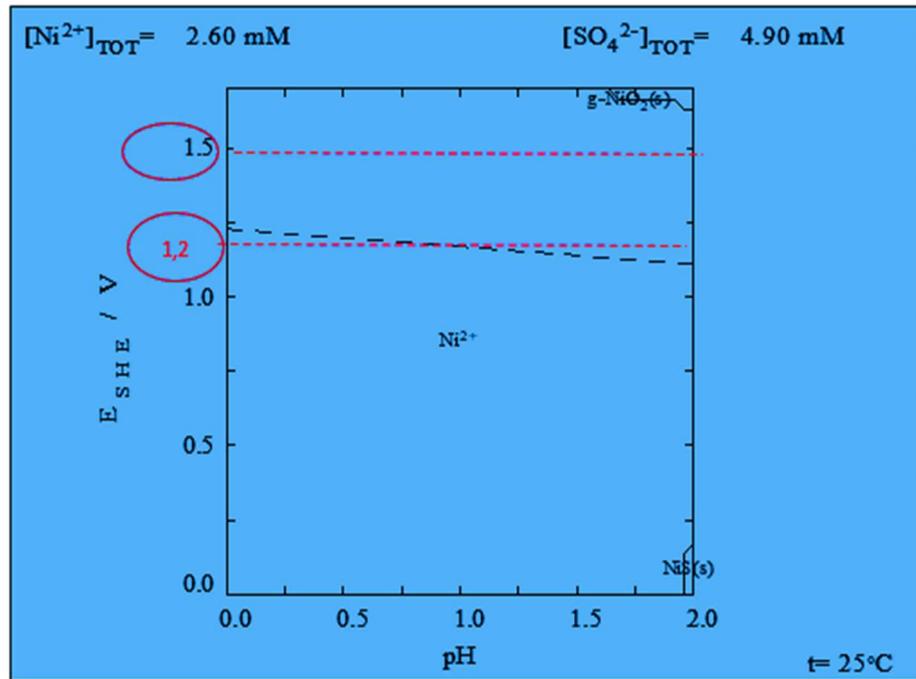


Figura 15. Diagrama do sistema Níquel – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.

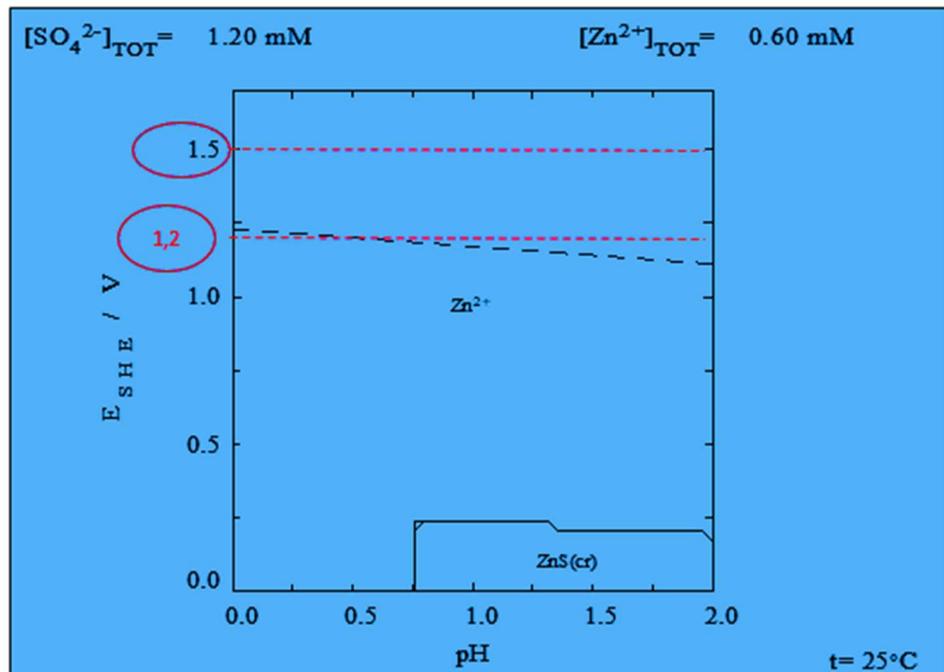


Figura 16. Diagrama do sistema Zinco – enxofre – água simulado no HydraMedusa a 25°C.

Enfim, na tentativa de reduzir a precipitação do ferro e do alumínio, foram selecionados os pH's 0,5 e 1,0 para os ensaios.

#### 4.4 OZÔNIO DE ALIMENTAÇÃO

Para a determinação do ozônio que alimenta o reator foi utilizado o método iodométrico, 2350 E Ozone Demand/Requirement – Semi-Batch Method e 4500-Cl B. Iodometric Method I da Apha (1998) um método volumétrico muito usado. A medição foi feita dentro do reator para que os ensaios fossem realizados em condições reais.

O  $O_3$  foi borbulhado no reator A e seu excedente no frasco lavador B (usado para a  $V_{O_2}$  2,5L/min) de 500mL, cada um contendo no mínimo 200mL de excesso de iodeto de potássio KI 2%*m/v* (20g/L) por 15 minutos como mostra a Figura 17.

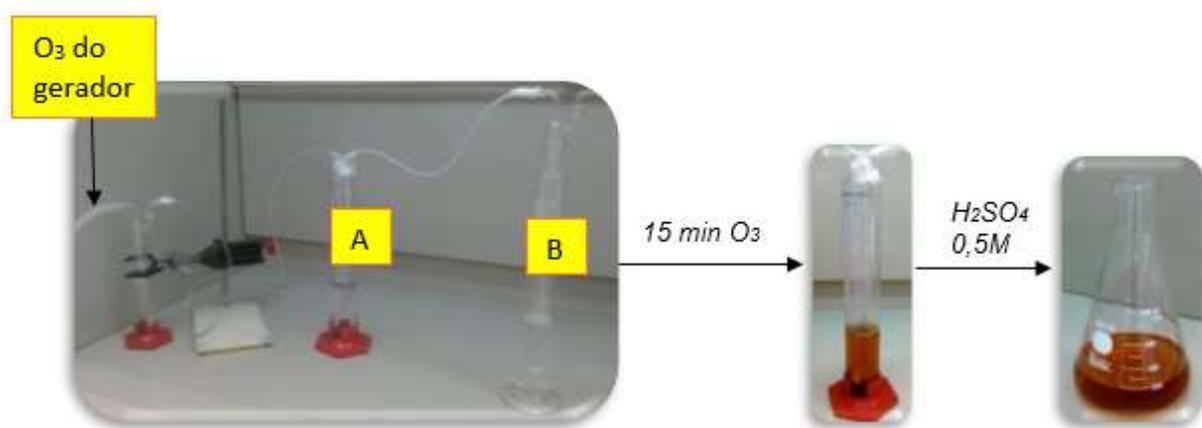


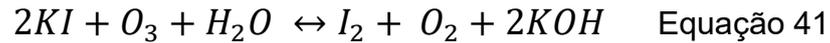
Figura 17. Ozonização do reator KI e acidificação.

Foram realizados 4 ensaios iodométricos em duplicata nas condições operacionais mostradas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições operacionais dos ensaios iodométricos do  $O_3$  de alimentação.

Ensaio	$V_{O_2}$ (L/min)	T (min)
EZ1	0,2	15
EZ2	0,5	15
EZ3	1,0	15
EZ4	2,5	15

Ao fim da ozonização formou-se uma solução amarelo acastanhada de iodo  $I_2$  de acordo com a Equação 41:



A solução foi transferida para o erlenmeyer de 500mL e acidificada com 4mL de  $H_2SO_4$  0,5M pois em meio alcalino ocorre a hidrólise do iodo e o tiosulfato é oxidado parcialmente em sulfato. (OHLWEILER, 1968)

Foi usado excesso de íons iodeto  $I^-$  para evitar a volatilização do iodo. O iodeto ao reagir com o iodo forma o íon triiodeto  $I_3^-$ , que possui pressão de vapor inferior à da solução do iodo em água pura. (VOGEL *et al.*, 1992)

Em seguida, a solução foi titulada com a solução de tiosulfato de sódio  $Na_2S_2O_3$  0,01215M em bureta volumétrica de 50mL como mostra a Figura 18.



Figura 18. Titulação das amostras de KI ozonizadas.

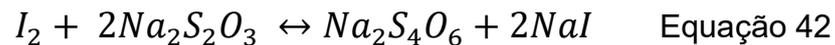
No primeiro ponto de viragem houve alteração da cor amarelo acastanhada do iodo para amarelo esverdeado. O iodo atua como indicador na titulação.

Após este ponto foi adicionado 4mL do indicador amido solúvel, mudando a cor para um azul intenso devido a formação do complexo amido-iodo-iodeto por adsorção das macromoléculas coloidais do amido. O complexo formado é insolúvel na água, por isto não se adiciona o amido no início da titulação. Foi usado o amido para facilitar a identificação no ponto final da titulação. (OHLWEILER, 1968)

A titulação continuou até atingir o segundo ponto de viragem ou ponto final com o desaparecimento da cor, sinal de que o iodeto é totalmente consumido. O

desaparecimento da cor pode ocorrer mesmo na presença do iodo. (OHLWEILER, 1968; VOGEL *et al.*, 1992).

A seguir, a Equação 42 mostra a reação de oxidação do tiosulfato de sódio com o iodo formando o tetrionato de sódio  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . (OHLWEILER, 1968; VOGEL *et al.*, 1992).



Foi utilizada solução de amido 0,05g/L (APHA, 1998) e solução de tiosulfato de sódio 25g/L. (VOGEL *et al.*, 1992).

Marcou-se o volume titulado de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Ao fim da titulação determinou-se a concentração do  $I_2$  e a partir da relação estequiométrica  $1O_3 : I_2 : 2Na_2S_2O_3$  calculou-se a dosagem de  $O_3$   $O_3(d)$  em mg/min, que é vista na Equação 43 (APHA, 1998):

$$1[O_3] = [I_2] = 2.[Na_2S_2O_3] = O_3(d) = \frac{(A+B).2.C.(MO_3/2)}{T} \quad \text{Equação 43}$$

Onde,

$[O_3]$ ,  $[I_2]$  e  $[Na_2S_2O_3]$  são a concentração do  $O_3$ , iodo e tiosulfato de sódio em mol/L respectivamente

$A$  = volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no erlenmeyer 1 em mL

$B$  = volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no erlenmeyer 2 em mL (usado somente para 2,5L/min)

$C$  = Concentração do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  em mol/L (0,01215M)

$T$  = tempo de ozonização em min (15 minutos)

$MO_3$  = massa molecular do ozônio (48g/mol)

A dosagem total de  $O_3$  ( $O_3(dt)$ ) em g e o  $O_3$  aplicado ( $O_3(ap)$ ) em mg/L foram calculadas em função do T dos ensaios e V da solução (0,25L) como pode ser visto nas Equações 44 e 45:

$$O_3(dt) = \frac{O_3(d).T}{1000} \quad \text{Equação 44}$$

$$O_3(ap) = \frac{O_3(d).T}{V} \quad \text{Equação 45}$$

Neste caso o  $O_3$  aplicado não é a concentração do  $O_3$ , apesar de usar a mesma unidade. (VAN LEEUWEN, 2015). A concentração é o valor medido por equipamentos, que pode ser na fase gasosa ou líquida (dissolvida).

#### 4.5 ENSAIOS SEMI-BATELADA

Os ensaios de ozonização ocorreram em um reator semi-batelada SB de bolhas contendo 250mL de uma solução sintética, previamente preparada, com o borbulhamento da mistura de ozônio e oxigênio, produzido em gerador alimentado com oxigênio puro. Foi produzida uma solução ozonizada que passou por um processo de pós-ozonização para separação do manganês insolúvel descrito no item 4.4.3.

A instalação para a realização da ozonização é ilustrada na Figura 19:

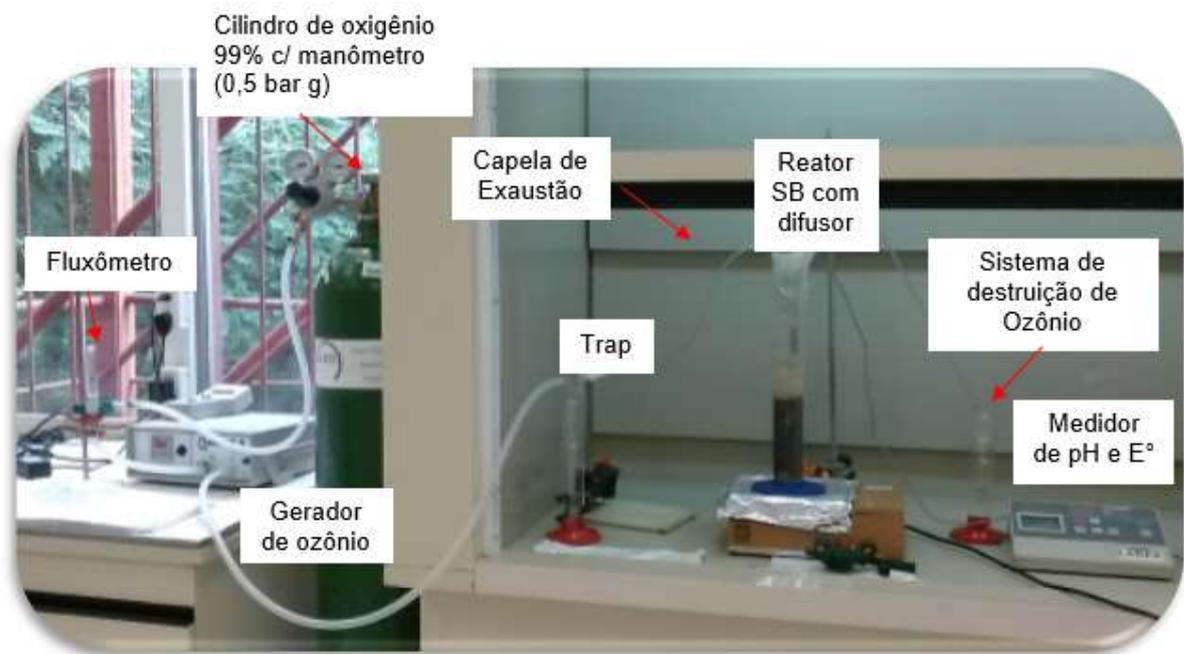


Figura 19. Instalação utilizada nos ensaios de ozonização.

Durante os ensaios foram feitas medições do potencial continuamente a cada 10 e 15 minutos e retiradas de alíquotas de 10mL para posterior análise no ICP.

O tempo final de ozonização ocorreu ao atingir  $E=1,5V$  aos 80 a 140 minutos. O limite para o potencial foi determinado no estudo termodinâmico item 4.2.

O gás residual foi lavado com KI 5% antes de ser emitido para a atmosfera.

#### 4.5.1 Descrição dos equipamentos

A instalação é composta por:

- 1 Cilindro de  $O_2$  99% do tipo medicinal ajustado na pressão de 0,5  $kgf/cm^2g$  para alimentar o gerador de  $O_3$ ;
- 1 fluxômetro para controle manual da vazão de  $O_2$  (0,1- 3,5L/min) que alimenta o gerador de  $O_3$  como mostra a Figura 20;



Figura 20. Fluxômetro para medição de vazão de  $O_2$ .

- 1 Gerador de  $O_3$  modelo de bancada GOB da Ozoniobras (Figura 21) com capacidade de 1,9 g/h de que funciona pelo princípio de descarga corona. Possui temporizador para controle do tempo com alarme, botão de controle de potência de P1 a P5 e sensor LED de cor azul para detecção da produção do  $O_3$ .



Figura 21. O gerador de ozônio de descarga corona.

- 1 frasco lavador de vidro boro-silicato de 500mL que é o Reator de ozonização semi-batelada SB. Foi escolhido um reator cilíndrico para aumentar o tempo de residência e melhorar o contato do  $O_3$  com a solução. O reator opera em regime semi-batelada sob agitação em chapa magnética;
- 1 frasco lavador de vidro boro-silicato de 100mL para evitar o refluxo da solução para dentro do gerador de  $O_3$ ;
- 1 difusor de bolhas finas de vidro poroso que produz bolhas de 4,8 mm de diâmetro;
- 1 eletrodo de platina para medição do potencial redox;
- 1 sistema de amostragem por seringa com coletor de 10mL como mostra a Figura 22.



Figura 22. Detalhe do sistema de amostragem.

- 1 sistema de destruição de  $O_3$  residual composto de um frasco lavador de vidro boro-silicato de 100mL contendo uma solução de 5% (m/v) ou 50g/L de KI, a qual reagirá com  $O_3$  formando o iodo;
- Conexões de mangueiras de silicone.

Toda a instalação foi disposta na capela de exaustão para evitar possível vazamento de vapores de  $O_3$  que pode ser tóxico.

#### 4.5.2 Calibração e Estabilização do gerador

O gerador foi calibrado para operar na vazão de  $O_2$   $V_{O_2}$  ótima e o potenciômetro ajustado na potência máxima P5. A  $V_{O_2}$  ótima foi selecionada durante os ensaios semi-batelada.

O teste de estabilização do gerador foi realizado pelo método iodométrico o mesmo usado para a determinação do  $O_3$  de alimentação, item 4.4.3. O  $O_3$  foi borbulhado no reator KI 2% m/v nos tempos 2, 5, 10, 15 e 25 minutos e determinada a dosagem do  $O_3$  que alimenta o reator. Foi usada a  $V_{O_2}$  1,0L/min para o estudo. Construída a curva da dosagem do  $O_3$  em função do tempo de ozonização.

#### 4.5.3 Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma

Para a determinação quantitativa dos elementos metálicos contidos na solução não precipitada foi utilizado o ICP-OES, *Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry* da marca Agilent Technologies série 70 mostrado na Figura 23.



Figura 23. Espectrômetro de emissão óptica – ICP-OES.

Antes da medição no ICP, as amostras precisaram serem diluídas 10, 50 e 1000 vezes no volume de 10mL em solução de ácido nítrico  $HNO_3$  a 3% e depois microfiltradas por seringa a 0,2 $\mu$ m. A diluição foi realizada em equipamento automatizado de diluição da marca Hamilton modelo série 600 como mostra a Figura 24. Esta diluição foi necessária para que todos os elementos se enquadrassem à curva de calibração do equipamento.

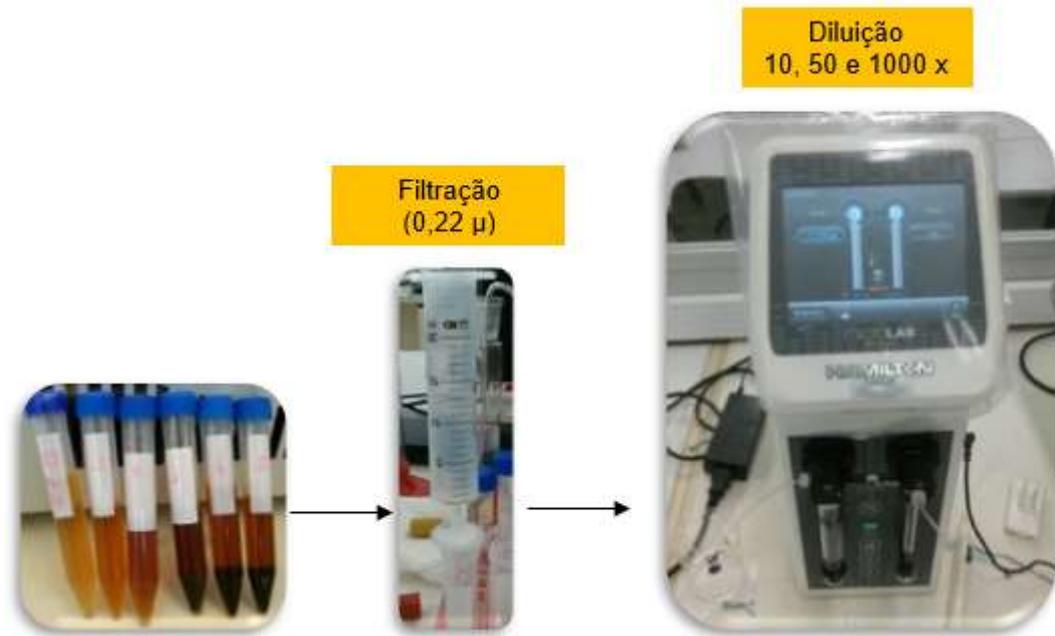


Figura 24. Filtração e diluição das amostras.

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 9. 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 9. Comprimento de onda de absorção dos elementos metálicos analisados.

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

Os resultados serviram de parâmetro para avaliação da remoção do manganês e dos outros metais presentes e também para a determinação da concentração da solução não precipitada.

#### 4.5.4 Pós-Ozonização

Para a separação dos insolúveis como o manganês da parte líquida foram utilizados três processos físico-químicos como decantação, centrifugação e filtração de acordo com as etapas mostradas na Figura 25 após a ozonização.

