

APLICAÇÃO DO SULFETO BIOGÊNICO COMO ALTERNATIVA PARA REMOÇÃO DE COBRE E DE NÍQUEL PRESENTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS¹

Flávia Donária Reis²
 Versiane Albis Leão³

Resumo

Em processos hidrometalúrgicos, o uso da precipitação de sulfetos metálicos para recuperação de metais em solução vem ganhando destaque nas últimas décadas devido às vantagens apresentadas por este processo em relação aos tradicionais métodos empregando hidróxidos. Em sintonia com esta tendência encontra-se a aplicação do sulfeto biogênico em substituição às fontes químicas tradicionais. Diante disso, o presente trabalho avaliou o uso do sulfeto biogênico para remoção de cobre e de níquel presentes em efluentes industriais através da precipitação dos respectivos sulfetos metálicos. Os melhores valores de pH inicial para remoção de cobre e de níquel foram, respectivamente, 2 e 5, para os quais os teor residual do metal foi de 0,28 mg.L⁻¹ para cobre e de 0,09 mg.L⁻¹ para o níquel. O emprego do sulfeto biogênico mostrou-se como uma alternativa ao sulfeto de sódio para as remoções de cobre e de níquel, apresentando-se apropriado para adequar efluente industrial conforme a legislação vigente.

Palavras-chave: Sulfeto biogênico; Precipitação de metais; Tratamento de efluentes.

BIOGENIC SULFIDE APPLICATION FOR COPPER AND NICKEL REMOVAL FROM INDUSTRIAL EFFLUENT

Abstract

In hydrometallurgical processes, the use of metal sulfide precipitation to take metals in solution away has been in advance in recent decades due to the advantages presented by this process over traditional methods employing hydroxides. In line with this trend, the application of biogenic sulfide rises to replace the traditional chemical sources. Thus, the present study evaluated the use of biogenic sulfide to removal copper and nickel present in industrial effluent by precipitation of respective metal sulfide. The optimum initial pH value for copper and nickel removal were, respectively, 2 and 5, for which the residual metal was 0.28mg.L⁻¹ for copper and 0.09mg.L⁻¹ for nickel. The use of biogenic sulfide showed up as an alternative to sodium sulfide for the of copper and nickel removal, presenting suitable for industrial effluent accordance with current legislation.

Key words: Biogenic sulfide; Metals precipitation; Effluent treatment.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Bacharel em Química Industrial. Msc., doutoranda em Engenharia de Materiais, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista. Dr. Professor Adjunto. UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

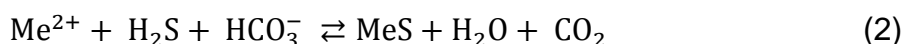
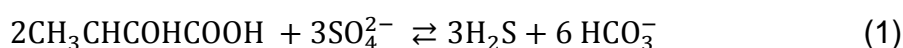
1 INTRODUÇÃO

Os processos minero-metalúrgicos geram efluentes ácidos com elevado teor de metais dissolvidos, os quais podem causar sérios danos ambientais.^(1,2) Muitas tecnologias estão sendo desenvolvidas e são utilizadas para o tratamento desses efluentes, baseados em métodos químicos, físicos e biológicos⁽³⁻⁶⁾ que englobam cementação, extração por solventes, eletrodeposição, complexação, absorção em resina em troca iônica, carvão ativado, flotação e a precipitação.⁽²⁾ Uma quantidade significativa de pesquisas tem sido desenvolvida para os processos de precipitação para o tratamento de efluentes.⁽⁷⁾

A precipitação é um processo complexo e influenciado por vários fenômenos, tendo a nucleação, o crescimento e, eventualmente, a aglomeração e quebra da partícula como etapas do processo.⁽⁸⁾

