

AVALIAÇÃO DO PRECIPITADO OBTIDO POR BIOSULFETOGENESE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA*

Patricia Magalhães Pereira Silva¹
Adriano Reis Lucheta²
Andre Luiz Vilaça do Carmo³
José Augusto Pires Bitencourt⁴
Wérica Colaço Barros Santos⁵
Tayná Diniz Frederico⁶
Guilherme Corrêa de Oliveira⁷
Ivan Patricio Nanucho Cuevas⁸
José Oswaldo Siqueira⁹
Joner Oliveira Alves¹⁰

Resumo

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é um efluente ácido rico em metais nocivos e alta concentração de sulfato, gerado pela exposição de sulfetos minerais a processos oxidativos. O tratamento biológico da DAM é uma alternativa para a remediação e recuperação dos metais dissolvidos, podendo tornar o processo economicamente viável. Em condições de anaerobiose, o sulfato na DAM é reduzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS) a sulfeto de hidrogênio (H_2S), precipitando os metais dissolvidos. O objetivo deste trabalho foi avaliar o precipitado mineral produzido seletivamente de uma DAM, coletada em uma mina da região Amazônica. A caracterização físico-química do mineral foi realizada por DRX, EDXRF e MEV. Os resultados apontam para a formação do mineral covellita (CuS), dado que as proporções atômicas (%Cu=63,64; %S=32,10), razão molar (Cu/S=1), planos basais e parâmetros de célula unitária foram similares à ficha cristalográfica ICDD. Os cristais obtidos possuem formação placóide, característico da covellita, com espessuras de faceta na faixa nanométrica.

Palavras-chave: Calcopirita; DAM; Cobre; Biosulfetogênese.

EVALUATION OF PRECIPITATE OBTAINED BY BIOSULFIDOGENESIS OF ACID MINE DRAINAGE

Abstract

Acid Mine Drainage (AMD) is an acidic effluent, toxic metals, and high sulphate rich, generated by the sulfide ores exposure to oxidative processes. The biological treatment of AMD is an alternative to remediation and dissolved metals recovery, which could collaborate to an economically self-sustainable process. Under anaerobic conditions, sulfate present in AMD is reduced by the sulfate-reducing bacteria (SRB) to hydrogen sulphide (H_2S), responsible to metals precipitation. The aim of this work was to evaluate the mineral precipitate selectively produced from an AMD, sampled at a copper mine in the Amazon region. The physicochemical mineral characterization was performed by XRD, EDXRF and SEM. Results showed the formation of covellite (CuS), due to atomic proportion (%Cu=63.64; %S=32.10), molar ratio (Cu/S=1), basal planes, and cell parameters similar to crystallography ICDD profile. The obtained crystals have placoid formation, characteristic of the covellite, with facet thicknesses in the nanoscale range.

Keywords: Chalcopyrite; AMD; Copper; Biosulfidogenesis.

- ¹ *Química, Doutora em Geoquímica e Geologia, Assistente de Pesquisa no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*
- ² *Eng. Agrônomo, Doutor em Ciências, Pesquisador no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil*
- ³ *Químico Industrial, Mestre em Geologia e Geoquímica, Assistente de Pesquisa no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*
- ⁴ *Biólogo, Doutor em Biologia Marinha, Pesquisador Assistente no Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA - Brasil.*
- ⁵ *Química, Mestranda em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais, Bolsista no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*
- ⁶ *Bioteecnologista, Mestranda em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais, Bolsista no Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA - Brasil.*
- ⁷ *Biólogo, Doutor em Microbiologia, Pesquisador Titular no Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA - Brasil.*
- ⁸ *Bioquímico, Doutor em Biotecnologia Microbiana, Professor Associado, Facultad de Ingeniería y Tecnología, Universidad San Sebastián, Chile.*
- ⁹ *Eng. Agrônomo, Doutor em Ciência do Solo, Prof. Emérito da Universidade Federal de Lavras e Diretor Científico no Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA - Brasil.*
- ¹⁰ *Físico, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Diretor Executivo no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*