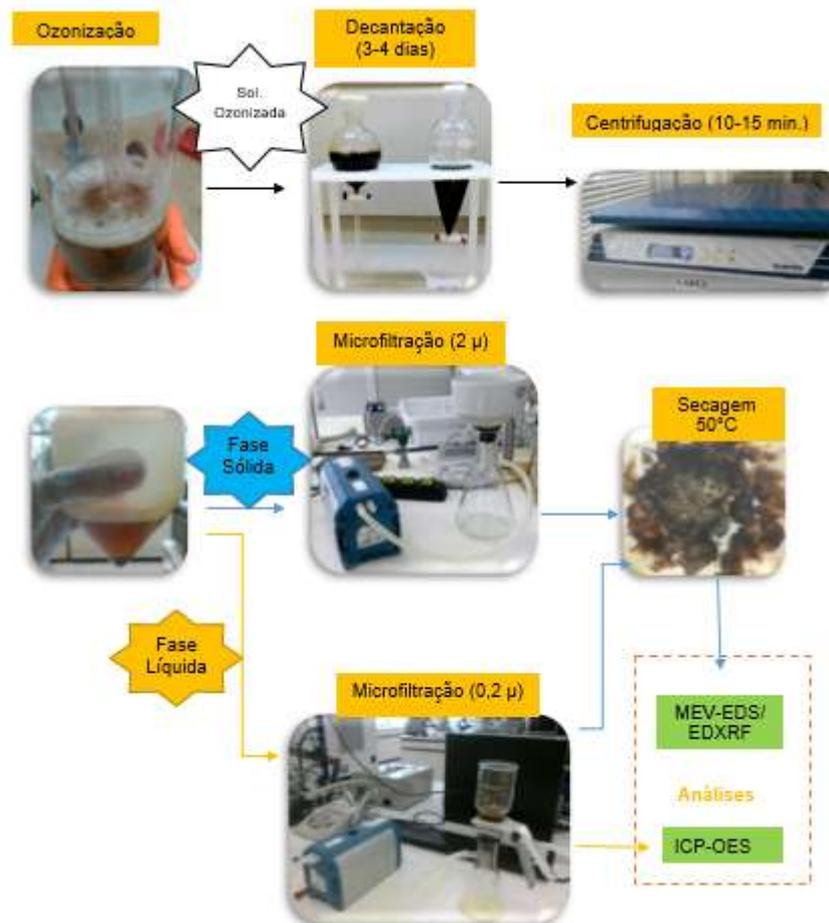


Figura 25. Etapas pós-ozonização.

Na primeira etapa, a solução ozonizada passou pela decantação em balões de decantação durante 3 a 4 dias. Este tempo foi necessário para a sedimentação do precipitado e término da reação. Na segunda etapa, a solução decantada foi despejada igualmente em balões de polipropileno e passou pela centrífuga (Novatécnica Milleteo modelo NT820) durante 10 a 15 minutos na rotação de 3500rpm.

E por fim, na última etapa o líquido sobrenadante (fase líquida) foi separado do centrifugado com pipeta volumétrica de 25mL e sua alíquota filtrada em

membrana de granulometria  $0,2\mu$  (micra) no sistema de microfiltração com bomba à vácuo da Goldsun e depois levada para caracterização no ICP. O centrifugado foi filtrado em funil de Buchner com papel filtro de  $2\mu\text{m}$  e o líquido restante refiltrado em sistema de microfiltração para descarte. Em seguida, o precipitado foi lavado várias vezes com água deionizada para retirada do sulfato. E depois, disposto em papel filtro foi seco em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$  por 24 hs. Para se adequar as análises no MEV-EDS e EDXRF, foi realizada a sua maceração em almofariz de ágata ou cadinho de porcelana até atingir a forma de pó fino com textura de talco ( $50\mu\text{m}$ ).

#### 4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado

Para a caracterização do precipitado foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com espectrometria por energia dispersiva de raios-X MEV/EDS, modelo de bancada Phenom Pro X, com aceleração de 10 a 15KV, aumento de 3.000 vezes e resolução inferior a 8 nm como mostra a Figura 26.



Figura 26. Microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado.  
(PHENOMWORLD,2018)

A superfície do pó foi irradiada por um feixe de elétrons, sendo que, os elétrons secundários forneceram uma imagem tridimensional de estruturas microscópicas e os elétrons retroespalhados, a identificação e a composição química da amostra.

A composição quantitativa foi avaliada no EDXRF.

#### 4.5.6 Espectrometria de Fluorescência de raios-X

Para a caracterização do precipitado foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva EDXRF como mostra a Figura 27 da Malvern Panalytical (Epsilon3–XL).



Figura 27. Espectrômetro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva EDXRF.  
(MALVERN, 2018)

O software utilizado é o Omnic que permite a análise semi-quantitativa de uma variedade de materiais, vai do elemento flúor ao urânio e mede concentração na faixa de 0ppm até 100%.

#### 4.5.7 Condições dos ensaios

Foram realizados 10 ensaios de ozonização com 250mL da solução sintética na temperatura  $t = 21^{\circ}\text{C}$  nas condições operacionais mostradas na Tabela 10.

Os ensaios foram denominados por siglas de letras e números para facilitar o entendimento, onde cada letra representa um estudo e a sigla inicial é a E de ensaio. Foram utilizadas as seguintes siglas: V = estudo de vazão, X = estudo de pH, C = estudo cinético, Y = estudo de determinação do ozônio residual. Para representar a sequência dos ensaios foi utilizado números, assim como a sequência de cada estudo. Portanto no caso de três estudos e 2 ensaios deste tipo, tem 3 letras seguidos da sequência de números 1 e 2.

Todos os ensaios são únicos, exceto os ensaios EY do estudo do O<sub>3</sub> residual que são a duplicata dos ensaios EX do estudo de pH, os dados de EX são válidos para o EY, complementam-se.

Tabela 10. Condições operacionais dos ensaios semi-batelada.

Ensaio	V <sub>O2</sub> (L/min)	pH	O <sub>3</sub> (d) (mg/min)	T (min)	Estudo
E1VC1	0,2	1,5	5,93 ± 0,734	90	Vazão, cinético
E2VXC1	0,5	1,5	6,07 ± 0,045	90	Vazão, pH, cinético
E3VC2	1,0	1,5	5,40 ± 0,277	80	Vazão, cinético,
E4VC3	2,5	1,5	6,52 ± 0,124	50	Vazão, cinético
E5XC1	0,5	0,5	6,07 ± 0,045	90	pH, cinético
E6XC2	0,5	1,0	6,07 ± 0,045	90	pH, cinético
E7Y1	0,5	0,5	6,07 ± 0,045	90	O <sub>3</sub> residual
E8Y2	0,5	1,0	6,07 ± 0,045	90	O <sub>3</sub> residual
E9Y3	0,5	1,5	6,07 ± 0,045	90	O <sub>3</sub> residual
E10Y4	1,0	1,5	5,40 ± 0,277	90	O <sub>3</sub> residual

#### 4.5.8 Eficiência de remoção

A eficiência de remoção foi avaliada em função do tempo de ozonização, do potencial de oxidação e da dosagem de ozônio. De posse dos resultados do ICP, foram determinadas a remoção do manganês e dos outros metais R em % como mostra a Equação 46:

$$\%R = \frac{C_0 - C_T}{C_{Mni}} \times 100 \quad \text{Equação 46}$$

Onde,

C<sub>0</sub> e C<sub>T</sub> são a concentração no T=0 e no tempo T em mg/L, respectivamente.

#### **4.5.9 Consumo de manganês**

O consumo foi avaliado a partir dos resultados do ICP e da curva da concentração do manganês C em função do T. Foi determinada a massa do manganês reagido  $Mn_r$  ( $mMn_r$ ) em mg que é a diferença entre as concentrações inicial e final do manganês, corrigida para o volume de 0,25L.

## 4.6 CONSUMO DE OZÔNIO E DE ENERGIA

O consumo de ozônio é um parâmetro que serviu para avaliar a estequiometria da reação. Para determinar o consumo foi levado em conta o residual que será descrito a seguir.

O consumo de energia está associado ao ozônio gasto na sua produção.

### 4.6.1 Ozônio residual

O  $O_3$  residual  $O_3(r)$  é aquele  $O_3$  gasoso não usado na reação e eliminado no sistema de destruição do ozônio. O  $O_3(r)$  foi determinado pelo método iodométrico da Apha (1998).

A medição foi feita a partir do gás que sai pelo vent do reator semi-batelada e segue para o reator C, um frasco lavador de 500mL contendo KI 2% acoplado ao reator SB dos ensaios de variação de pH como mostra a Figura 28. Os ensaios iodométricos iniciaram ao término da ozonização, repetindo-se o mesmo procedimento do  $O_3$  de alimentação. O término é referente à remoção máxima do manganês.

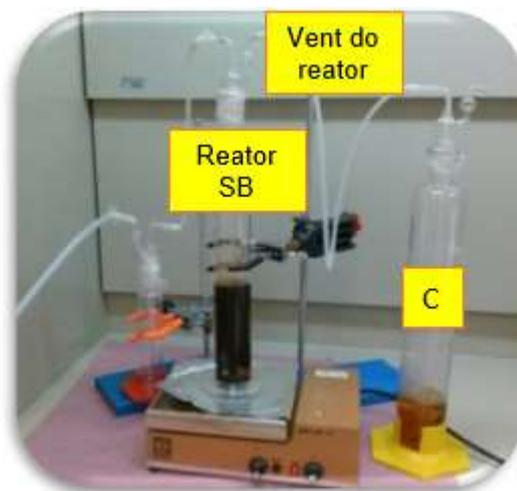


Figura 28. Instalação para determinação do  $O_3$  residual na saída do reator SB.

Foram realizados 4 ensaios iodométricos nas condições operacionais mostradas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições operacionais dos ensaios iodométricos do O<sub>3</sub> residual.

Ensaios semi-batelada	Ensaios iodométricos	V <sub>O<sub>2</sub></sub> (L/min)	pH	T(min)
E9Y3	EZ5	0,5	1,5	90
E10Y4	EZ6	1,0	1,5	80
E7Y1	EZ7	0,5	0,5	90
E8Y2	EZ8	0,5	1,0	90

O O<sub>3</sub>(r) em mg/min foi determinado através da Equação 47 (APHA,1998).

$$O_3(r) = \frac{C \cdot 2.01215.24}{T} \quad \text{Equação 47}$$

Onde,

C = volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no erlenmeyer em mL

#### 4.6.2 Ozônio consumido

O O<sub>3</sub> consumido O<sub>3</sub>(c) é a diferença entre o ozônio alimentado e o residual como mostram as Equações 48 e 49 (APHA,1998) em mg/min e mg/L respectivamente:

$$O_3(c) = O_3(d) - O_3(r) \quad \text{Equação 48}$$

$$O_3(c) = \frac{O_3(c).T}{1000} \quad \text{Equação 49}$$

Foram avaliadas a % do consumo de O<sub>3</sub> em relação à alimentação para os ensaios de vazão e pH.

#### 4.6.3 Consumo de energia

Para o cálculo do consumo de energia com o ozônio foi considerada 16,4 kWh/kgO<sub>3</sub> como a energia requerida para produzir um 1kg de ozônio de oxigênio puro. (RAKNESS, 2005) O ozônio usado no cálculo é aquele produzido que alimenta o reator.

#### 4.7 AVALIAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA

A estequiometria da reação foi avaliada em função da relação entre as massas de ozônio e manganês  $O_3/Mn$  ( $1/z$ ), um parâmetro que auxilia no estudo cinético, está diretamente ligado à taxa de reação  $r$  (ou de ozônio ou consumo do manganês) e ao coeficiente estequiométrico  $z$ . A Equação 50 mostra a taxa de reação de absorção do ozônio, (BELTRÁN,2004) e o inverso ocorre para a taxa de reação do manganês:

$$r_{O_3} = \frac{zO_3}{z_{Mn}} r_{Mn} = \frac{1}{z} r_{Mn} \quad \text{Equação 50}$$

Para o cálculo de  $1/z$  pode-se usar para o  $O_3$  a massa de ozônio consumido  $O_3(c)$  em mg ( $O_{30}-O_3$ ) e para o manganês, o manganês reagido  $Mn_r$  em mg ( $mMn_0-mMn$ ), de acordo com a Equação 51. Tendo por base, o valor estequiométrico de 0,88.

$$\frac{1}{z} = \frac{O_{30}-O_3}{mMn_0-mMn} \quad \text{Equação 51}$$

#### 4.8 ESTUDO CINÉTICO

Foram estudados três modelos cinéticos a partir dos resultados da precipitação de manganês pelo ICP, variando a vazão de oxigênio (0,2 a 2,5L/min) e ozônio (5,4 a 6,5mg/min) e também variando o pH (0,5 a 1,5) durante 90 minutos. O modelo Linear apresentado na Equação 52 foi estudado, assim como o modelo de Higbie (Equação 33), conforme ilustrado por Vieira *et al.* (2012), que considera que a reação é controlada pela espessura da camada limite. Nas duas equações,  $C_T$  e  $C_0$  são a concentração de manganês no tempo  $T$  e no início da reação, respectivamente. Na Equação 32,  $k$  é a constante da velocidade do modelo Linear e na Equação 53  $k'$  é a constante da velocidade do modelo Higbie. (Vieira *et al.*, 2012)

$$\frac{C_T}{C_0} = k \times T \quad \text{Equação 52}$$

$$\ln(C_T) = 2k'T^{1/2} + \ln(C_0) \quad \text{Equação 53}$$

Além disso, o modelo pseudo-homogêneo foi estudado por Díaz *et al.* (2015) que indicaram que o modelo é baseado na transferência de massa de ozônio, com uso de excesso de ozônio em relação ao manganês, ozônio dissolvido constante e resistência da fase gasosa para a líquida desprezadas. A Equação 54 apresentou a forma linear do modelo pseudo-homogêneo, onde  $k''$  é a constante de velocidade pseudo-homogêneo (ou coeficiente de transferência de massa) (DÍAZ *et al.*, 2015). Para todos os três modelos,  $C$  foi considerado como mg/L e o  $T$  como minutos.

$$\ln \frac{C_T}{C_0} = -k'' \times T \quad \text{Equação 54}$$

A partir do ajuste das curvas, foi escolhido o melhor modelo cinético.

Com o  $k$  determinado do melhor modelo, obteve-se a equação da velocidade de precipitação do manganês ou taxa de reação do manganês  $r_{Mn}$  para o melhor modelo como mostra a Equação 55:

$$r_{Mn} = \frac{-d}{dT} = k' \cdot C \quad \text{Equação 55}$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SOLUÇÃO SINTÉTICA

Tabela 12. Potencial da solução sintética em função do pH.

<b>pH</b>	<b>E (V)</b>
0,5	0,905
1,0	1,011
1,5 (livre)	0,896

A Tabela 12 apresentou os valores medidos de pH e potencial da solução sintética, onde o pH 1,5 é o original da solução.

## 5.2. ENSAIOS SEMI-BATELADA

### 5.2.1 Calibração e Estabilização do gerador

A Figura 29 mostra que a alimentação do O<sub>3</sub> líquido para o reator em g/h observada durante 25 minutos é constante. Por isto, foi considerado que o gerador produz O<sub>3</sub> imediatamente e continuamente não necessitando de estabilização. O O<sub>3</sub> deve ser alimentado continuamente pois possui tempo de meia vida de 7 minutos. (Barolli *et al.*, 2015)

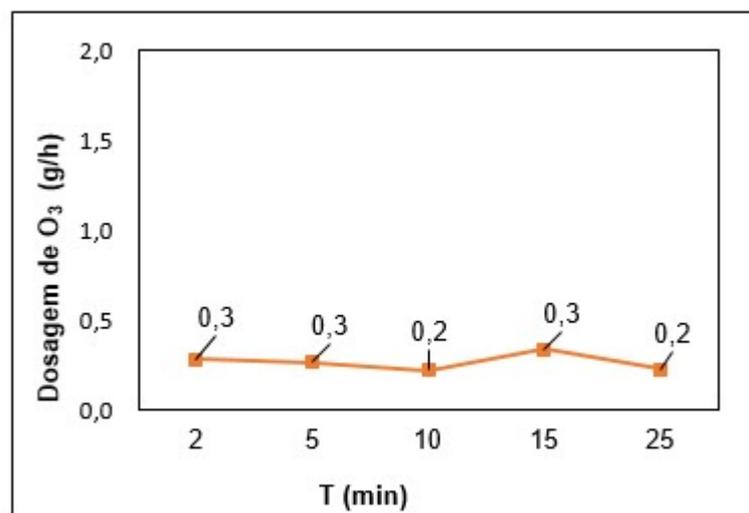


Figura 29. Dosagem de O<sub>3</sub> alimentada no reator KI a partir de 1,0L/min de O<sub>2</sub>.

### 5.2.2 Efeito da Vazão

Nos ensaios de variação de vazão (E1VC1, E2VXC1, E3VC2 e E4VC3) e pH 1,5 como mostra a Figura 30, nota-se que a remoção de manganês aumenta em função do tempo e não é proporcional ao aumento do potencial. Lembrando que o potencial depende somente da concentração e do pH. Observou-se que aos 15 minutos a remoção de manganês foi de 8 a 33% e aos 50 minutos a remoção aumentou ainda mais para 79,0; 81,2; 61,3 e 91,5% nas respectivas vazões de 0,2; 0,5; 1,0 e 2,5L/minO<sub>2</sub> e a partir de 1,3V e 270 a 326mg de O<sub>3</sub>. A remoção máxima ocorreu a partir de 1,49V, quando o potencial estabiliza, com 95,9 (0,2); 96,9 (0,5); 84,8 (1,0) e 91,5 (2,5) % nas dosagens de 326 a 547mg de O<sub>3</sub> e nos tempos 90, 90, 80 e 50 minutos respectivamente. A vazão 0,2 atinge a remoção máxima de 97% somente aos 110 minutos na dosagem 653mg de O<sub>3</sub>.

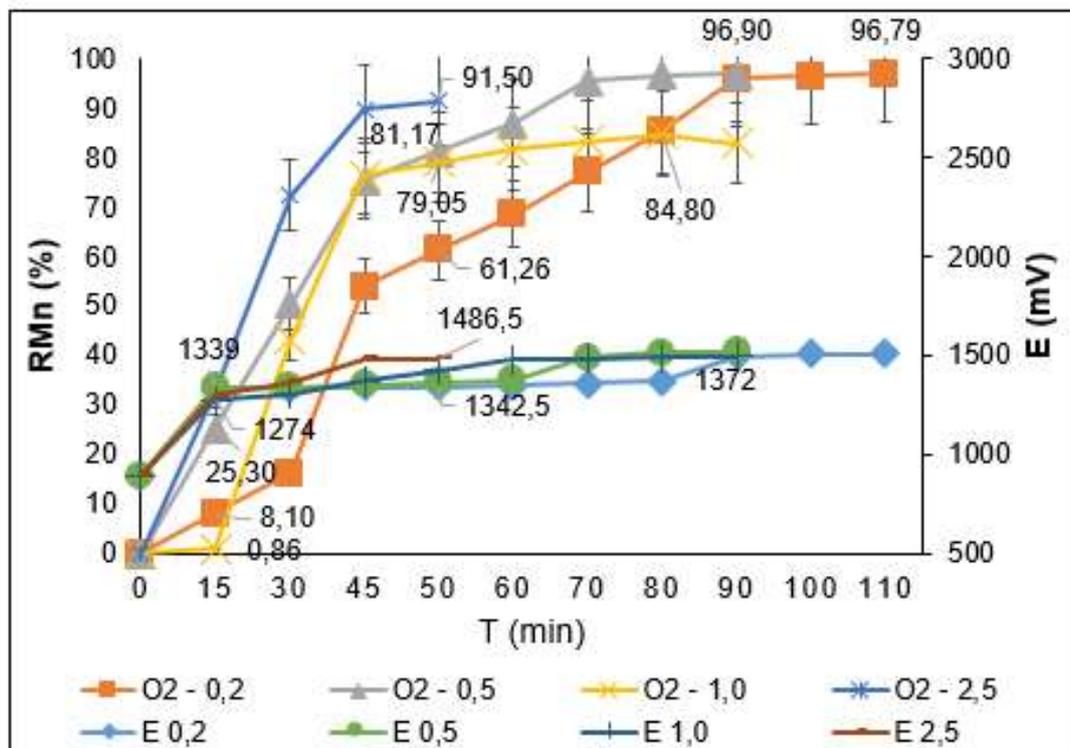


Figura 30. Remoção de Mn em % em função do T e do potencial nas  $V_{O_2}$  0,2; 0,5; 1,0 e 2,5 no pH 1,5.

Percebe-se que ao aumentar a vazão de oxigênio até 1,0L/min a remoção aumentou e depois diminuiu em 1,0L/min, mas para 2,5L/min aumentou novamente. Este fato ocorre devido à variação na dosagem do ozônio e consequente concentração como mostra a Figura 31 e sabe-se que quanto maior a concentração do ozônio melhor a oxidação, portanto maior a remoção. Foi constatado que as remoções máximas para 0,2 e 0,5L/min foram similares com dosagens de  $O_3$  próximas a 6mg/min e menor para a vazão 1,0, que dosou menos de 5,4mg/min. Já para a vazão 2,5 a remoção aumentou pois a dosagem aumentou para 6,5mg/min, que pode ser devido à maior concentração de oxigênio e não de ozônio, portanto será desconsiderada pois está fora do escopo deste trabalho.

