

ESTUDO DA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE E DE NÍQUEL VISANDO O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

REIS, F.D.¹, LIMA, R.M.F.², LEÃO, V.A.³

¹Universidade Federal de Ouro Preto. flaviadonaria@gmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto. rosa@demin.ufop.br

³Universidade Federal de Ouro Preto. versiane@demet.ufop.br

RESUMO

Os processos industriais, principalmente os provenientes de atividades metalúrgicas e mineradoras, geram efluentes ácidos contendo elevada quantidade de metais dissolvidos, passíveis de causar sérios danos ambientais. Várias tecnologias são utilizadas ou estão sendo desenvolvidas para o tratamento desses efluentes, dentre as quais se destaca a precipitação dos sulfetos metálicos. O propósito deste trabalho abrangeu o estudo da precipitação de cobre e de níquel por Na₂S avaliando-se a influência de parâmetros como pH e estequiometria do processo na cinética de formação dos sulfetos de cada metal. As melhores condições para a precipitação dos referidos sulfetos metálicos foram obtidas na proporção estequiométrica de 1:1 entre o metal e o sulfeto. A precipitação de sulfeto de cobre, em pH 4, apresentou melhor desempenho quanto à remoção de cobre do meio, que alcançou um teor residual de 0,07mg.L⁻¹. A precipitação do níquel foi beneficiada em pH do meio reacional em 10,5, com teor residual de 0,13mg.L⁻¹. Dessa forma, os teores residuais de ambos os metais obedeceram à legislação vigente. Para os ensaios realizados sob as melhores condições, as taxas de nucleação e de crescimento apresentaram, respectivamente, os valores de 1x10¹⁵m⁻³.s⁻¹ e de 1,9x10⁻¹⁰m.s⁻¹ para o cobre e de 4,7x10¹⁷m⁻³.s⁻¹ e de 3,2x10⁻¹²m.s⁻¹ para o níquel.

PALAVRAS-CHAVE: cinética de precipitação; tratamento de efluentes; sulfeto metálico; cobre; níquel.

ABSTRACT

Industrial processes, particularly those related to mining and metallurgical activities, produce acid effluents containing high concentrates of dissolved metals, which can cause important environmental damage. Many technologies are used or being developed for the treatment of these effluents, such as the precipitation of metallic sulfides. The purpose of this work is thus covered to study copper and nickel precipitation by Na₂S, assessing the influence of pH and stoichiometry of the process on the kinetics of copper and nickel sulfides. The precipitation conditions for the precipitation of such metal sulfides were achieved at 1:1 stoichiometric ratio between metal and sulfide. The precipitation of copper sulfide at pH 4 showed the best results in terms of removal, which reached a residual concentration of 0.07mg.l⁻¹. The largest nickel precipitation occurred at reaction medium pH at 10.5, with a residual content of 0.13mg.l⁻¹. Therefore, the residual levels of both metals obeyed the environmental legislation. For tests performed under the optimum conditions, the nucleation and growth rates were respectively 1x10¹⁵m⁻³.s⁻¹ and 1,9x10⁻¹⁰m.s⁻¹ for copper and 4,7x10¹⁷m⁻³.s⁻¹ and 3,2x10⁻¹²m.s⁻¹ for nickel.

KEYWORDS: precipitation kinetics; effluent treatment; metal sulfide; copper; nickel.

1. INTRODUÇÃO

Os processos industriais, em especial os metalúrgicos e os da mineração, produzem efluentes ácidos contendo grande quantidade de metais dissolvidos e que podem causar sérios danos ambientais (BIJMANS, 2009; TOKUDA, 2008). Em processos hidrometalúrgicos e no tratamento de efluentes contendo metais, o uso da precipitação de sulfetos metálicos para recuperação de certos metais em solução vem ganhando destaque nas últimas décadas devido às vantagens apresentadas por este processo em relação aos tradicionais métodos empregando hidróxidos (VAN HILLE, 2005).