O tratamento de efluentes com intuito de adequá-los para o descarte conforme a resolução 357 do Conama,⁽⁹⁾ bem como o reuso dessa água tratada, é imperativo no setor industrial como um todo, inclusive do setor minero-metalúrgico. No caso brasileiro, geralmente utiliza-se a elevação do pH e subsequente precipitação de metais pela adição de cal. Em processos hidrometalúrgicos e no tratamento de efluentes contendo metais, o uso da precipitação de sulfetos metálicos para recuperação de metais em solução vem ganhando destaque nas últimas décadas devido às vantagens apresentadas por este processo em relação aos tradicionais métodos empregando hidróxidos.⁽⁷⁾ O sulfeto de hidrogênio pode ser produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS), através de um processo que permite um manuseio mais seguro, com menor custo de produção⁽¹⁰⁾ e possibilidade de produção in loco, sem a necessidade de armazenamento. Comparando-se o processo biológico com a precipitação dos metais com cal, verifica-se que os íons sulfeto, biogenicamente gerados, precipitam metais para níveis, em solução, menores que os observados com a adição de hidróxido de cálcio e os sulfetos precipitados são mais estáveis do que os hidróxidos dos respectivos metais.⁽³⁾ Além disso, o volume e a toxicidade do lodo produzido são menores, os metais precipitados podem ser reciclados (comercializados) e os custos de operação e manutenção são considerados menores do que aqueles no qual é utilizado a cal.⁽¹⁰⁾

Segundo Grigoryan et al.,⁽¹¹⁾ as BRS são microrganismos anaeróbios capazes de produzir sulfeto de hidrogênio a partir de sulfato. O uso de BRS para a produção de sulfeto se dá em ambiente redutor, sendo que as mesmas reduzem sulfato em presença de matéria orgânica (doador de elétrons). A oxidação da fonte de elétrons para a redução de sulfato a sulfeto produz alcalinidade na forma de HCO_3^- , a qual eleva o pH do meio,⁽¹²⁾ conforme a Equação 1, para a oxidação do lactato. A equação geral que descreve a precipitação de metais pelo sulfeto biogênico pode ser escrita conforme a Equação 2, na qual a alcalinidade consome a acidez produzida durante a formação da espécie sólida MeS.



Segundo Jiménes-Rodríguez et al.,⁽¹³⁾ a remoção de metais por processos biotecnológicos envolve dois estágios: a produção de H_2S pelas BRS e a precipitação dos metais por este sulfeto biologicamente produzido, o que pode ocorrer dentro do mesmo reator ou em reatores separados.

A resolução n°357, emitida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama em 17 de março de 2005⁽⁹⁾ estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, sendo que o pH do efluente deve estar na faixa de 5 a 9. Para o caso dos metais cobre e níquel, os valores máximos permitidos no efluente são, respectivamente, $1,0\text{mg.L}^{-1}$ e $2,0\text{mg.L}^{-1}$. Logo, a precipitação de metais com sulfeto é uma das tecnologias disponíveis e contribui para que a legislação seja atendida.

O propósito deste trabalho concerne à etapa de precipitação de metais pela aplicação do sulfeto biogênico produzido a partir de redução de sulfato por BRS para tratamento de efluentes contendo cobre e níquel.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo de Soluções

As soluções contendo cobre ou níquel foram preparadas, respectivamente, a partir dos sais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., ambos da marca Synth. Para eliminar o oxigênio dissolvido nas soluções, foi borbulhado nitrogênio gasoso por 15 minutos nas soluções contendo metal. Os ajustes de pH foram feitos com solução de ácido clorídrico a 10% (v/v) ou de hidróxido de sódio a 10% (v/v). Para realizar as medidas dos valores do pH, utilizou-se o pHmetro Handylab 1, fabricado pela Schott.

A fonte de sulfeto biogênico utilizada foi gerada em dois reatores do tipo UASB e leito fluidizado.

2.2 Análises Físico-Químicas

As análises químicas dos teores de cobre e de níquel em solução foram feitas por espectrometria de emissão por fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) fabricado pela varian Inc, modelo 725-ES.

O teor de sulfeto foi determinado por titulação com iodeto de potássio. Este método titulométrico consiste na precipitação do sulfeto presente na amostra com acetato de zinco na forma de sulfeto de zinco (ZnS), tal precipitado é lavado para retirar-se eventuais impurezas e transferido para um erlenmeyer onde é reduzido com uma solução saturada de iodo em meio ácido; o iodo excedente é, então, quantificado pela titulação com tiosulfato de sódio em presença de amido, constituindo-se uma retrotitulação.⁽¹⁴⁾

A identificação das fases mineralógicas presentes nos precipitados formados foi feita por difração de raios-X, utilizando o equipamento fabricado pela Shimadzu, modelo XRD6000, com monocromador de grafite, intervalo $(10 - 70) 2\theta$, step 0,01, voltagem 40 kV e 20mA.