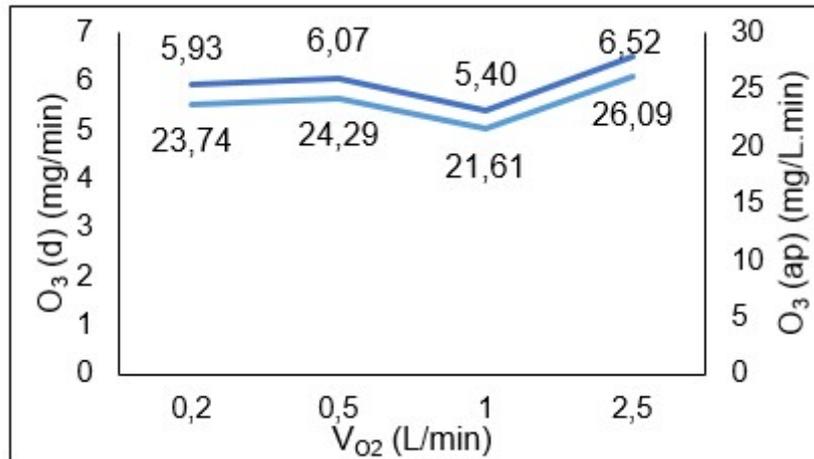


Figura 31. Dosagem de ozônio para os ensaios de variação de vazão.

Para vazões menores que 0,2L/min observou-se baixa velocidade e menor número de bolhas. Pode causar o entupimento do difusor de bolhas com perda de carga, aumentando a resistência da transferência do ozônio da fase gasosa para líquida e menor contato devido à menor área superficial como já constatado no trabalho de Kunz *et al.* (1999) de construção de sistema de ozônio laboratorial.

Vazões maiores que 1,0L/min consomem mais oxigênio e podem apresentar menos concentração de  $O_3$ . O  $O_2$  ao atravessar o gerador com vazão e velocidade maiores, reduzem o tempo de residência e conseqüentemente a conversão do  $O_2$  em  $O_3$ . Barolli *et al* (2015) ao testar vazões maiores que 1000L/h, obtiveram menor remoção de Mn, pois apresentou menor concentração de  $O_3$ , apesar da produção ter aumentado. De acordo com Gottschalk *et al.*, 2000, ao aumentar a vazão do gás, a produção de  $O_3$  aumenta, mas a concentração de  $O_3$  diminui, assim como a oxidação.

Além da variação da vazão e do tempo, a remoção aumentou com as adições constantes de ozônio ao longo do tempo como mostra a Figura 32. As melhores remoções máximas foram atingidas entre as dosagens 326 e 653mg $O_3$  até os 110 minutos. Percebe-se que o potencial aumenta no início da reação e depois mantém-se quase constante no final, pois ao adicionar ozônio a concentração do manganês varia, diminuindo até ser quase totalmente consumido, por isto o potencial para de subir.

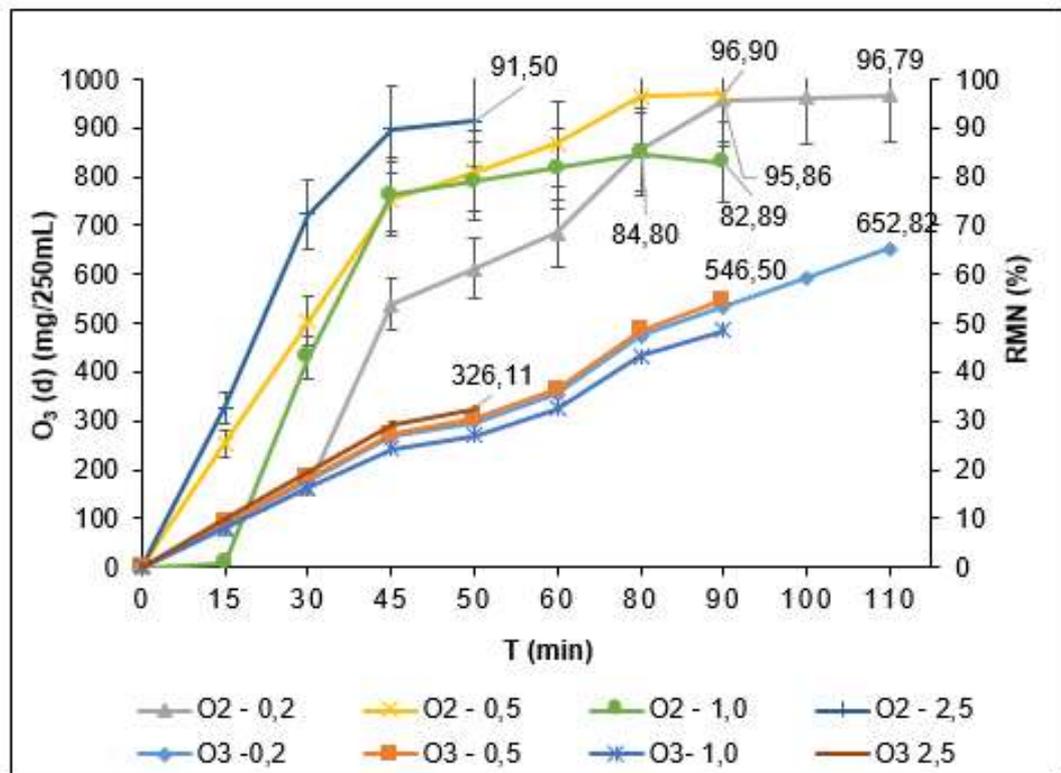


Figura 32. Remoção de Mn em % em função do T e da dosagem do O<sub>3</sub> nas V<sub>O<sub>2</sub></sub> 0,2; 0,5; 1,0 e 2,5 no pH 1,5.

Barolli *et al.* (2015) ao estudarem a variação de vazão e dosagem do O<sub>3</sub> na otimização do processo do projeto INB, conseguiram remover 99% de manganês, na V<sub>O<sub>2</sub></sub> ótima de 16L/min (1000L/h), valor intermediário entre 5 a 50L/min de O<sub>2</sub>, para alimentar reatores de 336L.

Para conseguir selecionar a melhor vazão de precipitação foram analisados os precipitados obtidos pelas análises no EDXRF e pelo MEV-EDS. Visualmente foi obtido um sólido com uma mistura de cor preto característico do MnO<sub>2</sub> (ATKINS; JONES, 2006) e do marrom escuro do Fe(OH)<sub>3</sub> como mostra a Figura 33-a

Foi observado através das análises obtidas pelo EDXRF, Tabela 13, que o manganês precipitou junto com os outros metais e com o ferro quase na mesma proporção. Ao comparar as concentrações do manganês com o ferro, Figura 33-b, a concentração do manganês diminuiu ao aumentar a vazão de 0,5 para 1,0L/min, assim como o ferro. As V<sub>O<sub>2</sub></sub> 0,2 e 0,5 produziram um precipitado com composição similar. A V<sub>O<sub>2</sub></sub> 0,5L/min produziu um precipitado com concentração de manganês 32,26% de Mn e 35,6% de Fe, com a maior relação Mn/Fe 0,91 e menor

concentração de O (27%). Não foi possível diferenciar a % do O do manganês e do ferro, então não se sabe a composição do  $MnO_2$  formado.

Portanto o ensaio E2VXC1 obteve o melhor precipitado.

Tabela 13. Caracterização do precipitado pelo EDXRF nos ensaios de vazão.

<b>Ensaio</b>		E1VC1	E2VXC1	E3VC2
<b>E (V)</b>	-	1,5	1,5	1,5
<b>V<sub>O2</sub> (L/min)</b>	-	0,2	0,5	1,0
<b>pH</b>	-	1,5	1,5	1,5
<b>Elementos</b>				
Mn	%	29,89	32,26	20,61
Fe	%	33,96	35,6	26,49
S	%	5,87	4,66	7,97
Cr	%	0,25	0,25	0,195
Ni	%	0,062	0,044	0,129
Al	%	0,19	0,108	0,564
Zn	%	0,013	0,016	0,022
Mg	%	0,27	0,063	0,716
O (*)	%	29,5	27,01	43,32
Total	%	100	100	100
Mn/Fe		0,88	0,91	0,78

(\*) Cobalto está presente em menor proporção que o oxigênio.

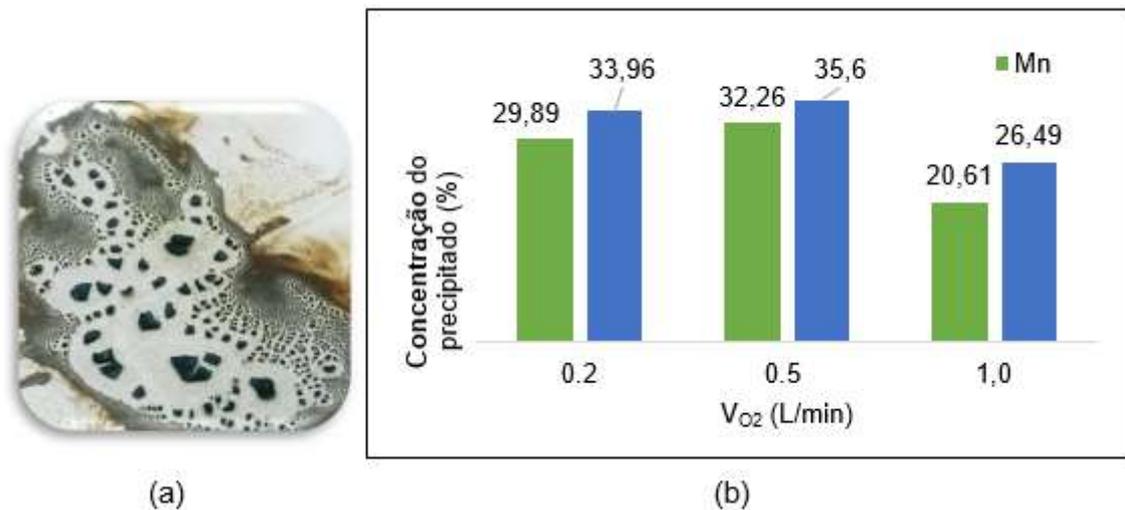


Figura 33. Precipitado produzido nos ensaios de vazão no pH 1,5.

(a) Aspecto visual (b) Concentração de Fe e Mn.

Ao analisar os outros metais Al, Co, Cr, Mg, Ni e Zn no precipitado para  $V_{O_2}$  0,5, estes representaram menos de 0,5% como visto na Tabela 13. Foi detectado 4,5 a 8% de enxofre, provavelmente devido à presença de compostos sulfatados.

Após a observação do precipitado no microscópio eletrônico (MEV) nas imagens das Figuras 34-a e 35-a para o ensaio de 1,0L/min, foram obtidos um sólido sem forma definida e o EDS detectou a presença dos elementos oxigênio O, manganês Mn, ferro Fe, alumínio Al e magnésio Mg após análise de 6 pontos como mostram os espectros das Figuras 34-b e 35-b. Também foi detectado S. Os outros metais não foram detectados como no XRF, pode ser devido à análise pontual da amostra e não do sólido total.

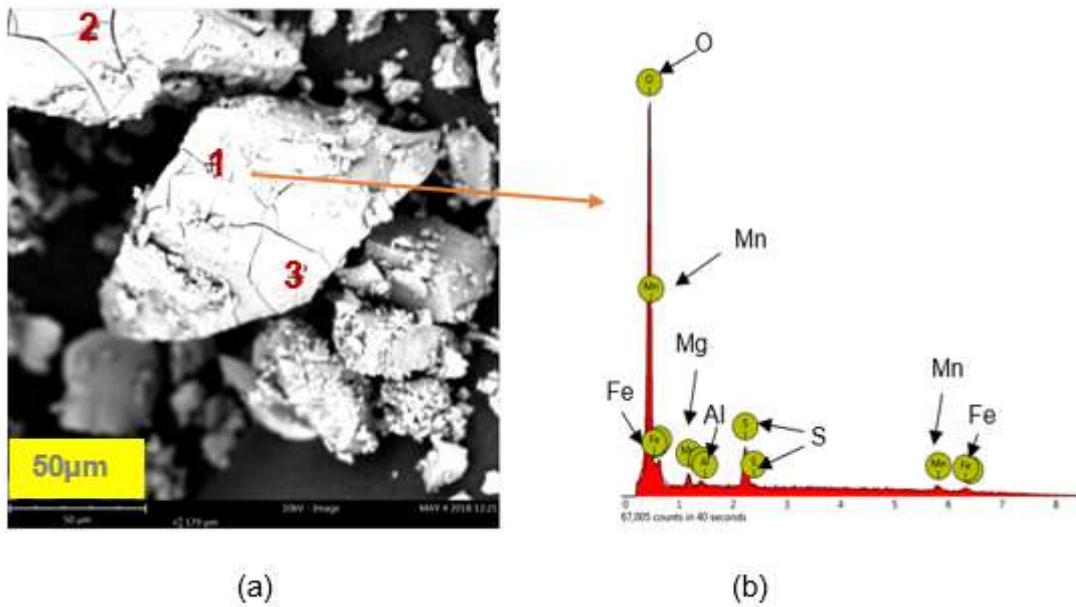


Figura 34. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV na  $V_{O_2}$  1,0L/min – ponto 1. (b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

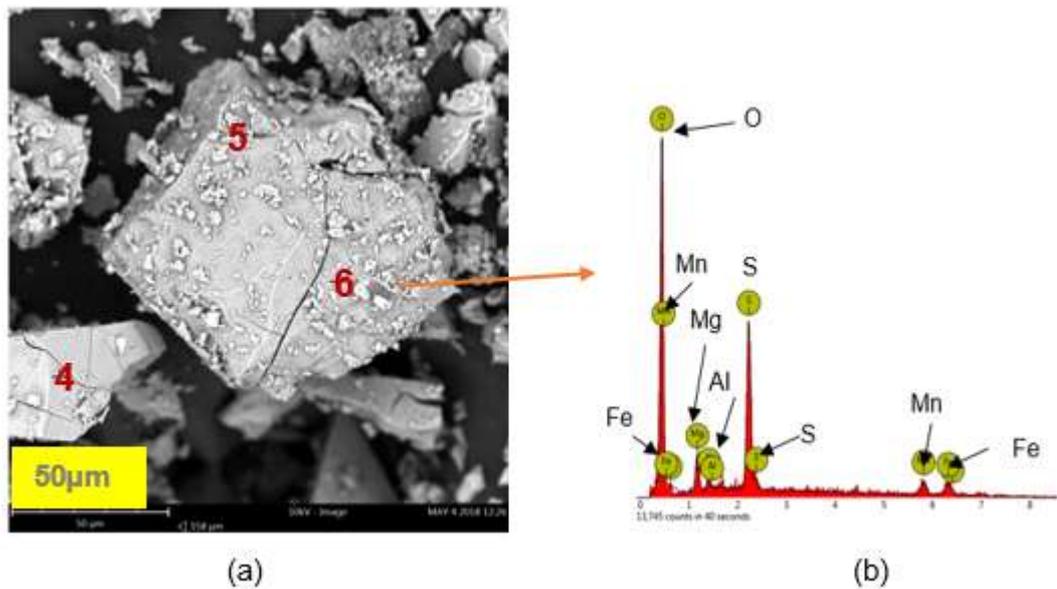


Figura 35. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV na  $V_{O_2}$  1,0L/min – ponto 6. (b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

Pode-se concluir que a vazão 0,5 é a melhor de todas em termos de dosagem de ozônio e de concentração de manganês no precipitado e assim selecionada como a  $V_{O_2}$  ótima. Portanto o melhor ensaio de variação de vazão foi o E2VXC1 (0,5L/min $O_2$ ; pH1,5; 6,07mg/min $O_3$  ou 547mg aos 90 minutos) que conseguiu

remover 97% de manganês e um precipitado com 32,26% de Mn, 35,6%, 27% de O e relação Mn/Fe 0,91.

### 5.2.3 Efeito do pH

Nos ensaios de variação de pH (E5XC1, E6XC2 e E2VXC1), a precipitação teve comportamento parecido, como visto na Figura 36. A remoção aumenta com a variação do tempo e dosagem do ozônio como constatado nos ensaios de vazão. A remoção de manganês aos 15 minutos no pH 0,5 e 91 mg de O<sub>3</sub> foi de 19,5%. Ao aumentar 5 vezes a dosagem de O<sub>3</sub> para 486mg, aos 80 minutos, a recuperação foi acima de 90%, sendo 93%, 92% e 96% nos respectivos pH's 0,5, 1,0 e 1,5. Araby *et al.* (2009) também conseguiram aumentar a remoção quando triplicaram a dosagem de O<sub>3</sub> de 1,25mg/L para 3,0mg/L passando de 15 para 83% no pH 8,0.

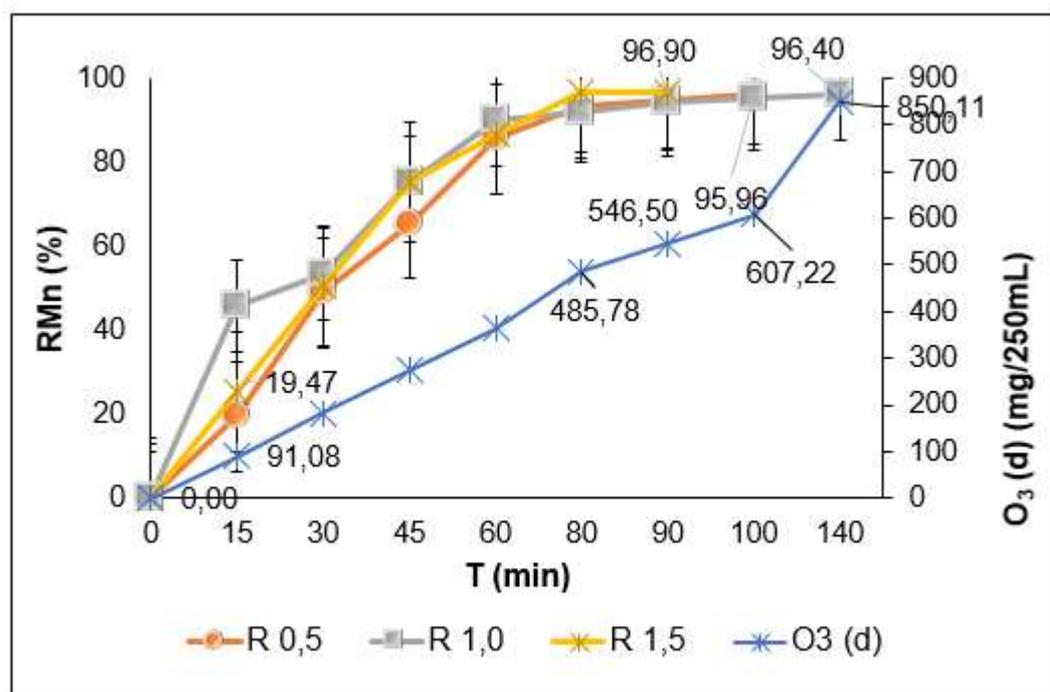


Figura 36. Remoção do manganês em função da dosagem de ozônio e do tempo para os pH's 0,5; 1,0 e 1,5.

A remoção máxima de 97% foi atingida no pH 1,5, 1,52V e 547mg de O<sub>3</sub> aos 90 minutos. Neste ponto, os pH's 0,5 e 1,0 atingiram 95% e 94% respectivamente e obtiveram remoção máxima de 96% somente aos 100 e 140 minutos. As remoções máximas são similares com diferença de 1%. Como o pH 1,5 possui

melhor velocidade, como visto no estudo cinético item 5.2 atinge a remoção máxima em um tempo menor.

Tian *et al.* (2017) estudaram o efeito do pH, da temperatura e da diluição na separação do manganês e cobalto por ozônio de uma solução de cobalto slag contendo zinco e demonstraram que ao reduzir o pH de 4,0 para 3,0 a 25°C e diluir a solução original com água conseguiram aumentar a remoção de manganês, acima de 99% no primeiro estágio de ozonização e reduzir a precipitação do cobalto e de zinco no precipitado de manganês. No pH 3,0 a hidrólise do cobalto é lenta (TIAN *et al.*, 2014), fato este demonstrado pelo estudo de Nishimura e Umetsu (1992) de separação de cobalto e níquel com ozônio em pH 2,5 a 5,0 e a 60°C que aceleraram o início da precipitação do cobalto por meio da adição de um “material semente”. Também verificaram que o níquel apresenta uma reação muito lenta em relação ao cobalto no pH 3,0 e começa a precipitar a partir de 5,5. O aumento da temperatura de 25 para 83°C altera muito pouco a remoção do manganês além de precipitar mais cobalto e zinco. (TIAN *et al.*, 2017)

Também notou-se que a remoção de manganês aumenta em desproporção ao potencial como mostra a Figura 37. O potencial aumenta no início e depois estabiliza de acordo com o consumo do manganês. O potencial atinge 1,34V logo nos primeiros 15 minutos e leva 1 hora para atingir o potencial limite de 1,5V aos 80 minutos para depois ficar constante na remoção máxima. Este tempo é devido à competição do manganês com os outros metais pelo consumo do ozônio, uma vez que a reação do manganês é muito rápida. Fato constatado durante a avaliação estequiométrica item 5.3.8.