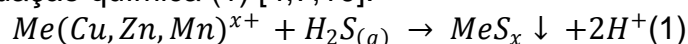
1. INTRODUÇÃO

O cobre (Cu) é um mineral encontrado na natureza na forma de óxidos ou sulfetado, sendo a calcopirita (CuFeS_2) a fonte mais abundante na crosta terrestre [1]. No ano de 2017, a produção nacional de minério de cobre atingiu 984.000 t, sendo que o Pará concentrou 72% deste valor [2]. Os processos tradicionais de extração do cobre, pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos, apresentam-se viáveis apenas para o emprego de minérios contendo altos teores do metal, gerando um acúmulo de grandes pilhas de estéréis e minérios de baixos teores de cobre nas minas, que ficam expostos à geração da Drenagem Ácida de Mina (DAM) [3].

A DAM é um fenômeno bioquímico no qual rochas contendo minerais sulfetados, por exemplo: pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), calcocita (CuS_2), entre outras, quando expostas ao oxigênio, atividade de micro-organismos quimiolitotróficos como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e percolação pela água, sofrem oxidação, produzindo uma solução ácida (pH <5) e com elevada concentração de sulfato, com valores máximos em torno de 20.000 g/L [4,5]. O contato da solução ácida com rochas e solos disponibiliza cátions metálicos (metais, metalóides) que podem ser lixiviados para lençóis freáticos, rios e solos, causando impactos nocivos ao meio ambiente. Apesar de sua ocorrência natural, a formação da DAM está atrelada à atividade da mineração, principalmente pela exposição de minérios sulfetados à superfície, e ao fechamento inadequado de minas [6,7]. Dessa forma, para evitar a poluição ambiental, a DAM deve ser devidamente remediada para que atinja características físico-químicas dentro dos padrões estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio-Ambiente para o lançamento de efluentes [8].

A remediação química/abiótica da DAM é normalmente realizada pela aplicação de substâncias alcalinas (ex. calcário), que neutralizam o pH e precipitam os metais dissolvidos na forma de hidróxidos e carbonatos, o que dificulta a sua recuperação. Apesar da simplicidade do processo, o lodo gerado deve ser removido para aterros sanitários, gerando custos de transporte e estocagem, além do risco de redistribuição dos metais por alterações no pH [9].

Uma alternativa ao tratamento químico da DAM é o processo de biorremediação, que além de ser uma solução ambientalmente mais vantajosa (sem produção de lodo), também apresenta menores custos operacionais e a oportunidade de recuperação de metais valiosos contidos no efluente na forma de sulfetos [10,11]. Em condições de anaerobiose, bactérias redutoras de sulfato acidófilas (BRS) utilizam compostos orgânicos (etanol, glicerol, etc.) ou inorgânicos (hidrogênio) como doadores de elétrons, e o íon sulfato (SO_4^{2-}) comoceptor final de elétrons, gerando o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ biologicamente e consumindo prótons. $\text{OH}_2\text{S}_{(g)}$ produzido pode ser utilizado para a recuperação dos metais presentes na DAM por meio da precipitação seletiva, como representada pela equação química (1) [4,7,10]:



Sulfetos metálicos, como o de cobre (CuS), produzidos a partir desta reação, sob temperatura ambiente (25 °C) e força iônica constante, podem cristalizar com a mesma estrutura mineral da covellita [12]. Neste aspecto, o objetivo deste trabalho

foi caracterizar acovellita (CuS) a partir da precipitação biossulfetogênica de uma DAM, coletada em uma mina de cobre na Região Amazônica.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Processo de Precipitação Biossulfetogênica a partir da DAM

Um biorreator sulfetogênico anaeróbico, com volume de trabalho de 2,3 L, inoculado com um consórcio de BRS acidófilas [13] e em operação por 165 dias em fluxo contínuo, foi utilizado para a produção biogênica de $H_2S_{(g)}$. O biorreator foi mantido sob condição anaeróbica através da injeção contínua (150 mL/min) de $N_2/CO_{2(g)}$ (70/30%) e controle automático do pH (4,5), temperatura (30 °C) e agitação (40 rpm). Este sistema foi alimentado com DAM sintética (pH 2,5) [14] estéril, tendo o glicerol (5 mM) como doador de elétrons para as BRS.