2.3 Ensaios de Remoção de Cobre e Níquel em Sistema Batelada

Para ajustes das variáveis do sistema contínuo, como tempo de residência, vazão e volume necessário das soluções de sulfeto e do metal, no caso cobre ou níquel, foi feito, inicialmente, uma avaliação da cinética de remoção dos metais em batelada. Para este estudo cinético, utilizou-se a solução de cobre ou de níquel preparadas na concentração de 190mg.L^{-1} e concentração de sulfeto biogênico equimolar, dependendo do metal em estudo (com isso, a concentração do metal dentro do reator era de 95mg.L^{-1}). Foram utilizados 800mL da solução do metal e 800mL da solução de sulfeto. O tempo total de ensaio foi de 2 horas, sendo que para os

10 minutos iniciais, foi coletada uma amostra a cada 2 minutos. Até 60 minutos, coletou-se uma amostra a cada 5 minutos e a partir daí, uma amostra a cada 10 minutos. As amostras foram coletadas em seringa de 10mL, sendo este o volume de amostra retirada, e filtradas em unidade filtrante HV em polietileno com membrana Durapore® de 0,45µm, acopladas às seringas. Utilizou-se 1 gota de ácido nítrico p.a. para preservação das amostras filtradas para posterior análise química de cobre ou níquel.

2.4 Ensaios de Remoção de Cobre e Níquel em Sistema Contínuo

Neste ensaio, colocou-se o efluente do reator de redução de sulfato em contato com a solução monoelemento, contendo cobre ou níquel, em um reator agitado com volume útil de 325mL para avaliação do efeito do pH e da supersaturação na remoção dos metais.

As soluções contendo cobre ou níquel e a solução de sulfeto biogênico foram bombeadas para o reator com o auxílio de uma bomba dosadora peristáltica, de dois canais, modelo 626, fabricada pela Milan Produtos Científicos. As soluções de cobre foram utilizadas com os valores de pH de 1, 2 e 4 e as soluções de níquel, com os valores de pH de 3, 5 e 7. Além dos valores de pH, variou-se também a proporção estequiométrica de metal e de sulfeto de forma a variar-se a supersaturação do sistema, sendo que o pH da solução de cobre foi mantido em 1 e, para o níquel, em 3. Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$).

Nestes ensaios de remoção de níquel e cobre, uma amostra de 25mL foi coletada no dreno a cada tempo de residência, totalizando 10 amostragens. Estas amostras foram filtradas em unidade filtrante HV em polietileno com membrana Durapore® de 0,45µm e a eficiência da remoção do metal foi determinada pela análise do teor de metal remanescente na solução após a precipitação com sulfeto biogênico. No precipitado formado, realizaram-se análises de difração de raios-X para identificação da fase formada.

3 RESULTADOS

Tabela 1. Resultados dos ensaios realizados em batelada com sulfeto biogênico para remoção de cobre em solução

pH _{inicial}	(Cu ²⁺):(S ²⁻)	pH _{final}	(Cu ²⁺) _{inicial} (mg.L ⁻¹)	(S ²⁻) _{inicial} (mg.L ⁻¹)	(Cu ²⁺) _{final} (mg.L ⁻¹)	(S ²⁻) _{final} (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
1,2	1:1	5,5	186,8	98,0	31,76	13,44	83,00
2,0	1:1	6,3	186,8	98,0	0,28	0,00	99,85
4,1	1:1	7,4	186,8	98,0	1,43	4,32	99,23
1,3	1:1,5	8,9	90,1	98,0	5,66	57,31	93,72

Tabela 2. Resultados dos ensaios realizados em batelada com sulfeto biogênico para remoção de níquel em solução

pH _{inicial}	(Ni ²⁺):(S ²⁻)	pH _{final}	(Ni ²⁺) _{inicial} (mg.L ⁻¹)	(S ²⁻) _{inicial} (mg.L ⁻¹)	(Ni ²⁺) _{final} (mg.L ⁻¹)	(S ²⁻) _{final} (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
3,1	1:1	7,3	172,1	98,0	46,50	15,96	72,98
5,3	1:1	9,4	172,1	98,0	0,09	0,00	99,95
6,8	1:1	10,7	172,1	98,0	0,23	85,66	99,87
3,2	1:1,5	5,2	90,7	98,0	3,26	43,82	96,41