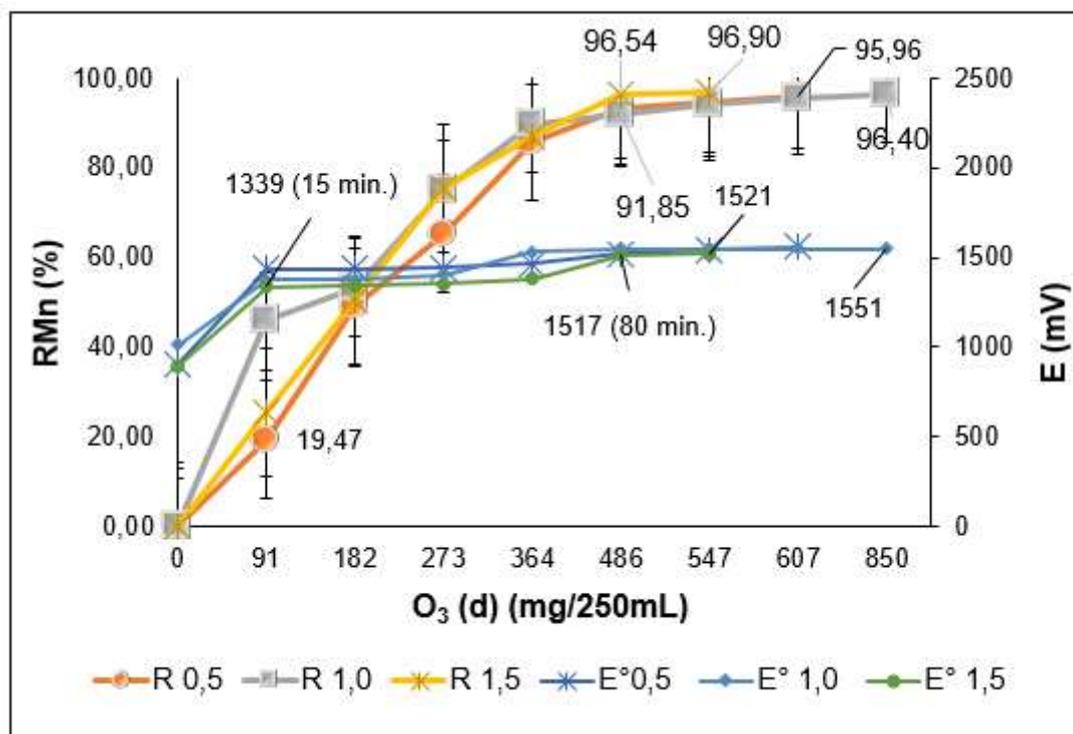


Figura 37. Remoção do manganês em função do potencial e dosagem de ozônio para os pH's 0,5; 1,0 e 1,5.

Podemos concluir que a remoção do manganês não mudou ao variar nesta faixa de pH, o que mais influenciou foi a variação nas dosagens de O<sub>3</sub> em função da variação da vazão do oxigênio e do tempo de aplicação.

Para conseguir selecionar o melhor pH foram analisados os precipitados obtidos pelas análises no EDXRF e pelo MEV-EDS. Após análises no EDXRF, verificou quase o mesmo que com a variação de vazão, a coprecipitação dos outros metais com o manganês, como mostra a Tabela 14, neste caso o ferro precipitou menos que o manganês.

Tabela 14. Caracterização do precipitado pelo EDXRF nos ensaios de pH.

<b>Ensaio</b>		<b>EXC1</b>	<b>EXC2</b>	<b>EVXC1</b>
<b>E (V)</b>	-	1,5	1,5	1,5
<b>V<sub>O2</sub> (L/min)</b>	-	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>
<b>pH</b>	-	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>1,5</b>
<b>Elementos</b>	-	<b>Concentração (%)</b>		
Mn	%	<b>55,42</b>	50,23	32,26
Fe	%	12,39	24,14	35,6
S	%	0,49	2,27	4,66
Cr	%	0,23	0,25	0,25
Ni	%	0,004	0,028	0,044
Al	%	0,007	0,024	0,108
Zn	%	0,006	0,005	0,017
Mg	%	0,003	0,016	0,063
O (*)	%	31,42	23,04	27,11
Total	%	100	100	100

(\*) Cobalto está presente em menor proporção que o oxigênio.

Pode-se notar que a concentração do manganês no precipitado aumenta quando diminui o pH e o inverso ocorre com a concentração do ferro. A Figura 38 mostra que o pH 0,5 apresentou 55,4% de Mn e 12,4% de Fe, com relação Mn/Fe de 4,5:1 (Figura 39), melhor resultado para o manganês e ferro de todos os ensaios.

Ao analisar os outros metais Al, Co, Cr, Mg, Ni e Zn no pH0,5, indicou também pouca precipitação de menos de 0,25% como visto na Tabela 14. Foi detectado também 0,5% de S devido aos compostos sulfatados presentes e 31% de O devido aos óxidos formados. Foi observado no item 5.3.6 que foi no pH 0,5 que se obteve a menor co-precipitação com remoção máxima de 13% de todos os metais, exceto manganês.

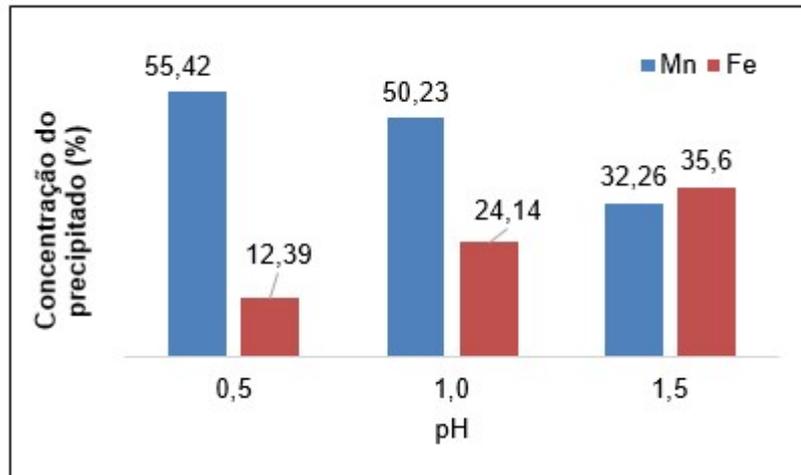


Figura 38. Concentração de Fe e Mn no precipitado em % nos ensaios de pH.

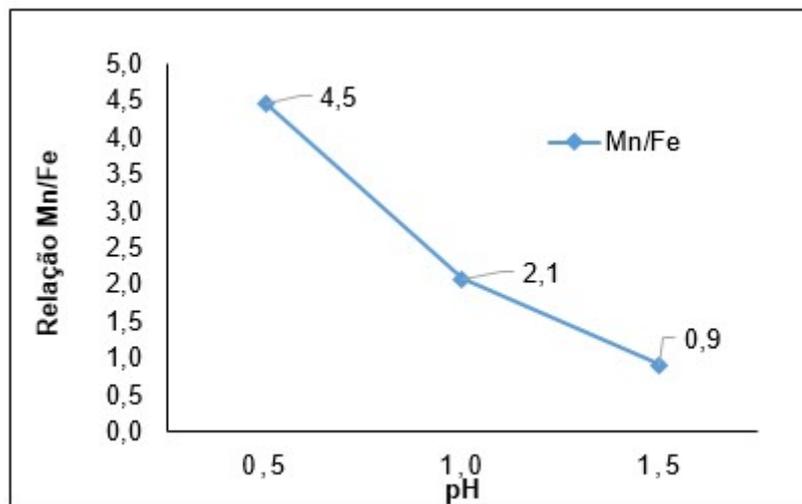


Figura 39. Relação Mn/Fe no precipitado nos ensaios de pH.

Após a observação das imagens do precipitado no MEV dos ensaios de pH 0,5 (Figura 40-a) e 1,5 (Figura 41-a) foram obtidos os mesmos precipitados dos ensaios de vazão e detectados no EDS os mesmos elementos oxigênio O, manganês Mn, ferro Fe, alumínio Al e magnésio Mg após análise de 3 a 6 pontos como mostram os espectros das Figuras 40-b e 41-b. Também foi detectado enxofre S. Os outros metais não foram detectados como no XRF como ocorrido na análise da vazão, pode ser devido à análise pontual da amostra.

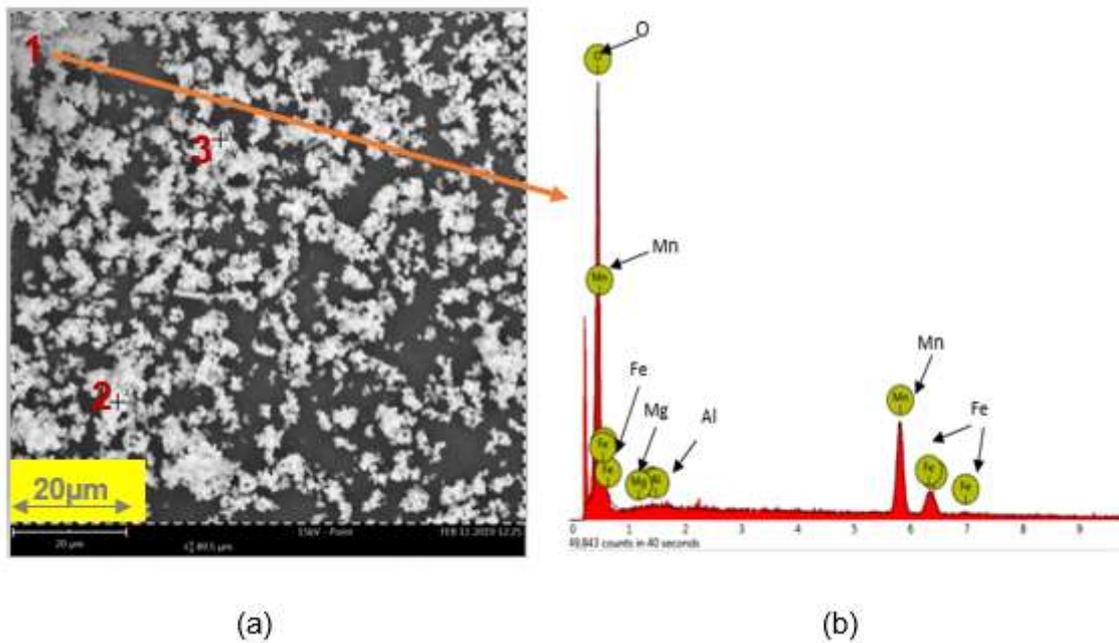


Figura 40. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV no pH 0,5 ponto 1.  
(b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

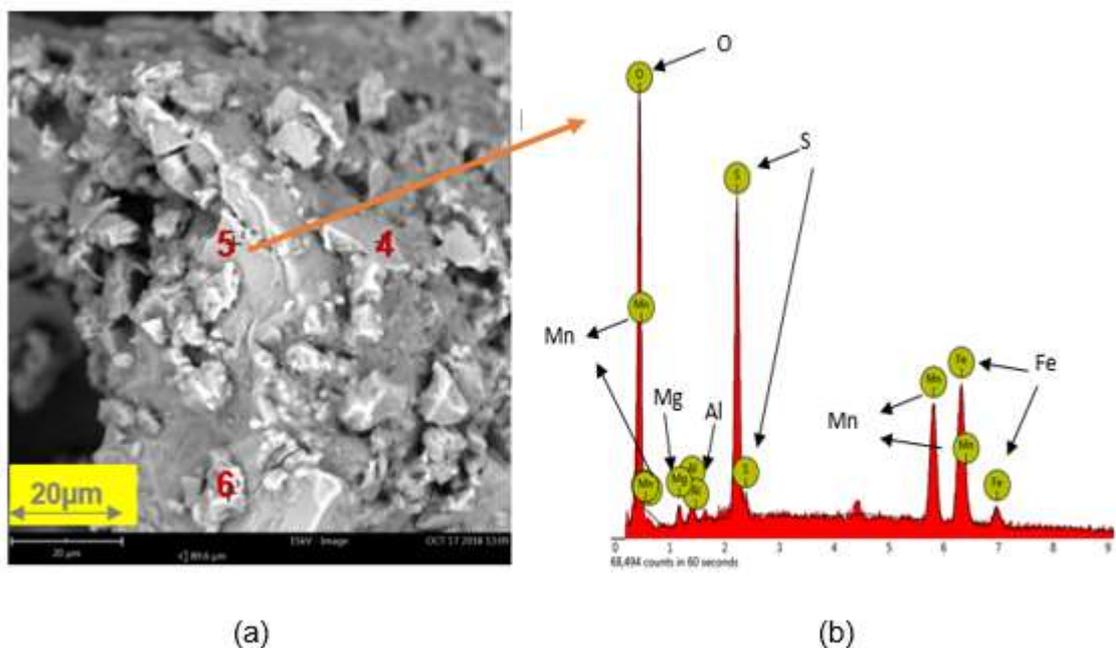


Figura 41. (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidas por MEV no pH 1,5 ponto 5.  
(b) Espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

Portanto o pH 0,5 é o mais seletivo para o manganês, com menor co-precipitação e maior concentração de manganês no precipitado, mas ainda assim teor menor que o sólido produzido por Barolli *et al.* (2015), com 70% de Mn na forma

de MnO<sub>2</sub> e menos impurezas. Então, conclui-se que o melhor ensaio de variação de pH foi o E5XC1 (0,5L/minO<sub>2</sub>; pH0,5; 607mg de O<sub>3</sub> aos 100 minutos) que conseguiu remover 96% de manganês e um precipitado com alto teor de manganês 55,4% de Mn, 12,4% de Fe, relação Mn/Fe 4,5, 31% de O, 0,5% de S e menos de 0,25% de Al, Co, Cr, Mg, Ni e Zn. O precipitado é de alto teor de manganês, mais de 40%, sendo que no Brasil, o manganês é produzido com teor médio de 43,75% pelo principal produtor, a Mina do Azul localizada no Pará. (VALE, 2017)

Este sólido poderá servir de estudo para reaproveitamento do manganês como fonte secundária.

#### 5.2.4 Eficiência de Remoção do Manganês

A Tabela 15 apresenta o resumo dos resultados dos ensaios deste trabalho. O melhor ensaio foi o E5XC1 (0,5L/minO<sub>2</sub>; pH0,5; 607mg de O<sub>3</sub> aos 100 minutos) com remoção de 96% de manganês e um precipitado com 55,4% de Mn, 12,4% de Fe, 31% de O e relação Mn/Fe 4,5. Os outros ensaios de vazão (exceto vazão 1,0 e 2,5) e pH também apresentaram eficiências muito próximas com diferença aproximada de 1% entre elas, mas não foram selecionados devido à menor concentração de manganês no precipitado como já explicado anteriormente.

Tabela 15. Resumo dos resultados dos ensaios de ozonização em função da RMn.

Ensaio	V <sub>O<sub>2</sub></sub> (L/min)	pH	T (min)	O <sub>3</sub> (mg/min)	O <sub>3</sub> (mg/250mL)	%RMn
E1VC1	0,2	1,5	110	5,93	652	96,8
E2VXC1	0,5	1,5	90	6,07	546	96,9
E3VC2	1,0	1,5	80	5,40	432	84,8
E4VC3	2,5	1,5	50	6,52	326	91,5
E5XC1	0,5	0,5	100	6,07	607	96,0
E6XC2	0,5	1,0	140	6,07	850	96,4

Mishra et al. (2016) e Zhu et al. (2017) utilizaram a extração por solvente para extrair Zn, Ni, Co, Mn e Zn de licor de minério, obtendo 89 e 95,6% de remoção de manganês somente no segundo estágio de extração.

Sadyrbaeva (2011) ao estudar uma solução de  $MnSO_4$  com eletrodialise em um novo sistema híbrido de membrana líquida conseguiu obter 88% de remoção.

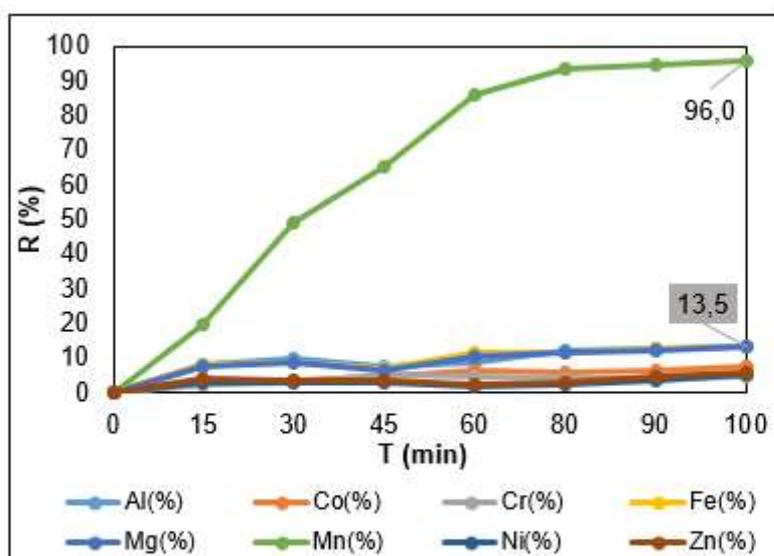
Al-Rashdi (2013) estudou a nanofiltração combinada com ácido poliacrílico de uma solução contendo 1000mg/L de Cd, Mn e Pb em pH 1,5 e conseguiram atingir 86% de remoção do manganês.

Ao comparar a ozonização com os processos citados, a ozonização é melhor em termos de recuperação de manganês e impacto ambiental.

### 5.2.5 Co-precipitação dos outros metais

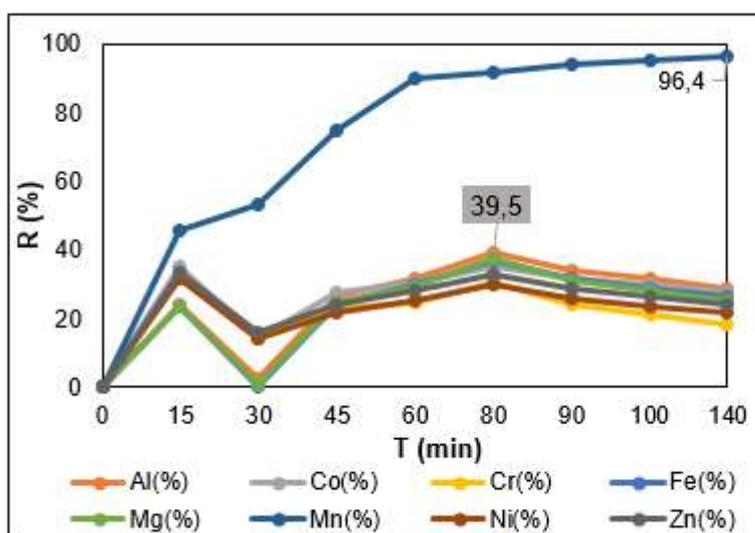
As Figuras 42-a-c mostram que a co-precipitação ocorreu ao longo da precipitação do manganês. No pH 0,5 a remoção máxima foi de 13%, Figura 42-a. No pH 1,0, na Figura 42-b, foi de 39,5% e no pH 1,5 foi de 28,6%, Figura 42-c.

O ensaio do pH 0,5 removeu menos metais que os outros ensaios, o que é mais interessante a nível de contaminação do precipitado, mas mesmo assim ainda precipita muito ferro.

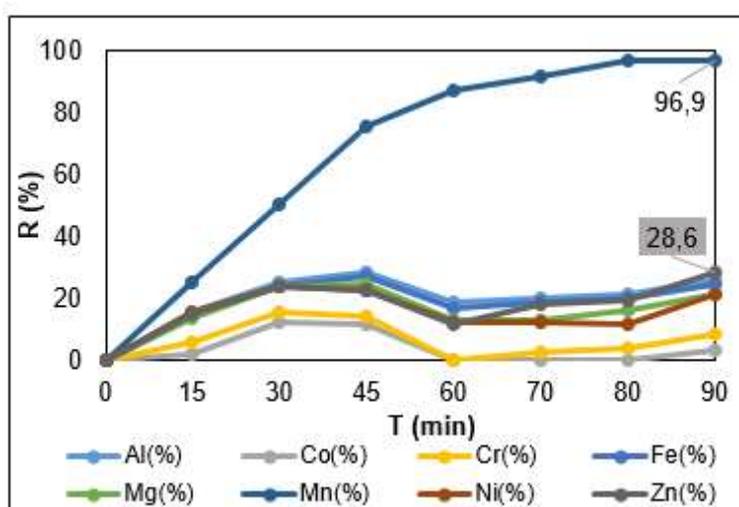


(a)

<b>Al</b>	13,4%
<b>Co,</b>	7,3%
<b>Cr</b>	4,4%
<b>Fe</b>	13,5%
<b>Mg</b>	13,0%
<b>Mn</b>	96,0%
<b>Ni</b>	5,0%
<b>Zn</b>	5,6%



(b)



(c)

Figura 42. Remoção do Mn e dos outros metais (%) nos ensaios:

(a) pH 0,5, (b) pH 1,0 e (c) pH 1,5.