Conforme Demopoulos (2009), a precipitação é uma operação unitária importante, muitas vezes negligenciada em vários processos envolvendo meio aquoso para a produção de materiais inorgânicos ou tratamento de efluentes contendo metais tóxicos. O íon sulfeto pode formar precipitados com os cátions metálicos, os quais apresentam produtos de solubilidade na faixa de 10^{-10} a 10^{-90} ou ainda menores (SKOOG *et al.*, 2006). A precipitação inclui os processos de nucleação e de crescimento e estes parâmetros definem o tamanho médio do cristal (MERSMANN, 1999). Experimentos realizados em reator contínuo de mistura perfeita propiciam a determinação dos parâmetros cinéticos, como as taxas de crescimento e de nucleação, as quais influenciam diretamente na distribuição do tamanho das partículas formadas e este procedimento tem sido utilizado por vários pesquisadores (GARSIDE, 2002; TOKUDA, 2008), sendo bem descrito por Leão (1993).

O propósito deste trabalho envolveu a precipitação de cobre e níquel por sulfeto de sódio, para tratamento de efluentes contendo os referidos metais, assim como modelagem da cinética da precipitação destes sulfetos metálicos em sistema contínuo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo de soluções

As soluções contendo cobre ou níquel foram preparadas, a partir dos sais Synth® $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., respectivamente. Para eliminar o oxigênio dissolvido nas soluções, foi borbulhado nitrogênio gasoso por 15 minutos nas soluções contendo metal. No caso da solução de sulfeto, foi borbulhado nitrogênio gasoso na água destilada, previamente fervida, a qual foi utilizada no preparo desta segunda solução. A solução de sulfeto foi preparada a partir do sal Synth® $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.a.. 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.

2.2. Ensaios em reator contínuo CSTR

O aparato experimental era composto por um reator de mistura perfeita (CSTR), de volume útil de 325mL. Duas bombas peristálticas modelo 626 (Milan Produtos Científicos), foram utilizadas para ajustar o fluxo da alimentação do CSTR e, conseqüentemente, do dreno. Partiu-se da concentração de $500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para as soluções de cobre e de níquel. Porém, o pH da solução de cobre foi ajustada para os valores de 1, 2 e 4 (LUPTAKOVA e KUSNIEROVA, 2005) e do níquel, em 3, 5 e 7 (BIJMANS, 2009; KARBANEE, 2008; TOKUDA, 2008). Considerando-se a diluição de 1:1 dentro do reator, as soluções, tanto de cobre quanto de níquel, foram utilizadas na concentração de $250\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Além dos valores de pH, alterou-se também a proporção estequiométrica de metal e de sulfeto de forma a variar-se a supersaturação do sistema. Neste caso, o pH da solução de cobre foi mantido em 1 e, para o níquel, em 3. Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Para cada metal, o tempo total de ensaio foi de 2 horas. 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. A análise quantitativa de Cu, S e Ni foi realizada por ICP/OES Varian 725 ES. As fases dos precipitados formados foram identificadas por difração de raios-X (Shimadzu, modelo XRD6000).

2.3. Modelagem da precipitação

Para conduzir o modelamento, após o sistema entrar em regime, um volume de 325mL da polpa que deixava o reator era filtrada e sua massa de sólidos determinada, para que a porcentagem de sólidos na polpa fosse conhecida. Em seguida, fez-se a distribuição de tamanho do sólido em granulômetro a laser CILAS, modelo 1064, e paralelamente, determinava-se o fator forma das partículas a partir de imagens dos cristais por microscopia óptica (LEICA, modelo DMR). A determinação do fator forma foi realizada pelo *software* Quantikov Image Analyzer®. O número de cristais foi calculado a partir do fator forma e da massa retida em cada faixa de tamanho, para então serem determinadas as taxas de crescimento e de nucleação. O modelamento cinético foi realizado para os ensaios em contínuo de precipitação dos sulfetos de cobre e de níquel, através do *software* Origin Lab®.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudos anteriores (REIS, 2011) realizados em batelada para a precipitação de cobre e de níquel, permitiram observar que a remoção de metais a níveis inferiores a 1mg.L^{-1} para cobre e 2mg.L^{-1} para níquel, valores estabelecidos pela legislação pertinente (BRASIL, 2005), foram alcançados nos tempos de ensaio de 7 e 10 minutos, para cobre e níquel respectivamente. Estes valores foram utilizados como tempo de residência no ensaios no CSTR. O comportamento cinético da precipitação em sistema contínuo de íons cobre com sulfeto de sódio pode ser observado na figura 1. Em relação à precipitação de cobre em sistema contínuo, observou-se que os ensaios realizados em condição equimolar de cobre e sulfeto, o pH do meio reacional em 4 apresentou resultados melhores, uma vez que o teor de metal remanescente na solução foi de $0,07\text{mg.L}^{-1}$ contra $0,41\text{mg.L}^{-1}$, para o pH em 2,5 e $1,12\text{mg.L}^{-1}$, para o pH em 1,5. Dessa forma, valores de pH 4,0 e 2,5 geram concentrações finais abaixo de $1,0\text{mg.L}^{-1}$, limite estabelecido pela legislação.