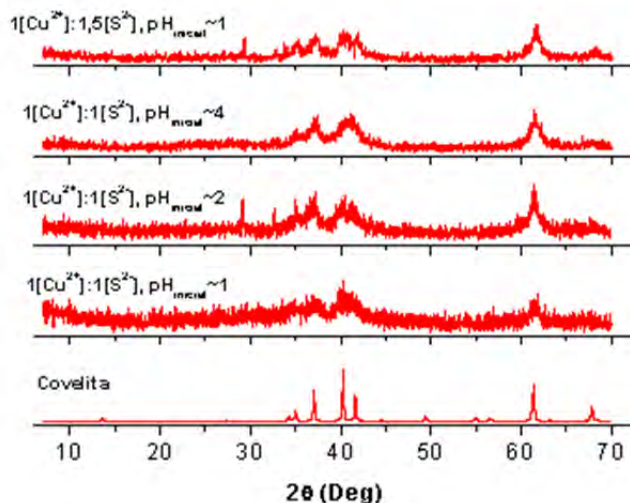


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos precipitados de cobre formados durante os ensaios realizados com sulfeto biogênico, e difratograma padrão da covelita.

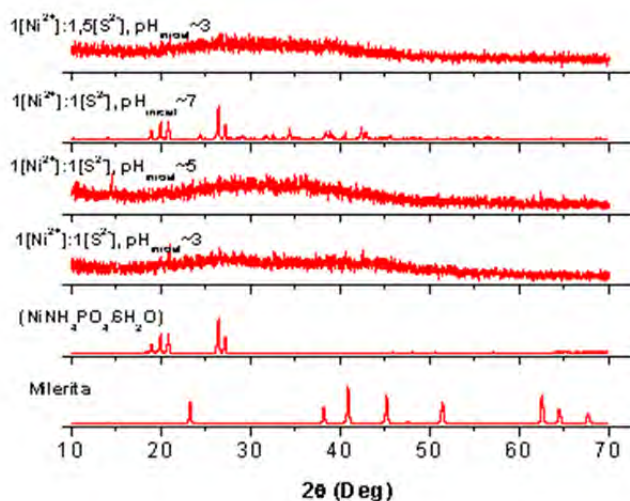


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos precipitados de níquel formados durante os ensaios realizados com sulfeto biogênico e difratogramas padrões da milerita e do fosfato hexahidratado de amônio e níquel.

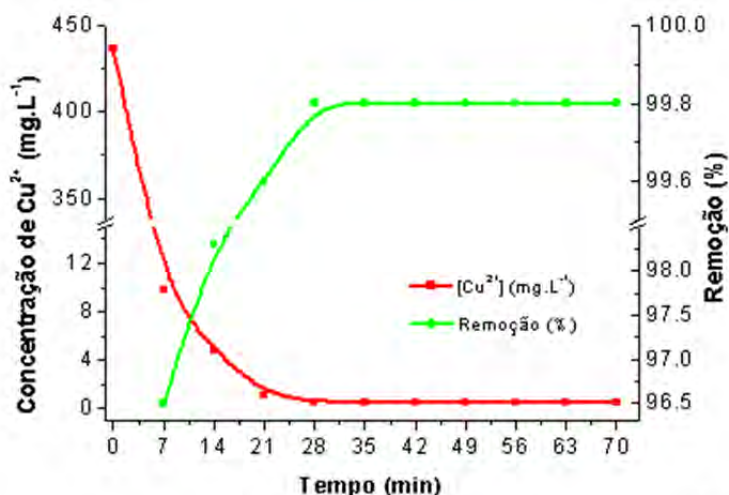


Figura 3. Cinética de precipitação de cobre em solução sintética a 437mg.L⁻¹ com sulfeto biogênico em sistema contínuo para 1(Ni²⁺):1(S²⁻), pH inicial da solução em 2, tempo de residência de 7 minutos e temperatura de 22±2°C.