De acordo com os dados obtidos por Mbedzi *et al.* (2016), a precipitação de ferro causou a co-precipitação de alumínio, cromo, cobalto e níquel com o aumento do pH a 85°C, em uma solução similar à deste estudo. Resultados semelhantes foram obtidos por Chang *et al.* (2010). Todos estes estudos corroboram para os resultados de co-precipitação apresentados na Figura 42

Além das considerações feitas, pode-se dizer também que a co-precipitação poderia estar relacionada à adsorção pela parte coloidal do precipitado, que atraem

a carga positiva dos metais, conforme a teoria da dupla camada, um mecanismo eletrostático de estabilização dos colóides de acordo com Soo-Jin e Min-Kang (2011). A Figura 43 mostra a formação de colóides nas paredes do reator.



Figura 43. Precipitação coloidal no reator.

Apesar do  $MnO_2$  possuir boa capacidade de adsorção, (JEZ-WALKOWIAK *et al.*, 2017) ele pode não ser capaz de adsorver os íons metálicos em meio ácido, a adsorção geralmente ocorre em meio alcalino. (TOBIASON *et al.*, 2016) Rosas (2010) e Jez-Walkowiak *et al.* (2017) verificaram que os óxidos de manganês possuem pzc (ponto de carga zero) maior que 2, ou seja, em pH menor que 2, a carga é positiva, então os óxidos de Mn não conseguem atrair os íons metálicos para a rede cristalina em meio ácido.

### 5.2.6 Consumo de manganês

A Figura 44 mostra o decréscimo da concentração de manganês solúvel ao longo do tempo de ozonização até atingir a concentração de 10 a 13 mg/L de manganês na remoção máxima com o ozônio. Aos 15 minutos precipitou menos de 20% (até 264mg/L) de manganês. Ao fim da reação reagiu 78,8 a 93,8mg de manganês nos ensaios de pH.

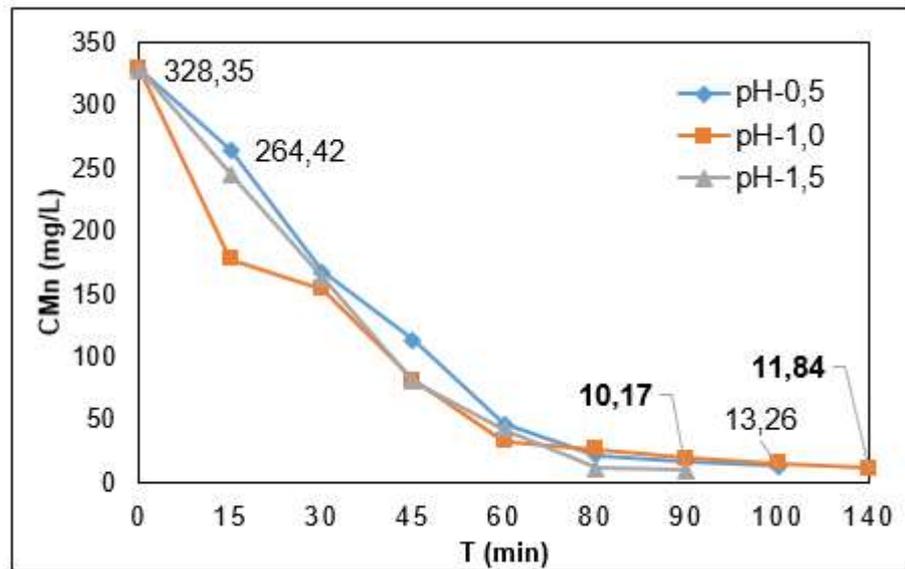


Figura 44. Concentração do manganês nos pH's: 0.5 (◇); 1.0 (□) and 1.5 (▲).

Na solução final restou um residual máximo de 4% da concentração inicial do manganês como mostra a evolução da fração não recuperada de manganês em % na Figura 45.

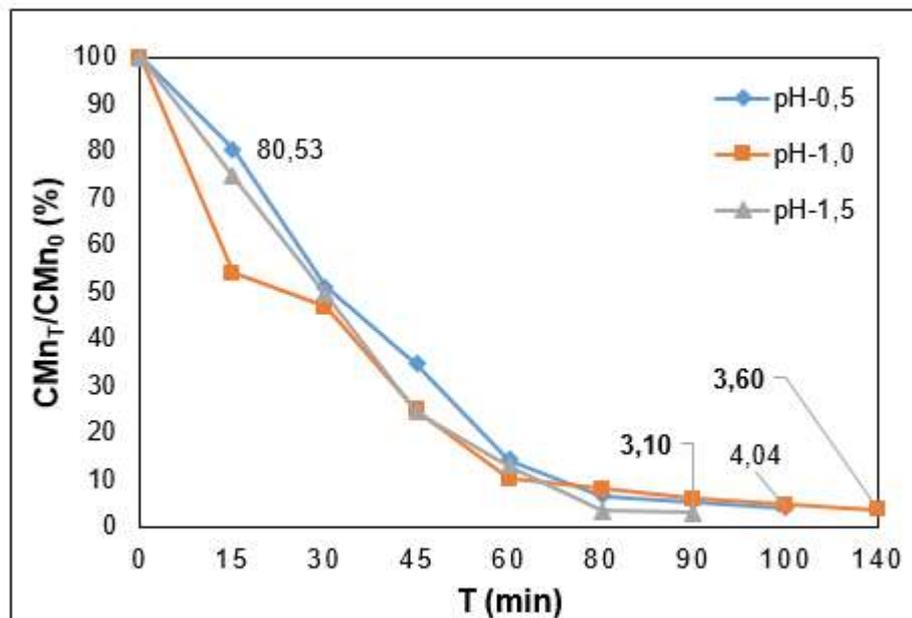


Figura 45. Fração não recuperada de manganês nos pH's: 0,5 (◇); 1,0 (□) e 1,5 (▲).

Além do manganês ainda permanecem na solução como mostra a Tabela 16 3,811g/L de Al; 12,977g/L de Fe; 6,958g/L de Mg; 0,209g/L de Cr; 0,138g/L de Ni; 0,063g/L de Co; 0,033g/L de Zn e 0,013g/L de Mn em pH 0,5.

Tabela 16. Concentração de metais na solução final.

<b>Concentração de metais na solução final (mg/L)</b>									
<b>pH</b>	<b>T(min)</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,5	100	3811,39	63,36	208,67	12976,61	6957,77	13,26	137,69	32,73
1,0	140	3152,11	49,31	185,53	10919,73	5885,00	11,84	115,80	26,21
1,5	90	3251,95	65,60	201,85	12306,14	6689,70	10,17	131,66	31,85

Como ainda existem metais, principalmente alumínio, ferro e magnésio, a solução poderia ser retratada para a recuperação destes metais e depois servir de reuso se as concentrações estiverem dentro do padrão para lançamento de efluente como determina a resolução Conama 430 (2011), uma vez que seu descarte representa uma ameaça à saúde humana e meio ambiente devido à sua toxicidade.

Para o tratamento de metais, podem ser encontradas diversas tecnologias na literatura desde as mais recentes com potencial de uso como membranas à base de carbono (DUAN *et al.*, 2020), adsorção por: nanoargilas (GAHLOT *et al.*, 2020), resíduos industriais (SOLIMAN e MOUSTFA, 2020) como geopolímeros (TAN *et al.*, 2020) ou por adsorventes de baixo custo (JOSEPH *et al.*, 2019) como casca de banana e de laranja (ANNADURAI *et al.*, 2002); ou ainda processos convencionais como: extração por solvente (ALIPRANDINI, 2017), troca iônica (BOTELHO JUNIOR, 2019; JIMENEZ, 2019), cristalização (WANDERLEY, 2018) e precipitação com cal (CHEN *et al.*, 2018).

### 5.3. CONSUMO DE OZÔNIO E DE ENERGIA

#### 5.3.1 O<sub>3</sub> residual

Para os ensaios de vazão e de pH foi obtido ao fim dos ensaios, um residual de ozônio gasoso O<sub>3</sub>(r) de no máximo de 32 a 92mg. A Tabela 17 mostra que nos ensaios de vazão o menor residual (32mg) foi obtido na vazão 1,0L/min pois foi a que dosou menos ozônio (5,4mg/min) e em menos tempo (80 minutos). E nos ensaios de pH o residual menor (80,5) foi no pH0,5 que dosou ozônio em menos tempo que no pH1,0. Nota-se que os residuais nos ensaios de pH1,0 e 1,5 foram iguais. Portanto o menor residual ocorreu no ensaio E3VC2 (1,0L/min; pH1,5). Todos os valores foram calculados para a remoção máxima de manganês.

Tabela 17. Residual de ozônio nos ensaios de vazão e pH.

Ensaio semi-batelada	Ensaio iodométrico	V <sub>o2</sub> (L/min)	pH	T (min)	O <sub>3</sub> residual (mg/L)	O <sub>3</sub> residual (mg)
E2VXC1/ E9Y3	EZ5	0,5	1,5	90	367,92	91,98
E3VC2/ E10Y4	EZ6	1,0	1,5	80	128,00	32,00
E5XC1/ E7Y1	EZ7	0,5	0,5	100	322,00	80,50
E6XC2/ E8Y2	EZ8	0,5	1,0	140	369,04	92,26

Como o ozônio residual varia com o tempo devido às diversas reações químicas paralelas ocorrendo, no início da reação é baixo e vai aumentando até atingir o fim da reação, quando não há mais consumo de metais, (VAN LEEUWEN, 2015) pode-se dizer que o residual total pode ter sido bem maior. Ao medir o residual ao fim da reação, não contabiliza o residual ponto a ponto, ou seja, aquele perdido por decomposição do ozônio.

Como estes valores estão bem acima do permitido 0,08ppm/8hs (MINISTÉRIO DO TRABALHO, 2015), justifica a existência de um sistema de destruição com KI antes da emissão para atmosfera. Poderia também aproveitar este residual usando reatores em série como foi feito por Barolli *et al.* (2015).

### 5.3.2 O<sub>3</sub> consumido

Para todos os ensaios, os metais consumiram 400 a 758mg de ozônio na remoção máxima de manganês como mostra a Tabela 18.

Tabela 18. Consumo de ozônio nos ensaios de vazão e pH.

Ensaio semi-batelada	Ensaio iodométricos	V <sub>O<sub>2</sub></sub> (L/min)	pH	T (min)	O <sub>3</sub> (c) (mg)	O <sub>3</sub> (d) (mg)
E2VXC1/ E9Y3	EZ5	0,5	1,5	90	454,52	546,50
E3VC2/ E10Y4	EZ6	1,0	1,5	80	400,23	432,23
E5XC1/ E7Y1	EZ7	0,5	0,5	100	526,72	607,22
E6XC2/ E8Y2	EZ8	0,5	1,0	140	757,85	850,11

Ao analisar o consumo em relação à alimentação de ozônio O<sub>3</sub> (d), como mostra a Figura 46-a, o ensaio E2VXC1 (0,5L/min; pH1,5) é o que menos consumiu (83,17%), enquanto que o maior consumo (92,6%) ocorreu no ensaio E3VC2 (1,0L/min; pH1,5) como mostra a Figura 46- b. O ensaio E5XC1 do pH e V<sub>O<sub>2</sub></sub> ótimos (pH0,5; 0,5L/min) apresentou consumo intermediário, 87%. Se fosse analisar os consumos em função de valores, o ensaio E3VC2 seria o que menos consumiu, pois foi o que menos dosou ozônio (432,23mg).

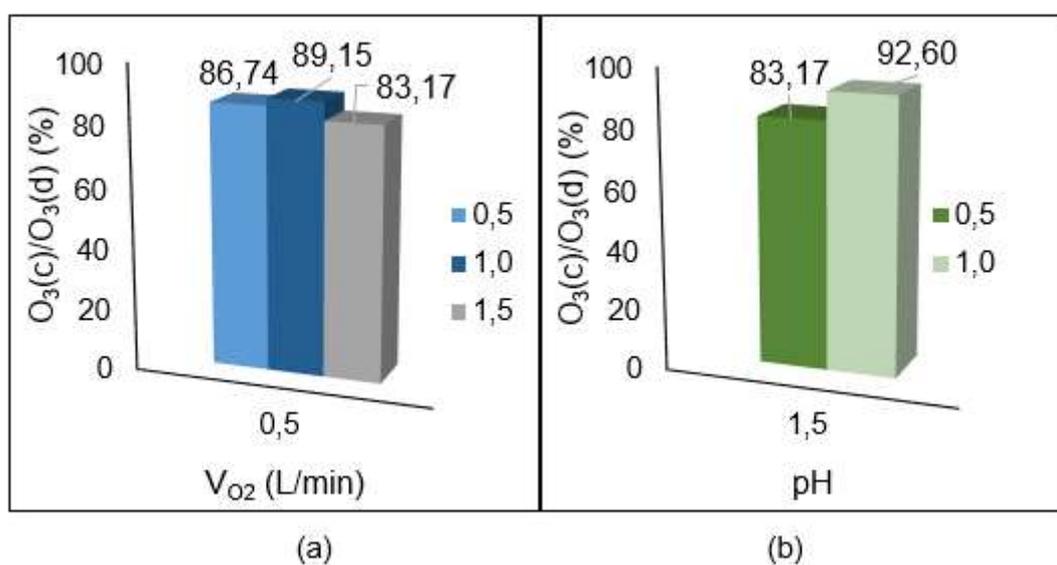


Figura 46. Consumo de ozônio em relação à alimentação. (a) Ensaio de pH E5XC1, E6XC2 e E2VXC1 (b) Ensaio de vazão E2VXC1 e E3VC2.

Portanto, em termos de economia de ozônio, os ensaios de pH's 0,5 (E5XC1) e 1,5 (E2VXC1) foram os melhores em relação ao pH 1,0 (E6XC2), consumindo 87%, 83% e 89% de ozônio alimentado respectivamente. O pH 1,0 consumiu mais ozônio para co-precipitar mais metais (no máximo 39% de Al, Fe, Mg, Co, Cr, Ni e Zn).

Não foi possível mostrar a evolução do consumo do ozônio em função do tempo, uma vez que o residual somente foi medido no final da reação como explicado no item anterior 5.3.1. Para obter o consumo em função do tempo, o ideal seria medir o residual em vários intervalos de tempo com analisadores de gás, de preferência. (VAN LEEUWEN, 2015)

### **5.3.3 Consumo de energia**

Para o melhor ensaio de vazão e pH, E5XC1 (pH0,5; 0,5L/minO<sub>2</sub>) foi consumido em torno de 20W para 250mL ou 80W/L para ozonizar mais de 7g do lixiviado de níquel laterítico com 328mg/L de Mn<sup>+2</sup> e 15,4mg/L de Fe<sup>+3</sup> que foi alimentado. Considerando, dosagem de 607mgO<sub>3</sub> aos 100 minutos, concentração de ozônio de 8-12% em massa (METCALF *et al.*, 2016) e 16,4 kWh/kgO<sub>3</sub>, a energia requerida para produzir um 1kg de ozônio de oxigênio puro. (RAKNESS, 2005)

#### 5.4. AVALIAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA

A relação  $O_3/Mn$  foi calculada em função do consumo dos reagentes (ozônio e manganês) e também da dosagem do ozônio. A relação  $O_3/Mn$  baseada no consumo dos reagentes é fixa, calculada para a remoção máxima. Para os ensaios de vazão, os valores obtidos foram 5,7 (0,5) e 5,8(1,0) e para os ensaios de pH foram 6,7 (0,5), 9,6 (1,0) e 5,7 (1,5) ou seja, um consumo excessivo de ozônio de 5,5 a 11 vezes a estequiometria para oxidar o manganês. O ensaio E5XC1 de pH e  $V_{O_2}$  ótimos (pH0,5; 0,5L/min) apresentaram relação 6,7 (7,6 vezes a estequiometria). O ensaio de relação 5,7 (E2VXC1: 0,5L/min; pH1,5) foi o melhor com menor consumo de ozônio em relação ao manganês, confirmando a análise feita no item anterior 5.1.8.

A relação  $O_3/Mn$  ( $1/z$ ) em função da dosagem do ozônio variou com o tempo e foi determinada para o ensaio E5XC1. A Figura 47 mostra uma curva assintótica como previsto por Beltrán (2004), no início da reação (até 15 minutos), a concentração de Mn é alta em relação ao ozônio, menos de 20% de precipitação como visto anteriormente no item 5.5.1, pois ocorre o consumo dos outros metais resultando em uma baixa relação ( $1/z$ ) de 1,38, ponto que mais se aproxima da estequiometria do manganês. Ao longo da reação,  $1/z$  aumenta diminuindo o consumo dos outros metais. De acordo com a literatura, a taxa de reação do ozônio é proporcional as taxas de manganês e a  $1/z$ , no início da reação a velocidade de absorção do ozônio é baixa e no decorrer da reação ao aumentar  $1/z$  a velocidade aumenta. E o inverso ocorre para a taxa de reação do manganês, no início, a velocidade de precipitação é alta e no decorrer do tempo a velocidade diminui.

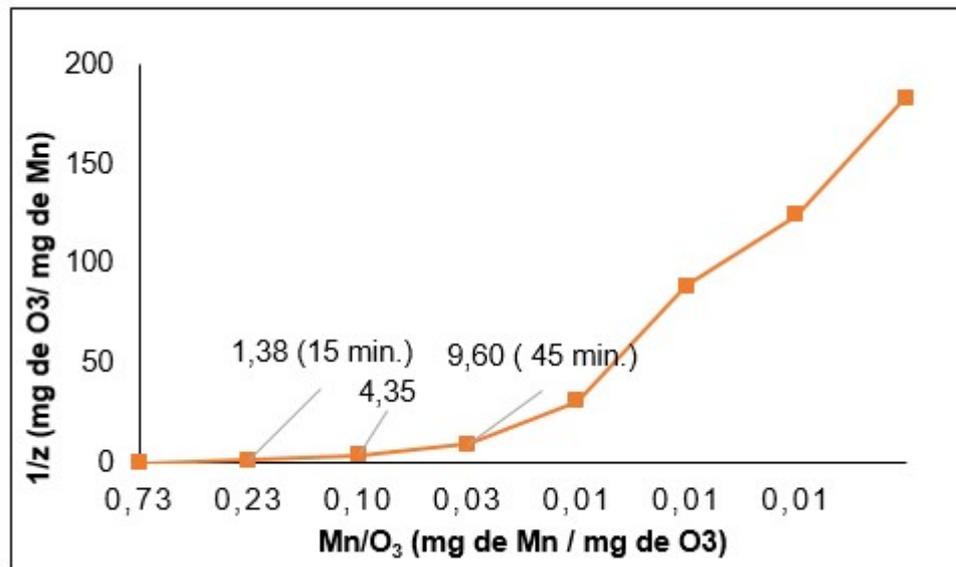


Figura 47. Relação ozônio-manganês para o ensaio E5XC1 (pH0,5; 0,5L/min).

A Figura 48 valida esta informação, até os 60 minutos, 1/z manteve-se em 5,2 e depois aumentou para 56,7 nos 20 minutos finais.

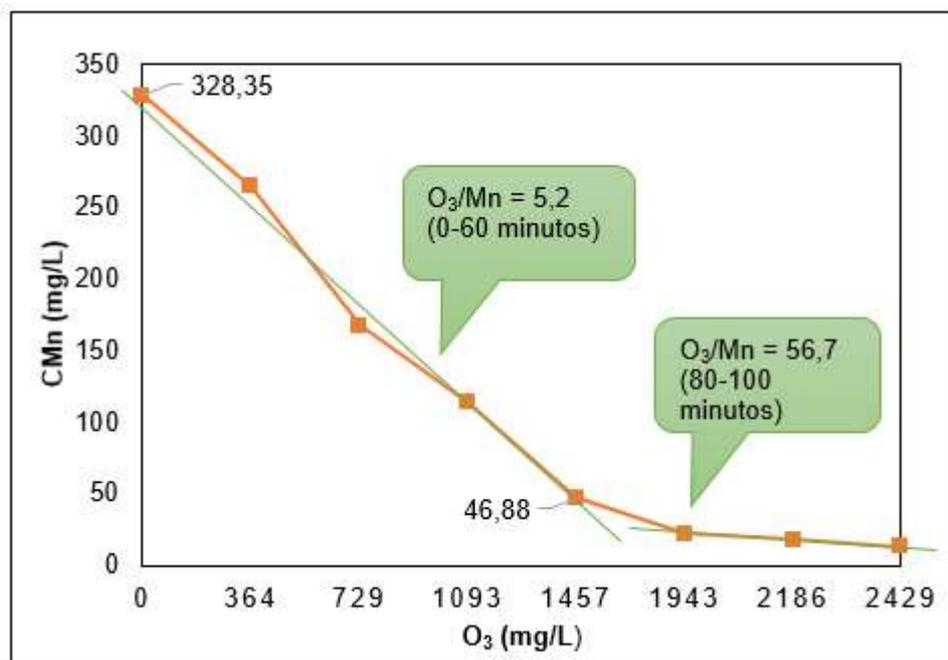


Figura 48. Consumo do manganês em função da dosagem do ozônio para o ensaio E5XC1 (pH0,5; 0,5L/min).