Uma amostra de DAM natural com pH = 5,1, contendo zinco ($0,12 mg.L^{-1}$), manganês ($10,50 mg.L^{-1}$) e cobre ($325,00 mg.L^{-1}$, acima do valor estabelecido pela CONAMA [8]) dissolvidos, foi coletada em uma mina de cobre na região Amazônica. A DAM foi filtrada em papel quantitativo faixa azul de 150 mm, transferida para um frasco lavador de gases (5 L) e aspergida durante 48 horas com o $H_2S_{(g)}$, produzido no biorreator, com $pH_{final} = 2,1$. O precipitado metálico obtido foi filtrado (filtração lenta) na mesma condição anterior e seco em estufa a 60 °C por 24h. A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo do processo empregado.

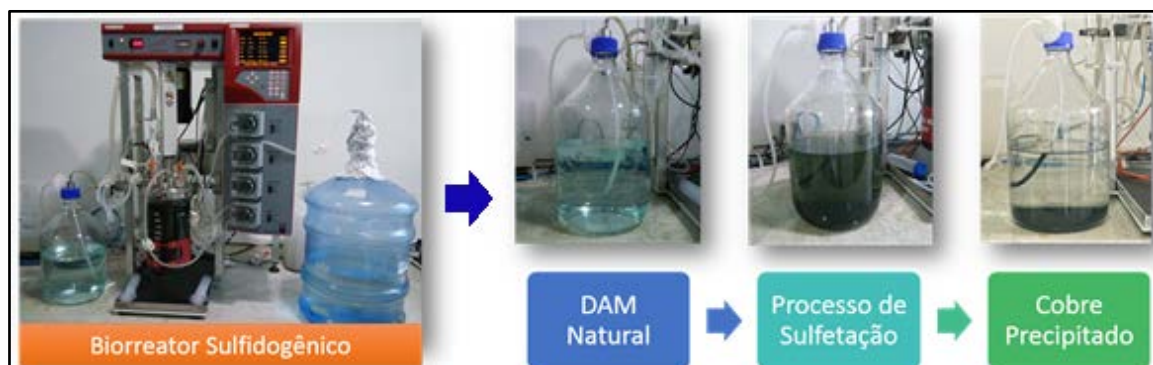


Figura 1: Processo de precipitação do cobre solúvel através do contato com o sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzido pelo consórcio microbiano no reator sulfetogênico.

2.2. Caracterização Química, Estrutural e Morfológica do Precipitado Metálico

A composição química foi realizada pela técnica do pó solto (aproximadamente 5 g) em Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), modelo PANalytical Epsilon 3^{XLE}, com tubo de Raios-X cerâmico de ródio e potência máxima de 15 W. O software Epsilon e a aplicação Omnian foram empregados para coleta e cálculo dos teores. Devido a forma de sulfeto da amostra, não foi realizada perda ao fogo. A composição mineralógica foi determinada por Difractometria de Raios X (DRX) empregando-se micropreparação em porta amostra de silício metálico, pelo método do pó, em equipamento modelo PANalytical Empyrean com tubo de Raios X (K_{α} 1,54 Å), potência máxima de 2,2 kW. As condições de operação foram: 4 a 75 °2 θ , 40 kV, 40 mA, passo 0,02°, tempo por passo de 55 s e refinamento realizado no software X'pert HighScore Plus. As micrografias foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento Tescan Vega 3 LMU, voltagem de 20 Kv e feixe de elétrons (10 μA) com distância de trabalho 10-15 mm.

A amostra foi previamente coberta com ouro em metalizador (Denton Vacuum Desk V) na condição de 35 mA por 60 s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Visual do Precipitado

A precipitação do cobre em sulfeto compreende a formação de inúmeros complexo-sulfetos metálicos (bissulfeto, sulfeto, complexos polissulfetos, entre outros), sendo a coloração do precipitado um indicativo qualitativo da formação dos sulfetos [15]. O precipitado obtido no trabalho apresentou coloração azul escura, característico da precipitação do sulfeto de cobre. Desta forma, a análise visual (figura 2) aponta para a possibilidade do processo de biosulfetogênese com recuperação seletiva do cobre (Cu^{2+}) na forma de CuS .