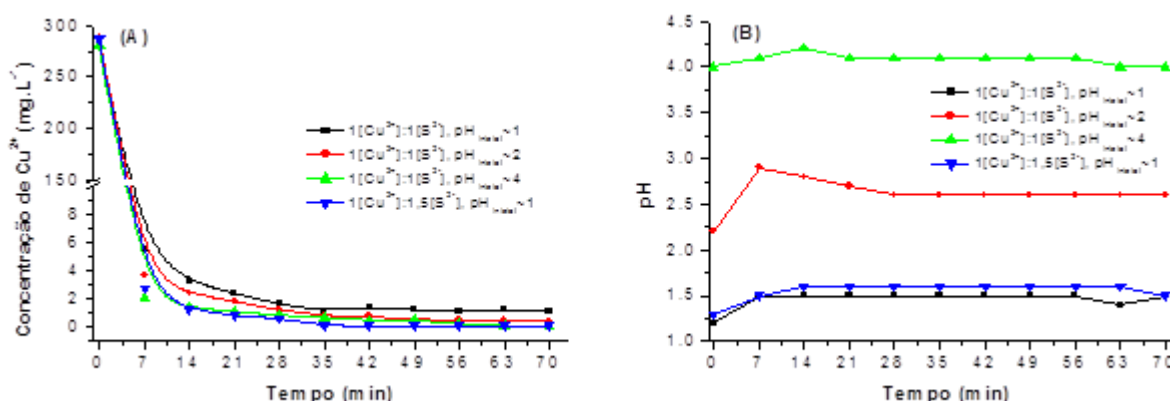


Figura 1. Cinética da precipitação de cobre com sulfeto de sódio (A) e comportamento do pH (B) em sistema contínuo, tempo de residência de 7 minutos e temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$.

Sampaio *et al.* (2009) obtiveram uma remoção de 100% de cobre, pela precipitação seletiva em pH controlado em 3 e uso de eletrodo de íon seletivo para dosar, de forma estequiométrica, a adição de sulfeto. No trabalho conduzido por Tokuda *et al.* (2008) com sulfeto gasoso para precipitar cobre

em solução a 100mg.L^{-1} , em condições estequiométricas, a remoção de cobre foi de 96,6% em pH 1,5. Em contrapartida, no presente estudo, para esse mesmo valor de pH, alcançou-se uma remoção de 99,5% de cobre da solução com 500mg.L^{-1} . O pH do meio reacional manteve-se constante e próximo ao valor do pH inicial da solução de cobre, mesmo para a condição de excesso de sulfeto, e manteve-se constante durante todo tempo de ensaio. Este comportamento permitiu inferir que o sistema entrou em regime. Observou-se que, das quatro condições de ensaio estudadas, o excesso de 50% de sulfeto contribuiu para um melhor desempenho, apresentando remoção de cobre de 99% já no primeiro tempo de residência e mantendo-se em 99,7% a partir do quinto tempo de residência. Este mesmo comportamento também foi observado no trabalho de Mokone *et al.* (2010), no qual foi alcançada uma remoção de cobre de 98% de uma solução sintética a 500mg.L^{-1} , proporção de metal para sulfeto de 1:1,5, em reator agitado e tempo de residência de 10 minutos. Os autores atribuíram este fenômeno à formação de um número maior de partículas de sulfeto de cobre nesta condição de ensaio.