Araby *et al.* (2009) ao ozonizar 1,0 mg/L de Mn<sup>+2</sup> e 2,6mg/L de Fe<sup>+2</sup> presentes em água subterrânea também dosaram excesso de O<sub>3</sub>, 3,0mg/L, 3 vezes mais que

a estequiometria para o manganês para conseguir remover 83% de  $Mn^{+2}$  e 96% de  $Fe^{+2}$  em pH maior que 8,0.

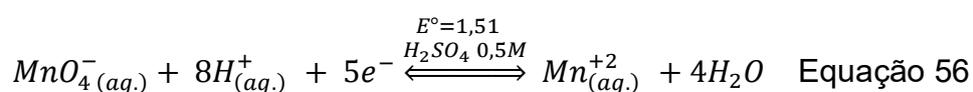
O excesso de ozônio deve-se em parte pelo consumo dos outros metais presentes, pelo residual não usado, pela decomposição ao longo da reação como observado por Barolli *et al.* (2015) ou ainda perdida por vazamentos.

Ao dosar excesso de  $O_3$ , houve a formação do íon  $MnO_4^-$  em todos os ensaios, Figura 49 como previsto no estudo termodinâmico e constatado por Reckhow *et al.* (1991), Jacobsen *et al.* (1998) e Nishimura e Umetsu (2001) em seus trabalhos. O íon  $MnO_4^-$  somente foi observado no pH 0,5, provavelmente por este íon estar em um leve excesso. (OHLWEILER, 1968)



Figura 49. Dosagem de excesso de  $O_3$  com formação do íon  $MnO_4^-$  no pH 0,5.

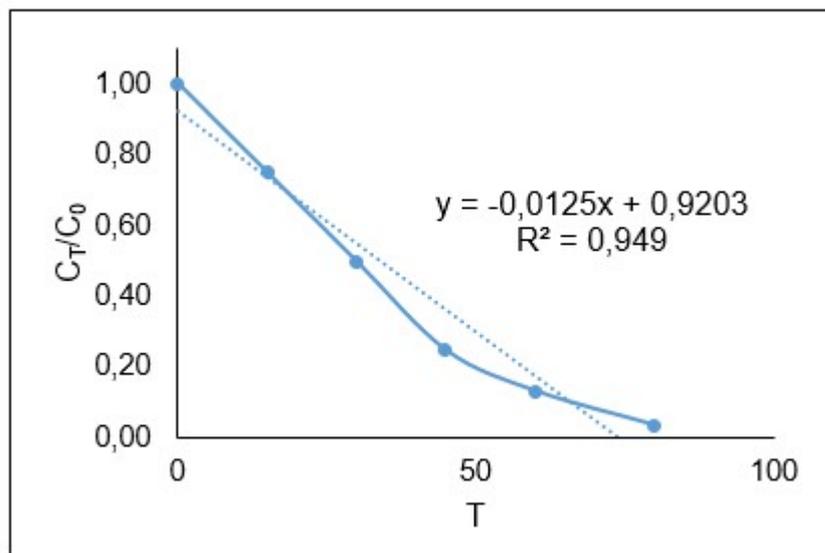
Outro fato notado, é que, de acordo com a literatura deveria haver dissolução do  $MnO_2$ , mas pelas análises do ICP a concentração do manganês solúvel não aumentou na solução final. De acordo com a permanganimetria, uma técnica analítica, em meio ácido o íon  $MnO_4^-$  pode ter sido reduzido para  $Mn^{+2}$ , como mostra a Equação 56: (DIAS *et al.*, 2016)



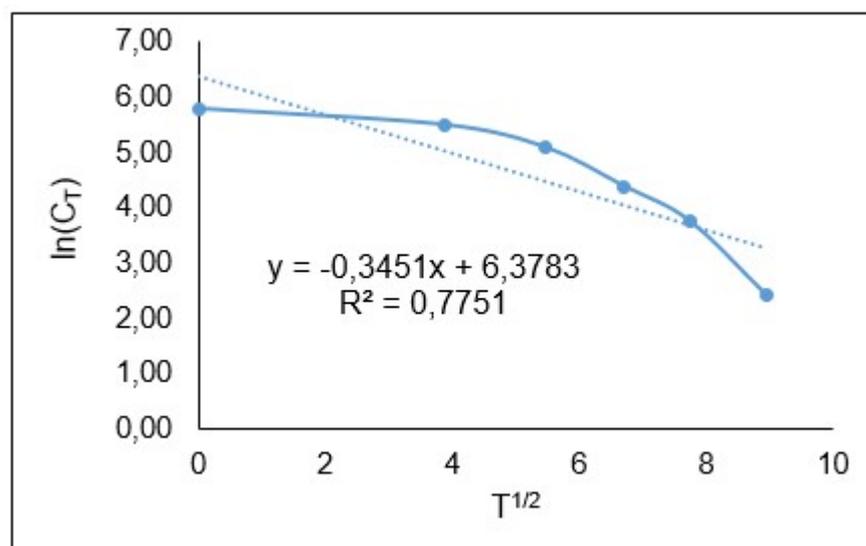
E assim, o  $Mn^{+2}$  é reoxidado, regenerando o  $MnO_2$ .

### 5.5. ESTUDO CINÉTICO

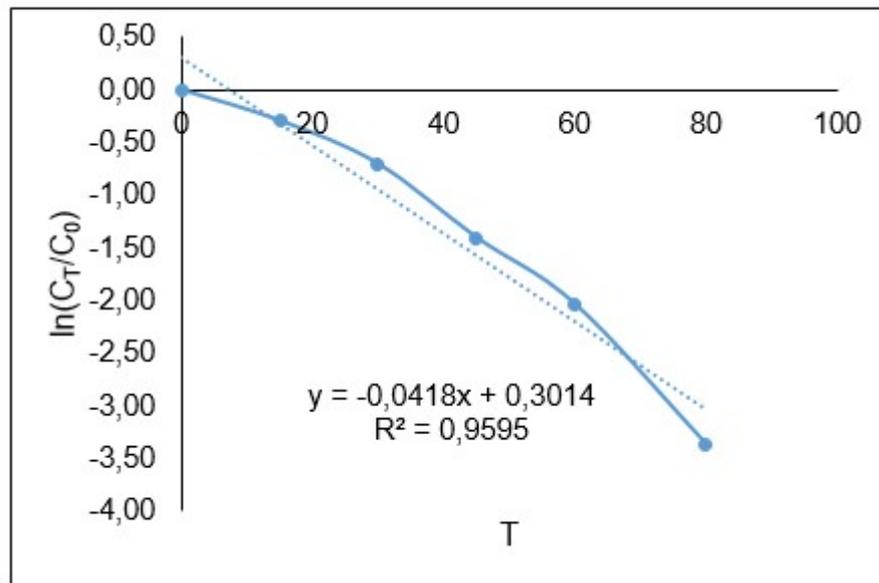
A Figura 50 mostra a comparação entre o modelo cinético para precipitação de manganês em 0,5 L/min de O<sub>2</sub>, 6,07mg/min de O<sub>3</sub> e pH 0,5. Como observado, os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo pseudo-homogêneo, cujo coeficiente de determinação ( $r^2$ ) é igual a 0,9595 e nos modelos Linear e Higbie, o  $r^2$  de ambas as equações foi menor.



(a)



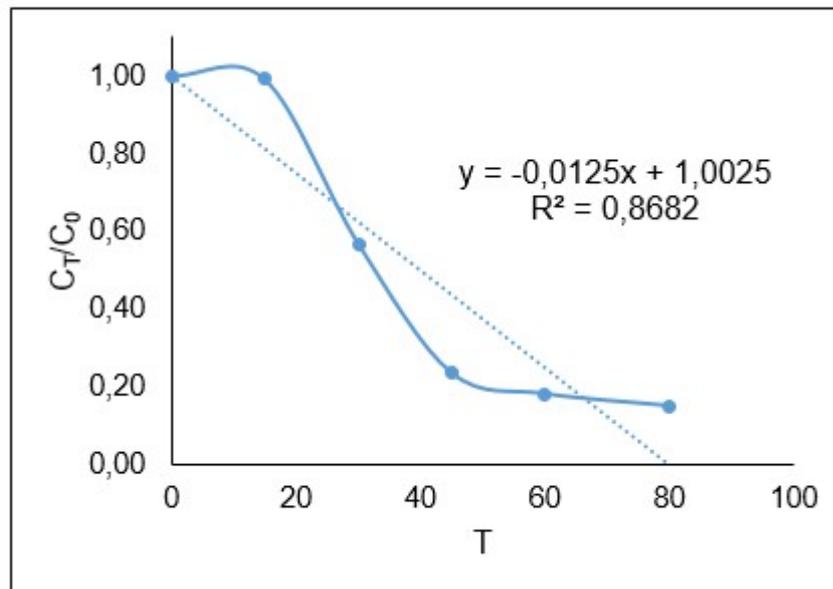
(b)



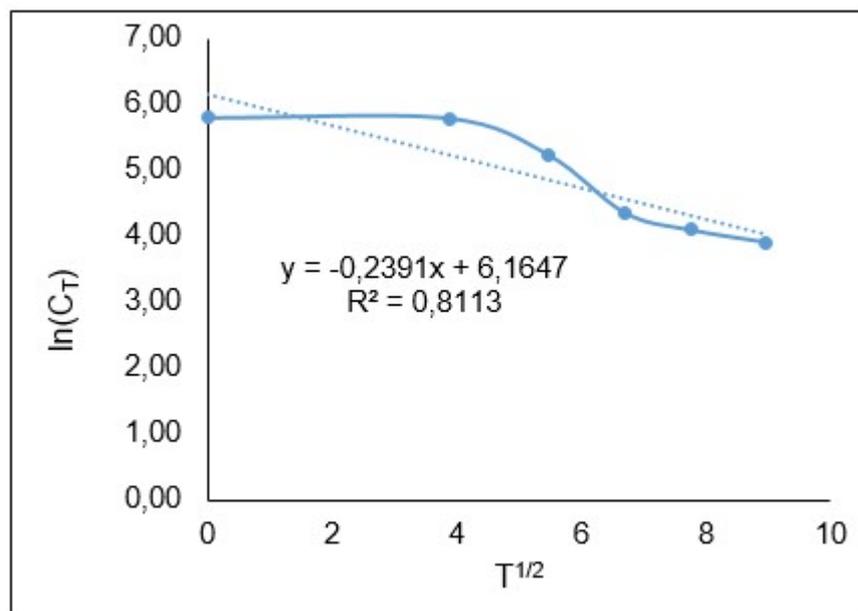
(c)

Figura 50. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 0,5L/minO<sub>2</sub> e pH 1,5.

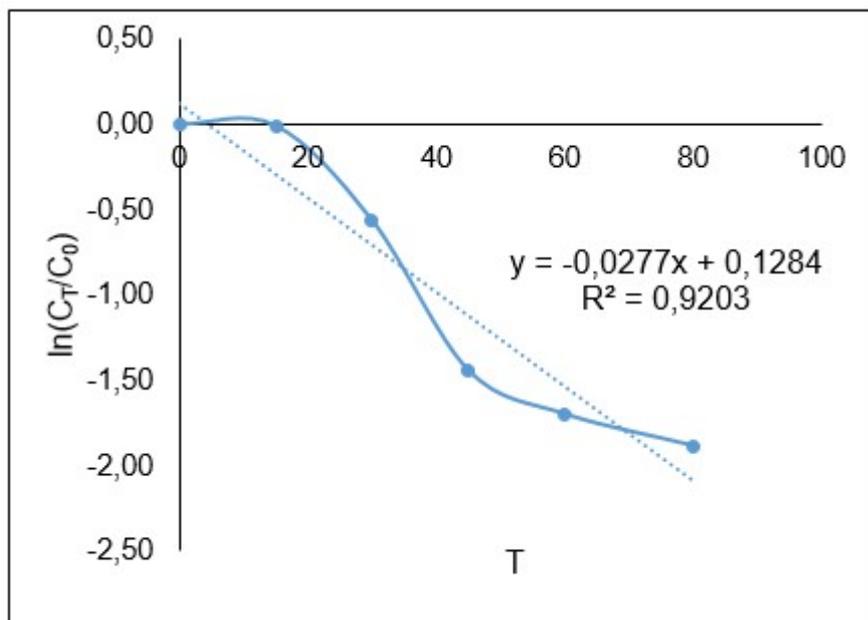
As Figuras 51, 52 e 53 mostram os dados calculados para as vazões 0,2, 1,0 e 2,5L/min de O<sub>2</sub> e dosagem de ozônio de 5,93, 5,40 e 6,52mg/min respectivamente, onde o mesmo comportamento foi observado. Foi notado que a  $r^2$  dos modelos Linear e a do Pseudo-homogêneo foram semelhantes exceto para a vazão 1,0.



(a)

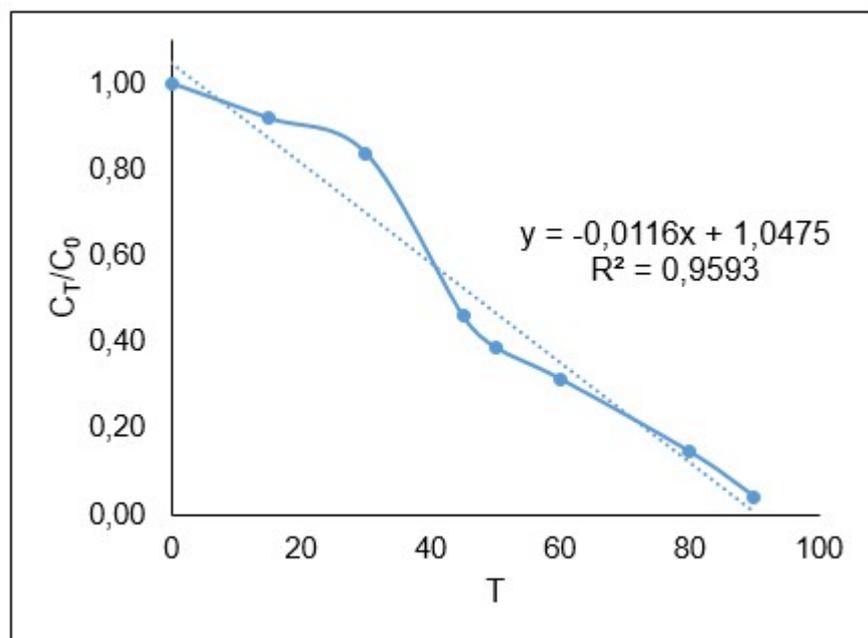


(b)

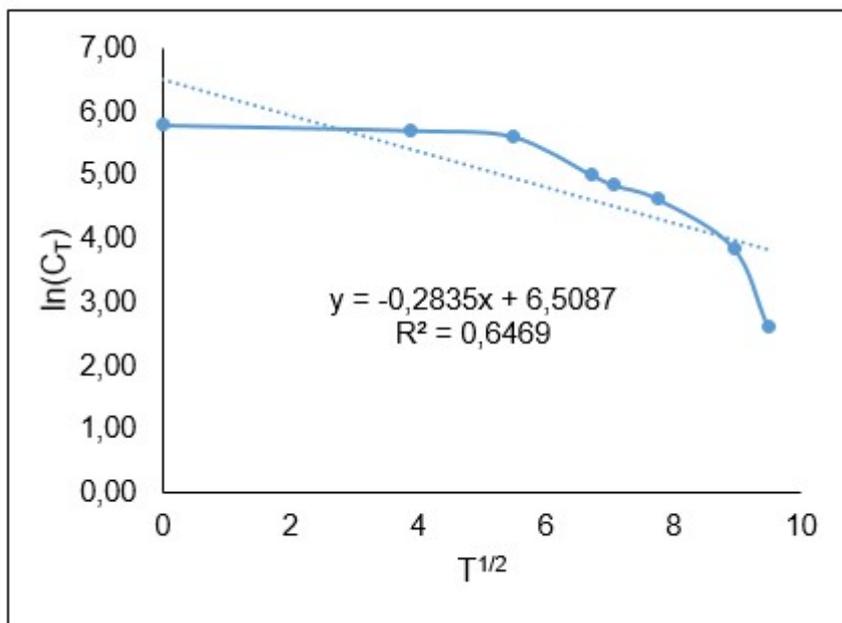


(c)

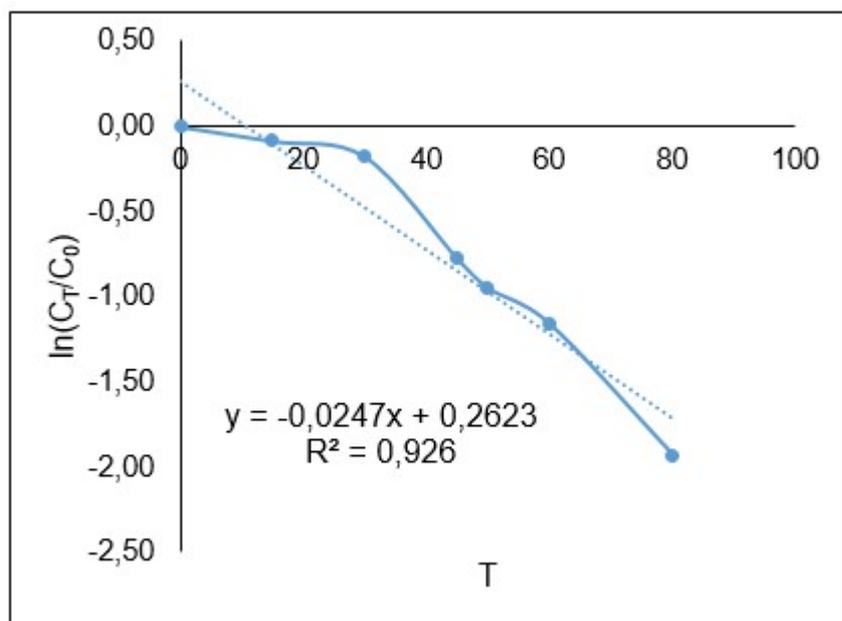
Figura 51. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 0,2L/minO<sub>2</sub> e pH 1,5.



(a)

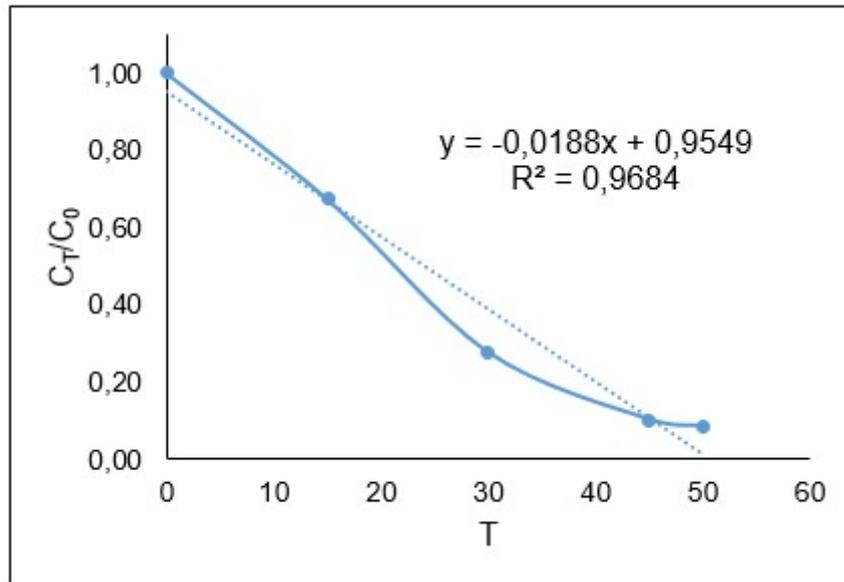


(b)

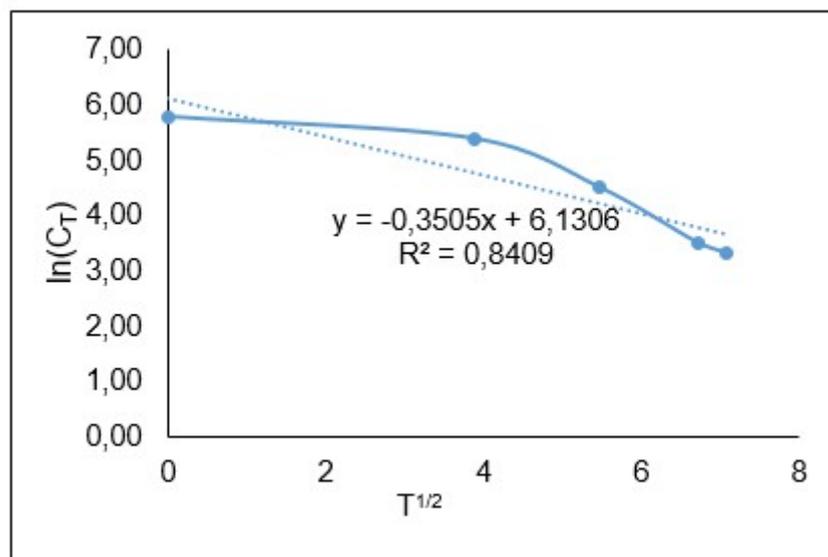


(c)

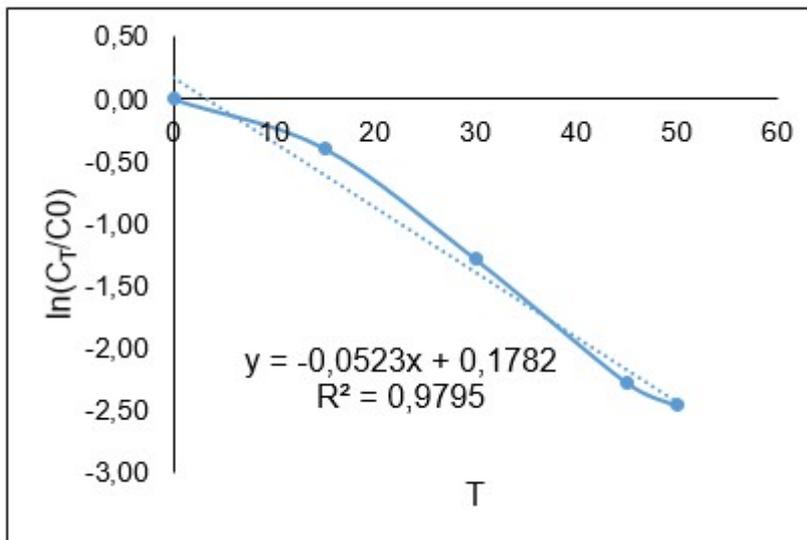
Figura 52. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 1,0L/minO<sub>2</sub> e pH 1,5.