Figura 2: Material precipitado a partir da DAM

3.2. Caracterização Físico-química do Precipitado

O difratograma do precipitado está apresentado na figura 3, todos os picos característicos do mineral covellita (CuS) - (101) (102) (103) (006) (110) (108) (203) - foram identificados e estão de acordo com o banco de dados ICDD [01-075-2233] (Tabela 1).

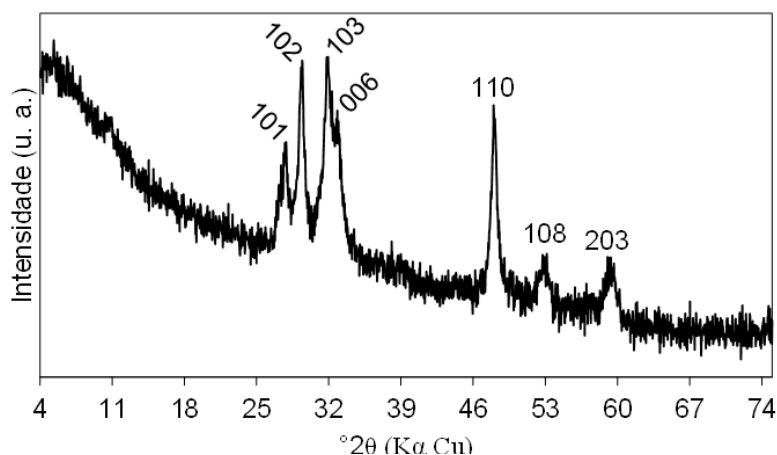


Figura 3: Difratograma de DRX do precipitado contendo covellita

Os parâmetros da cela unitária [$a=b$, c (Å) e V (Å³)] foram refinados e estão descritos na Tabela 2. Os valores obtidos não apresentaram desvios significativos, indicando que houve a conversão total dos íons Cu^{2+} a Cu^0 e pode-se inferir que a biosulfetogênese é eficiente para produção de covellita (CuS).

Tabela 1: Posição angular e distância planar do precipitado do banco de dados ICDD - [01-075-2233]

Planos atômicos (hkl)	Material Obtido		ICDD - [01-075-2233]	
	°2θ	Distâncias planares (Å)	°2θ	Distâncias planares (Å)
101	27,77	3,20	27,86	3,19
102	29,35	3,04	29,47	3,02
103	31,86	2,80	31,98	2,79
006	32,92	2,71	33,00	2,71
110	48,01	1,89	48,26	1,88
108	52,73	1,73	53,01	1,72
203	59,15	1,56	59,07	1,56

As fases acessórias de sulfeto de cobre, como Cu_2S (calcocita), $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ (dijurleita), $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (digenita), $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ (anilita), $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$ (yarrowita) e CuS (covellita); ou de zinco, ZnS (esfarelita) [1] não foram observadas e corroboram com a presença de uma única fase de CuS . Os resultados obtidos demonstram que a efetividade das BRS acidófilas e o $\text{pH} = 5,1$ da DAM favoreceram o equilíbrio de precipitação do íon sulfeto (S^{2-}) na forma de covellita pura, já que em $\text{pH} < 8$ há predominância do H_2S dissolvido, ao invés de HS^- [16]. A covellita também pode ser associada à supersaturação do sistema com o H_2S biogênico, esperado para a formação do precipitado. Dessa forma, pode-se inferir que a condição de biosulfetogênese foi eficiente na conversão total (100%) do Cu^{2+} dissolvido na DAM em CuS .

Tabela 2: Parâmetros de cela unitária do precipitado em comparação ao banco de dados ICDD - [01-075-2233].

Parâmetro	Precipitado	Teórico
$a=b$ (Å)	3,77±0,02	3,76
c (Å)	16,28±0,07	16,27
v (Å ³)	199,9±1,78	200,05

A composição química do precipitado está descrita na Tabela 3, pode-se observar que o valor dos elementos cobre (%Cu = 63,64) e enxofre (%S = 32,10) obtidos foram similares aos percentuais da covellita teórica (%Cu = 66,4 e %S = 33,6) [11,12]. Este resultado confirma a cristalização da covellita e a ausência de fases acessórias, conforme reportado por DRX, uma vez, que a razão molar Cu/S é igual a 1. Reafirma-se então, que foi atingida a condição para precipitação do CuS , quando há uma concentração de 0,1% do Cu^{2+} , como limitante teórico para formação de precipitados do tipo metal-sulfeto [17].