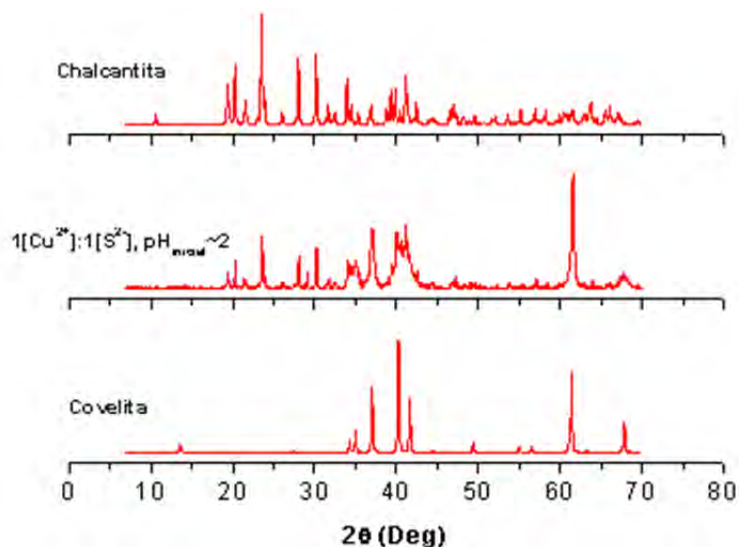


Figura 4. Difratoograma de raios-X para o precipitado de cobre em sistema contínuo com sulfeto biogênico e difratogramas padrões da covelita e da chalcantita.

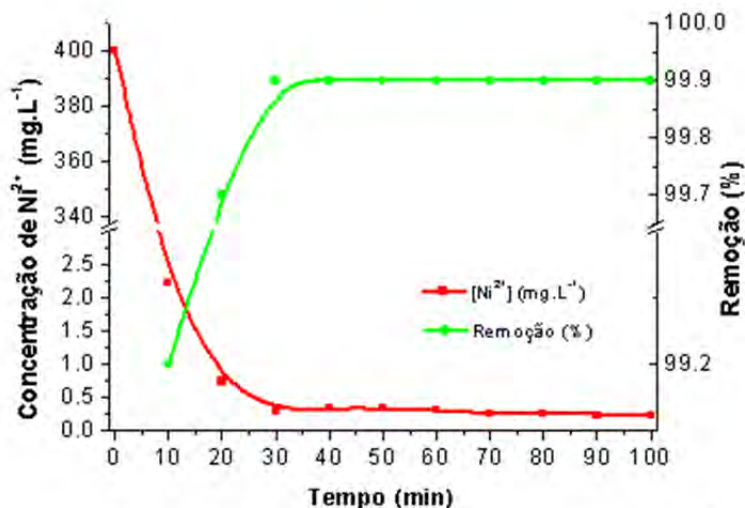


Figura 5. Cinética de precipitação de níquel em solução sintética a 400mg.L^{-1} com sulfeto biogênico em sistema contínuo; proporção estequiométrica entre níquel e sulfeto e valor inicial de pH da solução em 5, tempo de residência de 10 minutos e temperatura $22\pm 2^\circ\text{C}$.

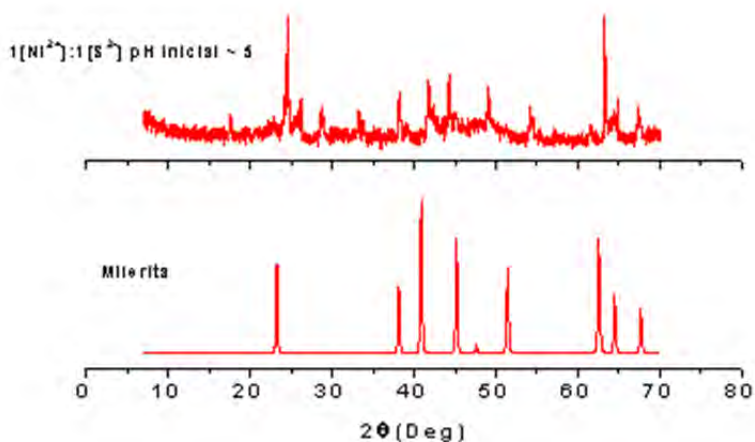


Figura 6. Difratoograma de raios-X do precipitado de níquel com sulfeto biogênico em sistema contínuo e difratograma padrão da milerita.