A figura 2 apresenta os resultados obtidos para o estudo cinético da precipitação de níquel em sistema contínuo.

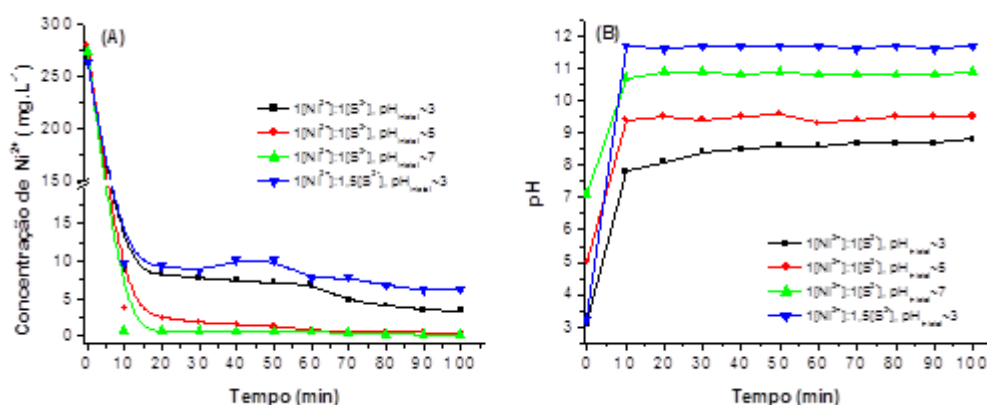


Figura 2. Cinética da precipitação de níquel com sulfeto de sódio (A) e comportamento do pH (B) em sistema contínuo, tempo de residência de 10 minutos e temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Os melhores resultados foram obtidos para a condição estequiométrica entre metal e sulfeto. Para os ensaios realizados com pH 9,5 e 10,5, respectivamente a partir de sete e seis tempos de residência, a remoção de níquel foi de 99,8%, o que equivale a $0,51\text{mg.L}^{-1}$ de Ni^{2+} residual. Por outro lado, o ensaio realizado em pH com valor próximo de 8,5 não apresentou remoção de níquel para níveis inferiores ao prescrito na legislação vigente, ou seja, $2,0\text{mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Nesta condição operacional, o teor de níquel residual manteve-se acima de 3mg.L^{-1} , durante todo ensaio. A condição de ensaio com teor de sulfeto superior ao estequiométrico também não favoreceu a remoção de níquel uma vez que o teor residual do metal apresentou-se sempre acima de 6mg.L^{-1} , durante todo ensaio, o que equivale à uma eficiência de remoção de níquel em torno de 97%. Este comportamento da precipitação de níquel em condição de excesso de sulfeto corrobora com os resultados obtidos no trabalho de Lewis e van Hille (2006), no qual foi avaliado o efeito do excesso de sulfeto na precipitação do metal utilizando-se solução sintética a 2000mg.L^{-1} . Nessas condições, o teor remanescente de níquel em solução foi de $65,7\text{mg.L}^{-1}$, o que equivale a uma remoção de 96,7%, e os autores atribuíram este fato à formação de polisulfetos de níquel complexos.

Karbanee *et al.* (2008) também estudaram a precipitação de sulfeto de níquel e observaram que a proporção estequiométrica entre o metal e o sulfeto proporciona melhores resultados. Os autores realizaram seu estudo em sistema contínuo, com solução sintética a 200mg.L^{-1} de íons níquel, a 25°C . Quando os ensaios foram conduzidos para a razão estequiométrica de 1:1 e de 1:1,05, os

valores de pH eram, respectivamente, 8,5 e 9, e a remoção de níquel foi completa. Nas condições de excesso de sulfeto (razões de Ni:S iguais a 1:1,2 e 1:1,5), a remoção de níquel foi de apenas 70%, sendo que o pH do meio ficou em 11,5. Os pesquisadores concluíram que a presença de íons bisulfeto (HS^-) em solução provoca a redissolução dos sulfetos de níquel precipitados pela formação de complexos. Logo, os resultados obtidos no presente trabalho para precipitação de níquel se aproximaram bastante do observado por estes pesquisadores.