Tabela 3. Composição química semi-quantitativa do precipitado.

Óxidos	Concentração (%p/p)			
	Precipitado	Elemento	Precipitado	Covellita (CuS) teórica [5]
CuO	70,2	Cu	63,6	66,4
SO ₃	29,1	S	32,1	33,6
SiO ₂	0,2	Si	-	-
Al ₂ O ₃	0,1	Al	-	-

P ₂ O ₅	0,1	P	-	-
Outros*	-	-	-	-

(*): Elementos com concentração inferiores a 0,1%.

3.3. Análise Morfológica

A análise morfológica do precipitado é apresentada a partir das micrografias dispostas na figura 4. Na figura 4a observa-se a predominância de hábito na forma de placas e cristais agregados com tendência a forma esférica. Em uma ampliação de 40 kx, figura 4b, os cristais placoídes estão formados em planos distintos e apresentam tamanho uniforme. A morfologia observada é típica da covellita, mineral que apresenta clivagem perfeita no plano {0001} dando placas flexíveis [1]. O material formado apresenta predominância de cristais do sistema hexagonal (H) com espessuras de faceta inferiores a 50 nm.

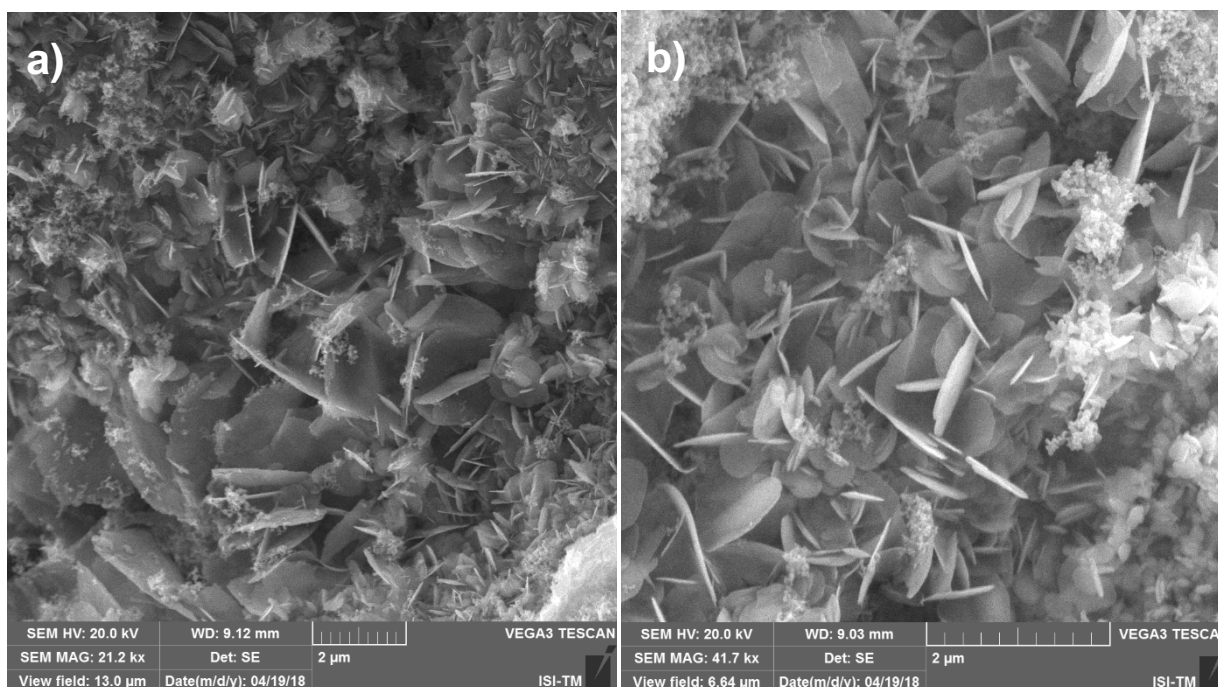


Figura 4: Micrografia do precipitado: a) Ampliação de 20 kx - presença de cristais placoídes e agregados; b) Ampliação de 40 kx - cristais placoídes com sobreposição de agregados.