4 DISCUSSÃO

Os resultados da remoção de cobre e de níquel com sulfeto biogênico indicam que a remoção destes metais não foi beneficiada em valores de pH mais baixos (pH 1 para o cobre e 3 para o níquel), o que é devido a maior solubilidade do sulfeto metálico em pH mais baixo. Luptakova e Kusnierova⁽¹⁵⁾ também utilizaram sulfeto biogênico para remover cobre em solução e, de forma similar ao encontrado nesse trabalho, o valor mais adequado de pH foi de 2,5. O comportamento da remoção de cobre com sulfeto biogênico foi similar ao reportado na literatura, uma vez que, em valores de pH próximos a 1 e para a condição de excesso de sulfeto, a remoção do referido metal não foi beneficiada devido a formação de complexos, conforme observado por Cao et al.⁽¹⁶⁾

Os resultados obtidos para a remoção de níquel com sulfeto biogênico indicam que o valor de 5 para o pH inicial da solução do metal foi o mais apropriado, o que corrobora com o trabalho de Bijmans et al.⁽¹⁾ Em pH inicial de 6,8, a concentração de níquel também atingiu níveis abaixo de 1mg.L^{-1} prescrito na legislação,⁽⁹⁾ porém, a concentração de sulfeto residual não foi condizente com a relação estequiométrica, indicando que neste pH, o níquel foi removido por outra espécie presente na solução de sulfeto biogênico. Esposito et al.⁽¹⁷⁾ também observaram a interferência de outras espécies presentes na solução de sulfeto biogênico, como o fosfato e o carbonato, quando esses autores estudaram a precipitação de zinco com sulfeto biogênico.

Pelos difratogramas de raios-X dispostos na Figura 1, observa-se que, para todas as condições de ensaio, o cobre foi precipitado como covelita (CuS), apesar de ser evidente a falta de cristalinidade dos precipitados.

Na Figura 2, pode-se observar os difratogramas de raios-X dos precipitados de níquel formados durante os ensaios realizados com sulfeto biogênico. Comparando o difratograma para o precipitado $1(\text{Ni}^{2+}):1(\text{S}^{2-})$, pH ~ 7 com os dados da Tabela 2, observa-se que o níquel foi precipitado na forma de fosfato e não como sulfeto, o que justifica a concentração residual de sulfeto de $85,66\text{mg.L}^{-1}$ para uma eficiência de remoção de 99,87%, em condição de proporção estequiométrica entre os íons níquel e sulfeto. A presença de fosfato na solução do bioreator, contendo o sulfeto biogênico é oriunda dos nutrientes utilizados para o crescimento das BRS. Para as demais condições de ensaio para a precipitação de cobre e de níquel, a fase das partículas formadas apresentou-se como amorfa, não sendo possível sua identificação por difração de raios-X.

Como pode ser observado pela Figura 3, a partir de 28 minutos de ensaio, o que equivale a quatro tempos de residência, a eficiência de remoção de cobre permanece constante em 99,8%, o que corresponde a uma concentração residual deste metal em solução de $0,5\text{mg.L}^{-1}$. O pH do meio reacional era de 7,8 durante todo ensaio. No estudo feito por Bhagat et al.⁽¹²⁾ para a precipitação de cobre em solução sintética, na concentração de 1080mg.L^{-1} , com sulfeto biogênico e proporção estequiométrica entre o metal e sulfeto, o pH do meio reacional era de 7,6 e o teor residual de cobre em solução foi de 7,12 mg/L (99,3% de eficiência de remoção). Através dos difratogramas de raios-x dispostos na Figura 4, observa-se que o cobre foi precipitado com sulfeto biogênico na forma de covelita.

Observa-se, pela Figura 5, que a partir de 20 minutos de ensaio, o teor residual de níquel em solução já está inferior à concentração residual máxima estabelecida⁽⁹⁾, de 2mg.L^{-1} , sendo que a eficiência de remoção do metal permaneceu estável em 99,9% à partir de 40 minutos de ensaio (quatro tempos de residência), com teor residual de $0,25\text{mg.L}^{-1}$. Neste estudo, o pH do meio reacional manteve-se constante em 8,5

durante todo tempo de ensaio. Bijmans et al.⁽¹⁾ também estudaram a precipitação de níquel, em sistema contínuo com sulfeto biogênico e obtiveram uma eficiência de remoção de 99,6%. Estes pesquisadores utilizaram uma solução sintética com concentração do metal de 1000mg.L⁻¹ e pH ajustado para 5,5; dessa forma, o teor residual de níquel em solução de foi 0,4mg.L⁻¹. A precipitação de níquel em sistema contínuo, com sulfeto biogênico, apresentou teor residual do metal inferior ao apresentado para cobre durante a precipitação com a mesma fonte de sulfeto. Pela Figura 6, observa-se que milerita (NiS) é a fase dos precipitados de níquel com sulfeto biogênico.