(a)



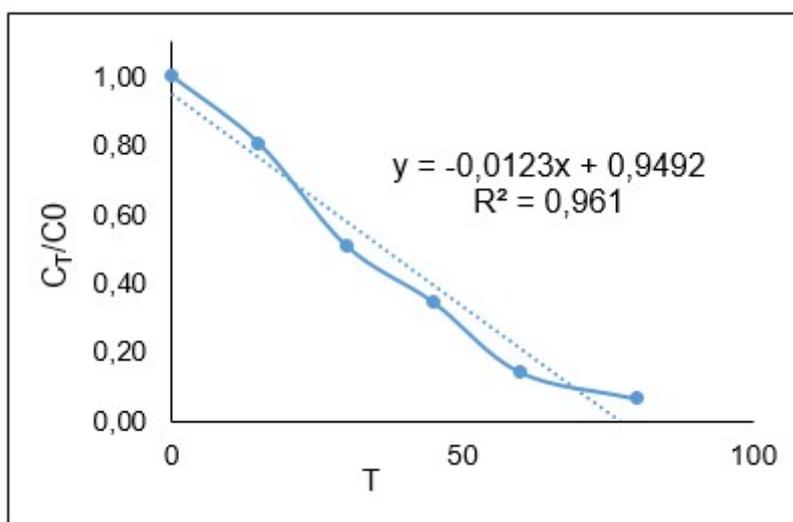
(b)



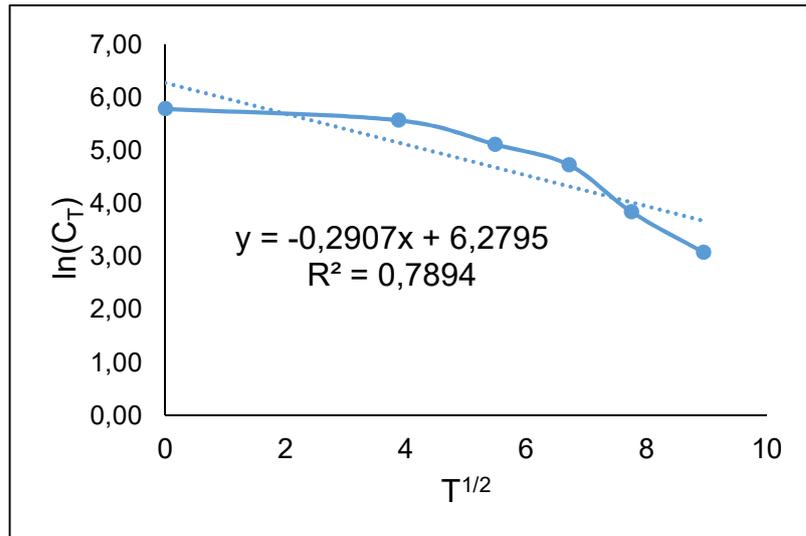
(c)

Figura 53. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em 2,5L/minO<sub>2</sub> e pH 1,5.

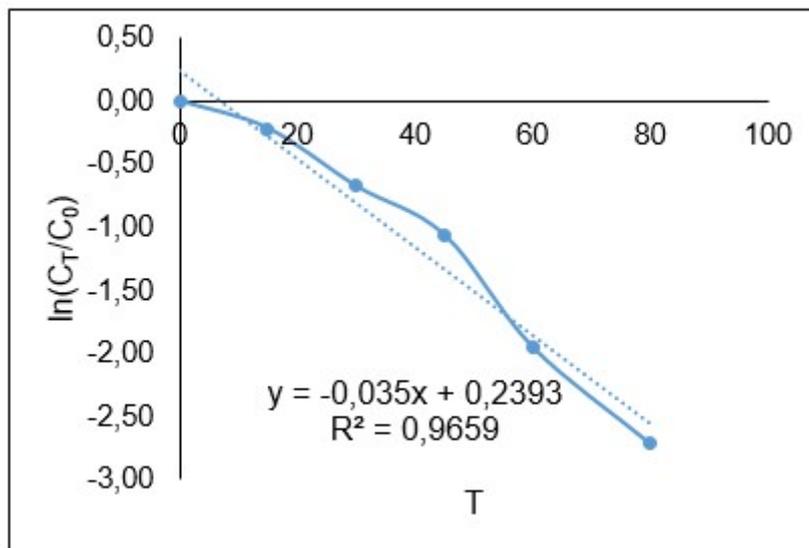
Ao avaliar a vazão ótima 0,5 no pH 0,5, como mostra a Figura 54 foi observado o mesmo que para o estudo da vazão, os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo pseudo-homogêneo, com  $r^2$  igual a 0,9659 e valor menor para os modelos Linear e Higbie.



(a)



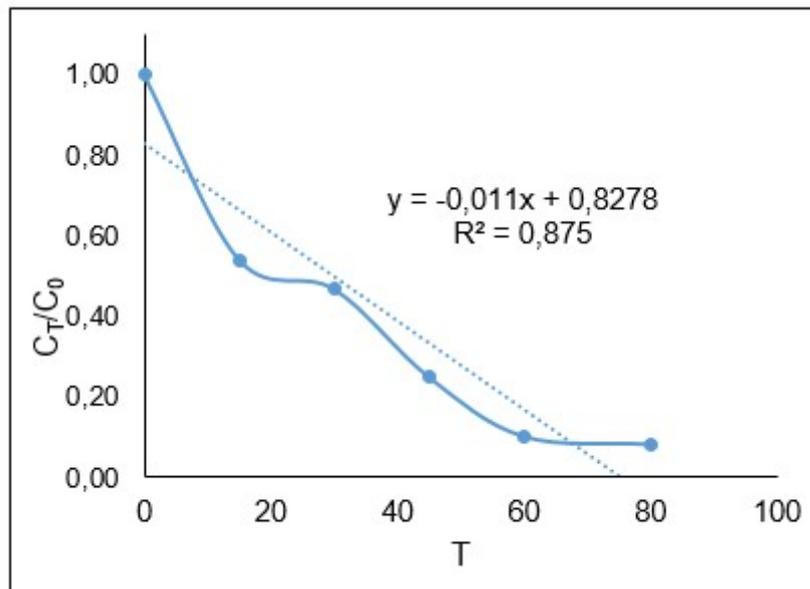
(b)



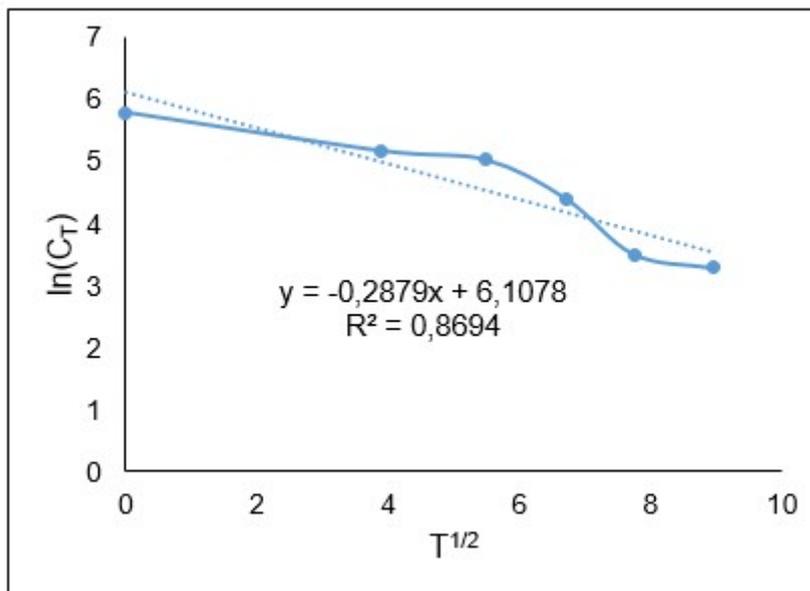
(c)

Figura 54. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie e (c) Pseudo-homôgeneo para ozonização do manganês em pH 0,5 e 0,5L/minO<sub>2</sub>.

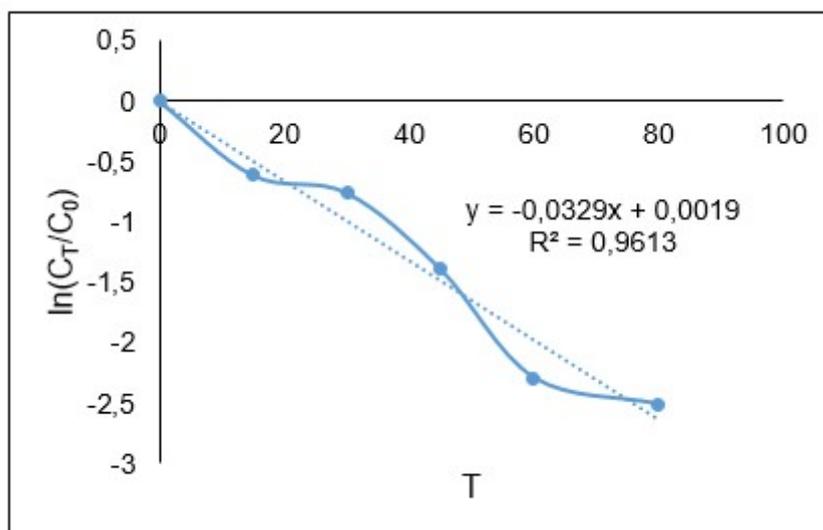
No caso do pH 1,0, como mostra a Figura 55 o modelo linear foi o melhor mas com uma diferença de 8% do modelo pseudo-homôgeneo.



(a)



(b)



(c)

Figura 55. Comparação dos modelos cinéticos: (a) Linear, (b) Higbie, e (c) Pseudo-homogêneo para a precipitação do manganês por ozônio em pH 1,0 e 0,5L/minO<sub>2</sub>.

A Tabela 19 apresenta o coeficiente de determinação para todos os três modelos estudados, bem como a constante da velocidade calculada para cada vazão de acordo com os dados experimentais. A constante da velocidade para o modelo pseudo-homogêneo calculado foi de 0,025, 0,042, 0,028 e 0,052 para os experimentos realizados nas vazões 0,2, 0,5, 1,0 e 2,5, respectivamente e no pH 1,5.

Tabela 19. Coeficiente de determinação ( $r^2$ ) para os modelos Linear, Higbie e Pseudo-homogêneo e constante de velocidade calculados para cada vazão de oxigênio.

Vazão O <sub>2</sub> (L/min)		Linear	Higbie	Pseudo-homogêneo
0,2	$r^2$	0,959	0,647	0,926
	k	0,012	0,284	0,025
0,5	$r^2$	0,949	0,775	0,959
	k	0,013	0,173	0,042
1,0	$r^2$	0,868	0,811	0,920
	k	0,013	0,239	0,028
2,5	$r^2$	0,968	0,841	0,980
	k	0,019	0,351	0,052

Para os pH's 0,5, 1,0 e na vazão 0,5 como mostra a Tabela 20, os dados calculados foram 0,035 e 0,033 respectivamente.

Tabela 20. Coeficiente de determinação ( $r^2$ ) para os modelos Linear, Higbie e Pseudo-homogêneo e constante de velocidade calculados para cada pH.

		Linear	Higbie	Pseudo-homogêneo
pH 0,5	$r^2$	0,961	0,789	0,966
	k	0,012	0,146	0,035
pH 1,0	$r^2$	0,875	0,869	0,961
	k	0,011	0,144	0,033
pH 1,5	$r^2$	0,949	0,775	0,959
	k	0,013	0,173	0,042

O estudo do modelo cinético demonstrou que a precipitação do manganês pelo ozônio ajusta-se melhor ao modelo pseudo-homogêneo, sugerindo que o processo é controlado por transferência de massa. A constante de velocidade para o pH 1,5 foi um pouco maior, o que explica um tempo de reação menor que os outros pH's 0,5 e 1,0. Reckhow *et al.* (1991) ao ozonizar  $Fe^{+2}$  e  $Mn^{+2}$  constatou que a taxa de reação é um pouco maior quando aumenta o pH. Também observado o aumento do k para a vazão 2,5, devido à maior quantidade de oxigênio como explicado anteriormente.

Todos esses resultados contribuem para o estudo anterior de precipitação de manganês pelo ozônio estudado por Ichlas *et al.* (2020).

A taxa de reação ótima para o manganês ficou desta forma:  $r_{Mn} = - 0,04 \cdot C_{Mn}$ .

Como o ozônio dissolvido não foi medido, o valor do k do ozônio não foi obtido.

## 6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, foi possível concluir que:

1. A oxidação do manganês pelo ozônio sofre influência da vazão de oxigênio que entra no gerador de ozônio, ao reduzir a vazão de 1,0L/min para 0,5L/min, a dosagem de ozônio aumentou de 5,40 para 6,07mg/min causando aumento da concentração do ozônio no reator, o que favoreceu a oxidação do manganês. A recuperação máxima de 97% de manganês foi atingida aos 90 minutos no pH 1,5 e vazão 0,5L/min, selecionada como a vazão ótima;
2. O pH também influencia a reação de oxidação do manganês pelo ozônio, ao reduzir o pH de 1,5 para 0,5 no potencial de 1,5V aos 100 minutos, a precipitação do manganês melhorou pois houve menor precipitação do ferro e menos co-precipitação de Al, Co, Cr, Mg, Ni e Zn, portanto o pH 0,5 foi mais seletivo para o manganês do que os pH's 1,0 e 1,5. No precipitado foi detectado aumento na concentração de manganês passando de 32,3% para 55,4% e uma redução na concentração de ferro de 35,6% para 12,4% e de co-precipitados de 1,6% para menos de 0,25% de Al, Co, Cr, Mg, Ni e Zn;
3. A oxidação do manganês com ozônio levou 100 minutos na melhor condição para precipitar o manganês devido à competição do Mn com Fe, Al, Co, Cr, Mg, Ni e Zn pelo consumo do ozônio,
4. Em termos de economia do ozônio, os pH's 0,5 e 1,5 foram os melhores em relação ao pH 1,0, consumindo 87%, 83% e 89% de ozônio alimentado respectivamente. O pH 1,0 consumiu mais ozônio para co-precipitar mais metais (no máximo 39% de Al, Fe, Mg, Co, Cr, Ni e Zn);
5. A recuperação máxima do manganês somente foi conseguida com injeção de ozônio em excesso no potencial de oxidação 1,5V devido ao consumo do ozônio pelos outros metais presentes em uma relação  $O_3/Mn$  de 6,7, afastando-se 7,6 vezes da estequiometria;
6. A estequiometria do manganês expressa pela relação  $O_3/Mn$  é variável ao longo da reação pois o consumo do ozônio depende além do manganês também das reações paralelas dos outros metais. Foi mantida no início da reação com menos de 20% de precipitação do manganês e depois aumentou

com a precipitação do manganês e co-precipitação dos outros metais até o fim da reação;

7. O modelo cinético estudado demonstrou que a precipitação do manganês ajustou-se melhor ao modelo pseudo-homogêneo, sugerindo que o processo é controlado por transferência de massa;
8. A precipitação do manganês foi mais rápida no pH 1,5, que possui a maior constante de velocidade  $k$  determinada de  $0,04\text{min}^{-1}$ , atingindo a recuperação máxima em um tempo menor (90 minutos) que nos pH's 0,5 e 1,0.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ALIPRANDINI, P. **O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel**. 2017, 116 p. Dissertação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 2 ALLARD, S.; FOUICHE, L.; DICK, J.; HEITZ, A. E VON GUNTEN, U. Oxidation of Manganese(II) during Chlorination: Role of Bromide. **Environmental Science and Technology**, v.47, n.15, p.8716-8723, 2013.
- 3 ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSAL, M.A; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v.27, n.5, p.818-824, São Paulo, 2004.
- 4 AL-RASHID, B.A.M.; JONHSON, D.J.; HILAL, N., Removal of heavy metal ions by nanofiltration, **Desalination**, v. 315, p. 2-17, 2013.
- 5 ANDRADE, M.L.A; CUNHA, L.M.; GANDRA, G.; RIBEIRO, C. **Níquel – Novos Parâmetros de Desenvolvimento. Mineração e Metalurgia**, 2000. Disponível em: <<https://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 16/08/2018.
- 6 ANNADURAI, G.; JUANG, R.S. e LEE, D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 185-190, 2002.
- 7 APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: 1998. ed.20, p.2, 75-78.
- 8 ARABY, R.El.; HAWASH, S.; DIWANI, G.El. Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology. **Desalination**, 249, p.1345-1349, 2009.
- 9 ASHCROFT, G. **Nickel Laterites: The World's Largest Source of Nickel. Geology for investors**, 2014. Disponível em: <<https://www.geologyforinvestors.com/nickel-laterites/>>. Acesso em: 08/09/2017.
- 10 ATKINS, P. e JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**, Bookmann, 2006, ed.3, p.702.
- 11 AZIZ, H.A. e SMITH, P.G. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. **Water Research**, v.2, p.489-492, 1996.

- 12 BALAKRISHNAN, P.A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P.G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent, **Journal of Electrostatics**, v.56, p.77-86, 2002.
- 13 BARAKAT, M.A. New Trends In Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v.4, p.361-377, 2011.
- 14 BAROLLI, J.P.; RIBEIRO, M.A.; ANGIOLLETO, E.; BIAZINIL, F.; MARTINS, M.; MENASCE, S.; LAGE FILHO, F.A. Aplicação de Ozônio para Remoção de Manganês em águas de drenagem ácida de mina na INB/Caldas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v.13, n.2, p.136-140, 2015.  
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0968>>. Acesso em 01/06/2018.
- 15 BELTRÁN, F.J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. Lewis Publishers, CRC Press LLC, USA, p.15, 21-22, 2004.
- 16 BOTELHO JUNIOR, A.B. **Recuperação de níquel e cobalto a partir de lixiviado de níquel laterítico utilizando resinas quelantes e processo de pré-redução**. 2019. 147 p. Dissertação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 17 BRADY, G.S.; CLAUSER, H.R. VACCARI, J.A. **Materials Handbook**. McGraw-Hill Education, 2002, ed.15, p. 581-584.
- 18 BRAND, N.W.; BUTT, C.R.M.; ELIAS, M. Nickel laterites: classification and features. **AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics**, v.17, n.4, p.81-88, 1998
- 19 BROWN, T.L.; LEMAY, H.E.; BURSTEN, B.E. **Química, A Ciência Central**. Pearson Education do Brasil. São Paulo, 2005, ed.9, p.334.
- 20 CARVALHO e SILVA, M.L.M. **Cristaloquímica dos minerais do laterítico de níquel: o exemplo do vermelho, Serra dos Carajás (PA)**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) - Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- 21 CARNAÚBA, V. **Manganês: um risco invisível**. Revista Entreteses, UNIFESP, n.6, 2016. Disponível em: <<http://www.unifesp.br/reitoria/dci/publicacoes/entreteses/item/2217-manganes-um-risco-invisivel>> Acesso em: 7/09/2017.
- 22 CARVALHO, P.S.L., MESQUITA, P.P.D., OGANDO, L.D., OLIVEIRA, R.P., ARAÚJO, E.D.G. **Panorama e tendências do mercado de níquel**. BNDES

- Setorial. 2015, 42, p. 245-296. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9534>>. Acesso em: 16/08/2018.
- 23 CDC. Centers for disease control and prevention. The National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH, **Ozone**, 2018. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/topics/ozone/>>. Acesso em: 17/11/2018.
- 24 CHANG, Y.; ZHAI, X.; LI, B. e FU, Y. Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. **Hydrometallurgy** v.101, p.84–87, 2010
- 25 CHEN, Q.; YAO, Y.; LI, X.; LU, J.; ZHOU, J. e HUANG, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 289-300, 2018.
- 26 CHEREMISINOFF, N.P. **Handbook of water and wastewater treatment technologies**. Butterworth-Heinemann, USA, 2002, p.454-455, 482-494.
- 27 CONAMA. 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, 2011.
- 28 CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357 Resolução n. 357, de 17 de março de 2005 - **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**, Brasil, 2005.
- 29 CORREA, M.M.J. **Separação de cobre, níquel e cobalto de um licor produzido na lixiviação de minério laterítico de níquel usando resinas quelantes**. 2019. 177 p. Tese – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- 30 COSTA, M.R.M, FARIAS V.M, SILVA R.D. **Mangânês**. DNPM. 2017. Disponível em: < [http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/manganes\\_sm\\_2017](http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/manganes_sm_2017) >. Acesso em: 19/06/2019.
- 31 CRUNDWELL, F.K.; MOATS, M.S.; RAMACHANDRAN, V., ROBINSON, T.G., DAVENPORT, W.G. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals**. Elsevier Ltd., 2011, p.39-40.