Trabalhos recentes reportam a cristalização de covellita com forma placoíde por diferentes processos de síntese biogênica e/ou química [3,10,16]. A presença majoritária de cristais de covellita indicam que a biosulfetogênese foi eficiente na produção do mineral. A presença de agregados com possível forma esférica também poderia ser associada a covellita, pois diferentes morfologias podem ser obtidas como, nanoesferas, nanotubos, nanofios, entre outros, de acordo com a variação (concentração dos reagentes, temperatura, pressão) no processo empregado [18-20], além da supersaturação produzir cristais de tamanhos nanométricos [17]. Porém, técnicas de maior acuracidade são necessárias para confirmação desta hipótese.

Os cristais de covellita visualizados no MEV estão em concordância com os picos de difração da covellita identificados no DRX e com a composição química da covellita

por EDXRF, e confirmam que o processo de biosulfetogênese é 100% eficiente na recuperação de cobre dissolvido em drenagem ácida de minas. A covellita por ser um importante semicondutor, pode ser utilizada como fotocatalisador na degradação de poluentes de efluentes aquosos orgânicos e inorgânicos[21], tornando cíclico o processo de remediação ambiental.

3.4. Precipitação Biosulfetogênica do Cobre Solúvel a partir da DAM

As condições estabelecidas no trabalho sugerem que o processo de biosulfetogênese da DAM é promissor para a recuperação seletiva do cobre (Cu^{2+}), na forma de covellita (CuS). Uma possibilidade deste processo seria o escalonamento visando a produção de nanopartículas de cobre, potencializando a viabilidade econômica do tratamento da DAM. Contudo, para uma determinação da viabilidade em larga escala do processo, seriam necessários estudos como caracterização temporal da vazão e concentração de Cu dissolvido do ponto de amostragem, cálculo da eficiência do processo e agregação de valor ao produto obtido.

A covellita apresenta características semicondutoras, e dependendo da composição química ($0,5 \geq \text{Cu/S} \leq 2,0$) pode ser aplicada na produção de células solares e reações fotocatalíticas, recarga de baterias e catalisadores [22,23]. Nanopartículas produzidas a partir da exposição de uma solução de sulfato de cobre em tampão de citrato com H_2S gerado em biorreator foram recentemente descritas por Colipai [24]. Diferentes morfologias podem ser obtidas como nanotubos, nanofios, entre outros, de acordo com a variação (concentração dos reagentes, temperatura, pressão) no processo empregado [25]. Neste contexto, a produção sulfetogênica de covellita pode ser promissora quando associada a um tratamento de resíduos em escala industrial.

4. CONCLUSÃO

A biosulfetogênese mostrou ser um processo eficiente para produção de covellita, a partir de cobre dissolvido em Drenagem Ácida de Mina. O material produzido apresentou covellita estequiométrica com razão molar $\text{Cu/S}=1$, cristais com hábito plaçoide, confirmados pela identificação da clivagem perfeita no plano {0001}. Os picos de difração são típicos da covellita e não foram produzidas fases acessórias, uma vez que os parâmetros de cela unitária são similares ao mineral descrito no banco de dados. O material formado apresenta predominância de cristais hexagonais com espessuras de faceta manométricas. Desta forma, os resultados apontam que as condições estabelecidas no biorreator foram eficazes no processo de redução do sulfato a sulfeto e demonstram a viabilidade para futuras operações em campo, além de possibilidades para aplicações do material produzido.

AGRADECIMENTOS

Projeto desenvolvido com o apoio financeiro do Edital de Inovação para a Indústria (CNI) e fomento de bolsas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq-Brasil) e Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (Fondecyt-Chile).