A supersaturação, calculada considerando-se a proporção estequiométrica entre metal e sulfeto, foi de $2,3 \times 10^{25}$ para os ensaios realizados para cobre e de $2,2 \times 10^{25}$, para níquel. Para os ensaios realizados com excesso de sulfeto, a supersaturação inicial estava em $4,0 \times 10^{25}$ tanto para os ensaios com cobre quanto para níquel. Os sistema de precipitação de cobre entrou em regime à partir de 6 tempos de residência, o que equivale a 42 minutos de ensaio, mesmo em condição de excesso de sulfeto. Para a precipitação de níquel, com proporção estequiométrica entre o íons de níquel e de sulfeto e pH inicial em 5 e em 7, observa-se que o sistema de precipitação entrou em regime a partir do segundo tempo de residência. Nos estudos conduzidos por Lewis e Swartbooi (2006), observa-se uma supersaturação inicial em $1,3 \times 10^{13}$ tanto para os ensaios com cobre quanto para níquel, similar à supersaturação de $1,9 \times 10^{13}$ do sistema. Estes autores expuseram que a concentração elevada de níquel é mais condizente com a realidade das concentrações industriais e que o reator utilizado por eles não foi adequado para este sistema, uma vez que a eficiência de remoção obtida foi de 85% para o níquel.

O ensaio realizado com razão estequiométrica de 1:1,5 de Cu:S apresentou o diâmetro médio de partícula de $34,08 \mu\text{m}$. Para a proporção estequiométrica entre o metal e sulfeto e valores iniciais de pH em 1, 2 e 4 apresentaram, respectivamente, $5,26 \mu\text{m}$, $6,70 \mu\text{m}$ e $6,83 \mu\text{m}$ de diâmetro médio das partículas formadas, cujos valores foram condizentes com a supersaturação. Sahinkaya *et al.* (2009) observaram um tamanho médio de partícula de $37 \mu\text{m}$ quando precipitaram cobre, em sistema contínuo, com sulfeto biogênico em excesso (0,75Cu:1S), valor bem próximo ao obtido para a condição de excesso de sulfeto no presente trabalho. No trabalho de Sampaio *et al.* (2009), este efeito também foi observado e eles consideraram que o tamanho de partícula foi proporcionado pela aglomeração e não apenas pelo crescimento. Dessa forma, é possível que os precipitados formados no presente trabalho, durante a precipitação de cobre com excesso de sulfeto também tenham sido aglomerados.

Na condição estequiométrica entre metal e sulfeto, a precipitação de níquel produziu partículas maiores que as de cobre. Os tamanhos médios das partículas formadas foram de $8,63 \mu\text{m}$, $9,35 \mu\text{m}$ e $11,89 \mu\text{m}$ para os respectivos valores iniciais de pH 3, 5 e 7. O ensaio realizado com valor inicial de pH 7 apresentou supersaturação mais baixa que as demais condições, $1,66 \times 10^9$ e levou à eficiência de remoção mais alta, de 99,95% ao final do ensaio. Com excesso de sulfeto, o diâmetro médio foi de $5,31 \mu\text{m}$. Logo, o ensaio com supersaturação mais elevada proporcionou a formação de partículas mais finas e com isso a eficiência de remoção foi mais baixa. Para todas as condições de ensaio em sistema contínuo, o cobre foi precipitado na forma de CuS (covelita) e o níquel como NiS (millerita), como observado na literatura por Sampaio *et al.* (2010).