- 32 DÍAZ, M.R.C.; TORRES, Y.A.; CABALLERO, F., LAPIDUS, G.T.; GONZALEZ, I. Recovery of MnO<sub>2</sub> from a spent alkaline battery leach solution via ozone treatment, **Journal of Power Sources**, v.274, p.839-845, 2015.
- 33 DALVI, A.; BACON, G. e ASBORNE, R. The Past and the Future of Nickel Laterites. **PDAC International Convention, Trade Show and Investors Exchange**, 2004.
- 34 DEBORDE, M. e VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, v. 42, p. 13 – 51, 2008.
- 35 DIAS, S.L.P., VAGHETTI, J.C.P., LIMA, E.C., BRASIL, J.L., PAVAN, F.A. **Química Analítica - Teoria e Prática Essenciais**, Editora Bookman, 2016, p.392.
- 36 DUAN, C.; MA, T.; WANG, J. e ZHOU, Y. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v.37, p. 101339, 2020.
- 37 ESFANDIAR, N., NASERNEJAD, B., EBADI, T. Removal of Mn (II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM). **Journal of industrial and engineering chemistry**, v.20, n.5, p.3726-3736, 2014.
- 38 GAHLOT, R.; TAKI, K. e KUMAR, M. Efficacy of nanoclays as the potential adsorbent for dyes and metal removal from the wastewater: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, p. 100339, 2020.
- 39 GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J.A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water**. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000, ed.1, p.23, 53-54, 60, 128.
- 40 GUPTA, C. K. **Chemical Metallurgy: Principles and Practice**. Wiley-VCH: Weinheim, 2003, p. 66-67; 387; 459-462; 491-495, 500, 531.
- 41 HAN, K.N. **Fundamentals of Aqueous Metallurgy**. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), Colorado, USA, 2002, p.95.
- 42 HAROLD, A. e TAYLOR JR. **Manganese minerals**. In: **Industrial Minerals and Rocks**, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1994, ed.6, p. 655-660.

- 43 HECK, N.C. **Precipitação**. Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos I-A. DEMET, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- 44 HEIDER, M. e AMARANTE, J.L. **Evolução da produção do Manganês no Brasil**. Inthemine, ed. 72 e 73, março/abril 2018. Disponível em: <<https://www.inthemine.com.br/site/evolucao-da-producao-do-manganes-no-brasil-2/>>. Acesso em: 25/07/2019
- 45 HOIGNÉ, J e BADER, H Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: A reaction kinetic approach. **Progress in Water Technology**, v.10, n.6, p. 657–671, 1978.
- 46 IBRAM. **Informações e análises da economia mineral brasileira**, Brasília, ed. 7, 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>>. Acesso em: 01/12/2017.
- 47 ICHLAS, Z.T.; MUBAROK; M.Z., MAGNALITA, A.; VAUGHAN, J. e SUGIARTO, A.T.. Processing mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate by sulfuric acid leaching followed by selective oxidative precipitation of cobalt and manganese. **Hydrometallurgy** v.191, p.105185, 2020.
- 48 ICZ. Instituto de metais não ferrosos. Portal do Níquel. **O níquel**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/niquel.php>>. Acesso em: 7/09/2017.
- 49 ICZ. Instituto de metais não ferrosos. Portal do Níquel. **Mercado Brasil**. Disponível em: < <http://www.icz.org.br/portaldoniquel/mercado-brasil.php> >. Acesso em: 7/09/2017.
- 50 INCE, M. Treatment of Manganese-Phosphate Coating Wastewater by Electrocoagulation. **Separation Science and Technology**, v.48, n.3, p.515-522, 2013
- 51 INB. Instituto Nucleares do Brasil. **Brasil inova na recuperação ambiental**. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/Detalhe/Conteudo/brasil-inova-na-recuperacao-ambiental/Origem/pt-br>>. Acesso em: 13/11/2018.
- 52 INGLEZAKIS, V.J, DOULA, M.K, AGGELATOU, V. and ZORPAS, A.A. Removal of iron and manganese from underground water by use of natural minerals in batch mode treatment. **Desalination and Water Treatment**, v.18, n. 1-3, p. 341-346, 2010.
- 53 JACKSON, E. **Hydrometallurgical extraction and reclamation**. Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, England, 1986, p.136, 145, 158.

- 54 JACOBSEN, F.; HOLCMAN, J. e SEHESTED, K. Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese(III) by hydrogen peroxide in acidic solution. **International Journal of Chemical Kinetics**, v.30, p.207–214, 1998a.
- 55 JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014 .
- 56 JEZ-WALKOWIAK, J., DYMACZEWSKI, Z., SZUSTER-JANIACZYK, A., NOWICKA, A.B., SZYBOWICZ, M. Efficiency of Mn removal of different filtration materials for groundwater treatment linking chemical and physical properties. **Water**, v.9, p.498, 2017.
- 57 JOSEPH, L.; JUN, B.M; FLORA, J, R.V.; PARK, C;M. e YOON, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142-159, 2019.
- 58 JTBAKER. Material Safety Data Sheet. **Manganese Dioxide**, 2011. Disponível em:  
<<http://dept.harpercollege.edu/chemistry/msds/Manganese%20dioxide%20JT Baker.pdf>>. Acesso em 30/07/2019.
- 59 KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. **Journal de Physique IV Colloque**, v.7, n.C4, p.47-66, 1997.
- 60 KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório, **Química Nova**, v.22, p.425, 1999.
- 61 KYLE, J. Nickel laterite processing technologies – where to next? In: **ALTA Nickel/Cobalt/Copper Conference**, Perth, Western Australia, 2010.
- 62 LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. **Ozone in water treatment, application and engineering**, Chelsea: Lewis, 1991.p.11-23, 79, 91-1117, 327.
- 63 LEMOS, F.A; ANGORA, M.A; MASSON, I.O.C. Lixiviação sob pressão de minérios lateríticos. **XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa ENTMME / VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology MSHMT**. Ouro Preto, MG, 2007.

- 64 LENTECH. **Ozone Decomposition.** Disponível em: <<https://www.lenntech.com/library/ozone/decomposition/ozone-decomposition.htm>>. Acesso em: 5/11/2018.
- 65 LEWIS, A.E. Review of metal sulfide precipitation, **Hydrometallurgy**, n.104, p. 222–234, 2010.
- 66 MBEDZI, N.; IBANA, D.; DYER, L. e BROWNER, R. The effect of oxidant addition on ferrous iron removal from multi-element acidic sulphate solutions, **in: Proceedings of the 1st International Process Metallurgy Conference.** p. 9. 2017.
- 67 McCLURKIN, J.D e MAIER, D.E. Half-life time of ozone as a function of air conditions and movement. *Julius-Kühn-Archiv*, 425. **10th International Working Conference on Stored Product Protection**, 2010.
- 68 McDONALD, R.G. e WHITTINGTON, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I.Sulphuric acid technologies. **Hydrometallurgy** v.91(1), p.35-55, 2008
- 69 METCALF, L.; EDDY, H.P.; TCHOBANOGLIOUS, G.; STENSEL, H.D; TSUCHIHASHI, R.; BURTON, F.L. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos.** McGraw Hill. AECOM, 2016, ed.5, p.98-101.
- 70 METCALF, L.; EDDY, H.P; TCHOBANOGLIOUS, G.; STENSEL, H.D.; BURTON, F.L. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** McGraw Hill Education. Bookman, 2003 ed.4, p.1286-1295.
- 71 MINDAT. Hudson Institute of Mineralogy. The Mineralogy of Manganese. 2005. **The Mineralogy of Manganese.** Disponível em: <<https://www.mindat.org/element/Manganese>>. Acesso em: 29/05/2018.
- 72 MISHRA, R. K.; ROUT, P.C.; SARANGI, K. e NATHSARMA, K. C. Solvent extraction of zinc, manganese, cobalt and nickel from nickel laterite bacterial leach liquor using sodium salts of TOPS-99 and Cyanex 272. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.26, p. 301–309, 2016.
- 73 MMA. **Poluentes atmosféricos.** Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos>>. Acesso em: 24/10/2017.
- 74 MOZAFARI, M.; SEYEDPOUR, S. F.; SALESTAN, S.K.; RAHIMPOUR, A.; SHAMSABADI, A.R.; FIROUZJAEI, M.D.; ESFAHANI, M.R.; TIRAFERRI, A.; MOHSENIAN, H.; SANGERMANO, M.; SOROUSH, M. Facile Cu-BTC surface

- modification of thin chitosan film coated polyethersulfone membranes with improved antifouling properties for sustainable removal of manganese. **Journal of Membrane Science**, v.588, p. 117200, 2019.
- 75 MORUZZI, R.B e REALI, M.C.P. Oxidação e Remoção de Ferro e Manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial - uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.4, n. 1, p. 29-43, 2012.
- 76 NATURALTEC. **Membranas de Filtração e Ultrafiltração**. Disponível em: <<http://www.naturaltec.com.br/ultrafiltracao/>>. Acesso em: 18/11/2018.
- 77 MINISTÉRIO DO TRABALHO. **Norma Regulamentadora nº.15- Atividades e Operações Insalubres**. Brasília, 2015.
- 78 NISHIMURA, T. E UMETSU, Y. Separation of cobalt and nickel by ozone oxidation. **Hydrometallurgy**, v.30, n.1-3, p. 483-497, 1992.
- 79 NISHIMURA, T. e UMETSU, Y. Oxidative Precipitation of Arsenic (III) With Manganese (II) and Iron (II) in Dilute Acidic Solution by Ozone. **Hydrometallurgy**, v.62, p.83-92, 2001.
- 80 OHLWEILER, O.A. **Teoria e prática da Análise quantitativa inorgânica**. Universidade de Brasília, 1968, v.2, p.469-476.
- 81 OLIVEIRA, S.M.B. Estágio atual do conhecimento acerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. **Revista do Instituto Geológico**, v.11, n.2, 1990. Disponível em: <<http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rig/article/download/8799/8066>>. Acesso em 04/06/2018.
- 82 OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**, Wiley: Germany, 2003, p.155.
- 83 OXLEY, A.; SMITH, M. E.; CACERES, O. Why heap leach nickel laterites? **Minerals Engineering**, v.88, p. 53-60, 2016.
- 84 OZONIOBRAS. **Manual de operação do gerador de ozônio**. Araçatuba, 2017.
- 85 PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. IWA Publishing, 2004, ed.1, p. 1-6.
- 86 PATIL, D.S, CHAVAN, S.M., OUBAGARANADIN, J.U.K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, n.1, p.468-487, 2016.

- 87 PEREZ, I.D. **Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica de minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605**. 2018. 162 p. Dissertação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 88 PHENOMWORLD. **Specifications**. Disponível em: <<https://www.phenom-world.com/desktop-scanning-electron-microscopes/phenom-pro>>. Acesso em: 9/11/2018.
- 89 PHILOZON. **Sobre o ozônio. Propriedades físicas**. Disponível em: <<http://www.philozon.com.br/sobre-o-ozonio/propriedades-fisicas/>>. Acesso em: 25/09/2018.
- 90 POST, J. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Colloquium Paper**, v.96, p.3447–3454, 1999.
- 91 POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**, National Association of Corrosion Engineers, 1974, ed 2.
- 92 PUIGDOMENECH, I. **Chemical Equilibrium Diagrams**, KTH, fevereiro/2010. Disponível em: <<https://www.kth.se/che/medusa/chemeq-1.369367>>. Acesso em 01/2020.
- 93 QUARESMA, L.F. **Relatório Técnico 19. Perfil da mineração de manganês**. Projeto Estal. Ministério de Minas e Energia (MME). Banco Mundial, agosto/2019. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53\\_RT78\\_Analise-sxntese\\_da\\_mineraxo\\_brasileira.pdf/8d5bddee-41a1-4c03-b1fe-31b453713ed5](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53_RT78_Analise-sxntese_da_mineraxo_brasileira.pdf/8d5bddee-41a1-4c03-b1fe-31b453713ed5)>. Acesso em: 25/07/2019.
- 94 RAKNESS, K.L. **Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation and Optimization**. AWWA, 2005, ed.1, p.1-3, 17, 47-49, 96.
- 95 RECKHOW, D.A.; KNOCKE, W.R.; KEARNEY, M.J.; PARKS, C.A. Oxidation of Iron and Manganese by Ozone. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v.13, n.6, p.675-695, 1991.
- 96 ROCHA, R.A e AFONSO, J.C. Manganês. Química Nova na escola. **XVI Encontro Nacional de ensino de química**. Salvador, Bahia, v.34, n.2, p.103-105, 2012.
- 97 ROSAS, C.A.C. **Synthesis and application of manganese dioxide coated magnetite for removal of metal ions from aqueous solutions**. 2010. Masters

Dissertation. Faculty of Chemical Engineering and Process Engineering, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Germany.

- 98 RSC. Royal Society of Chemistry. **Periodic Table. Manganese**. Disponível em: <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/25/manganese>>. Acesso em: 29/05/2018.
- 99 SADYRBAEVA, T.Z. Hybrid liquid membrane - Electrodialysis process for extraction of manganese(II), **Desalination**, v.274 (1–3), p. 220-225, 2011.
- 100 SAMPAIO, J.A; ANDRADE, M.C; DUTRA, A.J.B; PENNA, M.T.M. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações. Manganês**. Cetem – MCT. **Centro de Tecnologia Mineral**, ed. 2, p.633-648.
- 101 SANTANA, A. **Manganês**. DNPM. 2008. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-2-manganes>>. Acesso em: 25/05/2018.
- 102 SATO, M.; TEWALT, S.J.; DULONG, F.T.; NEUZIL, S.G.; KOLKER e DENNEN, K.O. Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage Waters. **Proceedings in National Meeting of the American Society of mining and reclamation**, p. 1166-1177, 2005.
- 103 SHAHREZA, S.O.; MOKHTARIAN, N. e BEHNAM, S. Optimization of Mn removal from aqueous solutions through electrocoagulation. **Environmental Technology**, v.41(70), p. 890-900, 2020.
- 104 SILVA, B.H.L e MELO, M.A.B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de Bäcklund. **Química Nova**, v.38, n.3, p.309-315, 2015.
- 105 SILVA, C.S. **Níquel**. DNPM, 2009. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984)>. Acesso em: 29/05/2018.
- 106 SILVA, C.S. **Sumário Mineral**, v.15, 2015. DNPM. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 04/06/2018.
- 107 SOLIMAN, N.K. e MOUSTAFA, A.F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 10235-10253, 2020.

- 108 SOO-JIN, P., MIN-KANG, S. **Interface Science and Composites**, Elsevier, UK, 2011, v.18.
- 109 SUZUKI, T., WATANABE, Y., OZAWA, G., IKEDA, S. Removal of soluble organics and manganese by a hybrid MF hollow fiber membrane system. **Desalination**, v. 117, n. 1–3, p. 119-129, 1998.
- 110 TAFFAREL, S.R. e RUBIO, J. Removal of Mn <sup>2+</sup> from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 1131-1138, 2010.
- 111 TAYLOR, A. **Developments in Hydromet Processing of Nickel Laterites**, 2016. Disponível em: <<https://www.altamet.com.au/wp-content/uploads/2016/10/ALTA-MetBytes-Developments-in-Hydromet-Processing-of-Nickel-Laterites.pdf>>. Acesso em: 08/06/2020.
- 112 TCHOBANOGLOUS, G.; HOWE, K.J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R. **Principles of Water Treatment**. MWH, Wiley, 2012, p.538-542.
- 113 TEIXEIRA, L.; SANTOS, J.; COSTA, V.; YOKOYAMA, L. e SARMIENTO, C. Preliminary Studies on Precipitating Manganese Using Caro's Acid and Hydrogen Peroxide. **Mine Water and the Environment**, v.29, p.154-157, 2010.
- 114 TEIXEIRA, A.C.S.C e FONSECA, C.F. Absorção do ozônio em água utilizando coluna de parede molhada com promotor de película. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, outubro, 2014.
- 115 TEIXEIRA, J.B.G. **Minério de níquel sulfetado no Brasil. Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios, cap.1** Academia Brasileira de Ciências, 2016. Disponível: <http://www2.igc.usp.br/cordani/wp-content/uploads/2018/05/Livro-Recursos-Minerais-no-Brasil.pdf>
- 116 TAN, T.H.; MO, K.H.; LING, T.C. e LAI, S.H. Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal, **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100684, 2020.
- 117 TIAN, Q.; XIN, Y.; GUO, X.; WANG, H. e TINGGANG, Y. Thermodynamic equilibrium of hydroxyl complex ions in the Co<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O system [J]. **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**. v.24, p.1901–1906,2014.
- 118 TIAN, Q.; XIN, Y.; WANG, H. e GUO, X. Potential-controlled selective recovery of manganese and cobalt from cobalt slag leaching solution. **Hydrometallurgy**, v. 169, p-201-26, 2017.

- 119 TOBIASON, J.E., BAZILIO, A., GOODWILL, J., MAI, X., NGUYEN, C. Manganese Removal from Drinking Water Sources. **Current Pollution Reports**, v.2, p. 168–177, 2016.
- 120 UNESC. **Unesc participa de projeto inédito no Brasil para recuperação de áreas degradadas pela mineração**, 2015. Disponível em: <<http://www.unesc.net/portal/aicom/blog/30524>>. Acesso em: 13/11/2018.
- 121 USGS. United States Geological Survey. **Nickel Statistics and Information/Annual Publications/Mineral Commodity Summaries**. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/nickel-statistics-and-information>>. Acesso em: 19/08/2019.
- 122 VALE. **Manganês**. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/manganese/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 9/09/2017.
- 123 VAN LEEUWEN, J.H. Proposed OS&E Requirement: Measuring Ozone Dosage. **Ozone: Science & Engineering**, v.37(2), p.191-192, 2015.
- 124 VOGEL, A.I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; BASSET, J. **Análise Química Quantitativa**. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992, ed. 5, p.314-321.
- 125 VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, n.7, p. 1443–1467, 2003.
- 126 WANDERLEY, K.B Recuperação de magnésio do licor de lixiviação de minério limonítico por cristalização. 2018. 110 p. Dissertação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 127 WORLD HEALTH ORGANIZATION, WHO. **A global overview of national regulations and standards for drinking water quality**, 2018.
- 128 ZHANG, W.; CHENG, C.Y.; PRANOLO, Y. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. **Hydrometallurgy**, v.101, p. 58–63, 2010.
- 129 ZHANG, W. e CHENG, C.Y. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. **Hydrometallurgy**, v.89, p.137–159, 2007.

- 130 ZHANG, W. e CHENG, C.Y. Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. **Hydrometallurgy**, v.89, p. 160–177, 2007.
- 131 ZHANG, W.; SINGH, P.; MUIR, D.M. SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> as an oxidant in hydrometallurgy. **Minerals Engineering**, v.13 (13), p.1319-1328, 2000.
- 132 ZHANG, W.; SINGH, P.; MUIR, D.M. Oxidative precipitation of manganese with SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and separation from cobalt and nickel. **Hydrometallurgy**, v.63 (2), p.127– 135, 2002
- 133 ZHU, Z.; YOKO, P.; CHENG, C.Y. Recovery of cobalt and manganese from nickel laterite leach solutions containing chloride by solvent extraction using Cyphos IL 101. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 213–218, 2017.