5 CONCLUSÃO

O uso do sulfeto biogênico, em condição de proporção estequiométrica, possibilita a precipitação de cobre em pH 6,5 e de níquel em pH 5, também a níveis residuais abaixo do prescrito na legislação. Estas foram as melhores condições para a precipitação destes metais com sulfeto biogênico, porém a formação de sulfeto metálico está condicionada à composição da solução que contém o sulfeto biogênico e ao valor do pH do meio, sendo que a precipitação pode ocorrer na forma de outros compostos como fosfato, por exemplo.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências FINEP, FAPEMIG, CNPq e CAPES, à Vale e à UFOP pelo suporte fornecido para a realização deste trabalho, e em especial ao CNPq pelo fornecimento das bolsas fornecidas para Flávia Donária Reis e Versiane Albis Leão.

REFERÊNCIAS

- 1 BIJMANS, M.F.M.v.H., P.J; DAR, S.A.; DOPSON, M.; LENS, P.N.L.; BUISMAN, C.J.N., Selective recovery of nickel over iron from a nickel-iron solution using microbial sulfate reduction in a gas-lift bioreactor. *Water Research*, 2009. 43: p. 853-861.
- 2 TOKUDA, H.K., D.; MIHARA, N.; MATSUDA, H.; FUKUTA, T., Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni, Sn with H₂S in single-metal and multi-metal systems. *Chemosphere*, 2008. 73: p. 1448-1452.
- 3 BOONSTRA, J.v.L., JANSSEN, G.; DJIKMAN, H.; BUISMAN, C.J.N. Biological treatment of acid mine drainage. in *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the mining of the 21st Century - Proceedings of the International BioHydrometallurgy Symposium*. 1999.
- 4 KAKSONEN, A.H.V.-R., M.L.; PUHAKKA, J.A., Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Research*, 2003. 37: p. 255-266.
- 5 RITCEY, G.M., Tailing's management in gold plant. *Hydrometallurgy*, 2005. 78: p. 3-20.
- 6 Sheoran, A.S., V. Sheoran, and R.P. Choudhary, Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review. *Minerals Engineering*, 2010. 23(14): p. 1073-1100.
- 7 van HILLE, R.P.P., K.A.; LEWIS, A.E., Copper sulphide precipitation in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 2005. 60: p. 2571-2578.
- 8 AL-TARAZI, M.H., A.B.M.; AZZAM, M.O.J.; YAHYA, S.A.; VERSTEEG, G.F., Crystallization kinetics of ZnS precipitation: an experimental study using the mixed-

- suspension-mixed-product-removal (MSMPR) method. *Crystallization Research Technology*, 2004. 39.
- 9 BRASIL, Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento de condições e padrões de efluentes, CONAMA, Editor 2005. p. 23.
 - 10 HUISMAN, J.L.S., G.; SCHULTZ, C., Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 2006. 83: p. 106-113.
 - 11 GRIGORYAN, A.A.C., S. L.; BUZIAK, B.; LIN, S.; CAVALLARO, A.; ARENSDORF, J. J.; VOORDOUW, G., Competitive Oxidation of Volatile Fatty Acids by Sulfate- and Nitrate-Reducing Bacteria from an Oil Field in Argentina. . *Applied Environmental Microbiology*, 2008. 74: p. 4324-4335.
 - 12 BHAGAT, M.B., J. E.; ANTUNES, A. P. M.; WHITELEY, C. G; DUNCAN, J. R., Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilizing biogenic sulphide. *Minerals Engineering*, 2004. 17: p. 925-932.
 - 13 JIMÉNES-RODRÍGUES, A.M.D.B., M.M.; BORJA, R.; SANCHEZ, E.; COLMENAREJO, M.F.; RAPOSO, F., Heavy metal removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulphide and effluent from anaerobic treatment: Effect of pH. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 165: p. 759-765.
 - 14 APHA, Standard methods for examination of water and wastewater, 20^a Ed.: Washington, 2002.
 - 15 LUPTAKOVA, A.K., M., Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB, in *Hydrometallurgy* 2005. p. 97-102.
 - 16 CAO, J.Z., G.; MAO, Z.; FANG, Z.; YANG, C., Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides. *Minerals Engineering*, 2009. 22: p. 289-295.
 - 17 Esposito, G., et al., Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation. *Separation and Purification Technology*, 2006. 51(1): p. 31-39.