REFERÊNCIAS

- 1 Klein, C. & Dutrow, B: Manual de Ciência dos Minerais, 23a ed. Bookman; 2012.
- 2 IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração. Economia mineral, Dados sobre Brasil e estado do Pará. Fevereiro. 2018. [Acesso em: 02 de maio.2018]. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004356.pdf>
- 3 Yin, Ruiyu: Theory and Methods of Metallurgical Process Integration; Elsevier; 2016.
- 4 Cuevas IPN, Bitencourt JAP, Sahoo PK, Alves JO, Siqueira JO, Oliveira GC. Recent Developments for Remediating Acidic Mine Waters Using Sulfidogenic Bacteria. Biomed Research International, 2017:01-17.
- 5 Geller W, Koschorreck M, Schultze M, Wend-Potthoff K. Restoration of Acid Drainage. In book: Encyclopedia of Inland Water, 2009:342-358.
- 6 Skousen J, Zipper CE, Rose A, Ziemkiewicz PF, Nair R, McDonald LM, Kleinmann RL. Reviem of passive System for Acid Miner Drainage Treatment. Mine Water Environ. 2017:133-153.
- 7 Kefeni KKK, Msagati TAM, Mamba BB. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. Journal of Cleaner Production. 2017:457-493.
- 8 CONAMA, Conselho nacional de meio ambiente. Resolução nº 430, 13 de maio 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>
- 9 Muhammad SN, Kusin FM, Zahar MS, Halimoon N, Yusuf FM. Passive treatmet of acid mine drainage using mixed substrates: bach experiments. Procedia Environmental Sciences. 2015:157-161.
- 10 Moodley I, Sheridan C M, Kappelmeyer U, Akcil A. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: research developments with a focus on waste/by-products. Minerals Engineering. 2017
- 11 Bobadilla-Fazzini RA, Pérez A, Gautier V, Jordan H, Parada P. Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: Advantages and drawbacks. Hydrometallurgy.2017:26-31.
- 12 Lewis AE. Review of metal sulphide precipitation. Hydrometallurgy. 2010:222-234
- 13 Nancuqueo I, Johnson DB. Removal of sulfate from extremely acidic mine waters using low pH sulfidogenic bioreactors. Hydrometallurgy. 2012:150:222–226
- 14 Santos AL, Johnson DB. The effects of temperature and pH on the kinetics of an acidophilic Sulfidogenic bioreactor and indigenous microbial communities. Hydrometallurgy. 2017:168:116-120
- 15 Xie Y, Bertoni G, Riedinger A, Sathya A, Prato M, Marras S, Tu R, Pellegrino T, Manna L. Nanoscale Transformations in covellite (CuS) nanocrystals in the presence of divalent metal cation in a mild reducing environment. Chemistry of materials. 2015:7531-7537.
- 16 Silva, PMO, Leão VA. Precipitação de níquel e cobre por íons sulfeto. Novas edições acadêmicas. 2018
- 17 Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. Fundamentals of Analytical Chemistry. Journal of Chemical Education. 8ª ed. 2011.
- 18 Mondal G, Acharjya M, Santra A, Bera P, Jana S, Pramanik NC, Mondal A, Bera P. A new pyrazolyl dithioate function in the precursor for the shape controlled growth of CdS nanocrystals: Optical and photocatalytic activities. New J. Chem. 2015:249487–9497.
- 19 Soomro RA, Sherazi STH, Memon, SN, Shah MR, Kalwar NH, Hallam, KR, Shah A. Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis. Adv. Mater. Lett. 2014:191–198.
- 20 Ajibade P, Botha N. Synthesis, Optical and Structural Properties of Copper Sulfide Nanocrystals from single Molecule Precursors. Nanomaterials.2017
- 21 Bajorowicz B, Kobylanski MP, Malankowska A, Mazierski P, Nadolna J, Pieczynska A, Zaleska-Medynska A. Application of metal oxide-based photocatalysis. 2018:211-340.
- 22 Zhao J, Zhang Y, Wang Y, Li H, Peng Y. The application of nanostructured transition metal sulfide as anode for lithium ion batteries. Journal of Energy Chemistry. 2018:1-19.

- 23 Kundu J, Pradhan D. Controlled synthesis and catalytic activity of copper sulfide nanostructured assemblies with different morphologies. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014: 1823-1834.
- 24 Colipai, C, Southam G, Oyarzún P, González D, Díaz V, Contreras B, Ñancuqueo I. Synthesis of copper sulfide nanoparticles using biogenic H₂S produced by a low pH sulfidogenic bioreactor. Minerals, 2018. 8:35.
- 25 Ajibade PA, Botha NL. Synthesis and Structural studies of copper sulfide nanocrystals. Results in Physics. 2016:581-589.