As taxas de nucleação e de crescimento foram obtidas pelo modelo de Abegg, Stevens e Larson (modelo ASL) (MYDLARZ e JONES, 1994), aplicado aos dados experimentais, produzidos durante os ensaios de precipitação em sistema contínuo para precipitação de cobre e de níquel. A figura 4 mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais. Nas tabelas I e II estão dispostos os parâmetros gerados pelos modelos ASL n_0 , a, b e coeficientes de correlação (R^2), assim como as respectivas taxas calculadas de crescimento (G) e de nucleação (B_0), para a precipitação de cobre e de níquel, respectivamente.

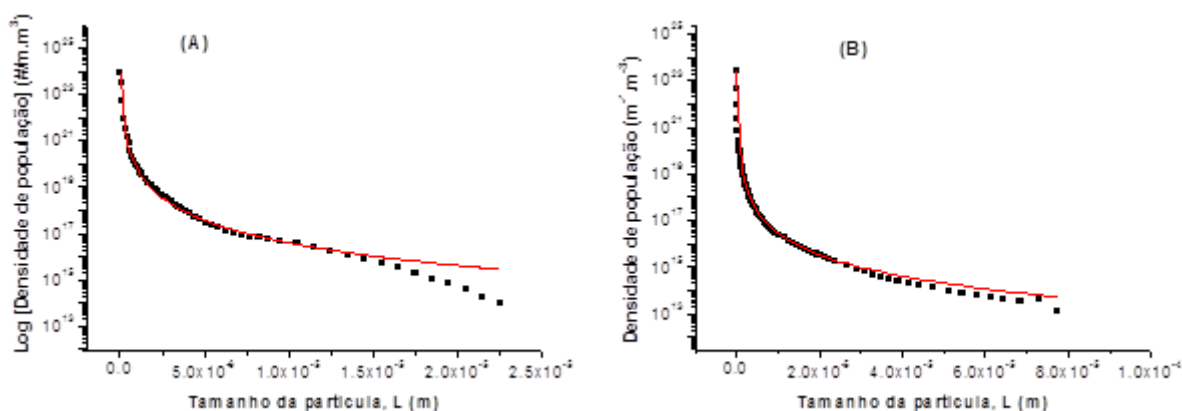


Figura 3. Modelo ASL, aplicado aos ensaios de precipitação em sistema contínuo para precipitação cobre, pH inicial 4 (A) e de níquel, pH inicial 7 (B) para condição estequiométrica entre metal e sulfeto.

Tabela I. Dados cinéticos da precipitação de cobre (Modelo ASL).

Condição do ensaio	S	pH*	n_0 ($m^{-1}.m^{-3}$)	a (m^{-1})	b	R ²	G ($m.s^{-1}$)	B ₀ ($m^{-3}.s^{-1}$)
1[Cu ²⁺]:1[S ²⁻], pH _{inicial} ~ 1	1,97x10 ¹⁰	1,5	4,67x10 ³⁴	2,79x10 ¹¹	0,92	0,999	8,53x10 ⁻¹⁵	3,98x10 ²⁰
1[Cu ²⁺]:1[S ²⁻], pH _{inicial} ~ 2	5,32 x10 ⁹	2,5	3,20x10 ²⁹	8,40x10 ⁸	3,23	0,984	2,84x10 ⁻¹²	9,07x10 ¹⁷
1[Cu ²⁺]:1[S ²⁻], pH _{inicial} ~ 4	2,99 x10 ⁹	4,1	5,29x10 ²⁴	1,2 x10 ⁷	3,87	0,990	1,90x10 ⁻¹⁰	1,00x10 ¹⁵
1[Cu ²⁺]:1,5[S ²⁻], pH _{inicial} ~1	2,65 x10 ¹⁰	1,6	4,94x10 ²³	1,67x10 ⁷	3,53	0,994	1,42x10 ⁻¹⁰	7,03x10 ¹³

* pH do meio reacional

Como pode ser observado pelos resultados dispostos na tabela I, o modelo ASL representou a cinética de precipitação de sulfeto de cobre, especialmente para os menores tamanhos de partícula. A condição de precipitação em valor de pH mais baixo, foi a que formou mais finos, uma vez que a taxa de nucleação foi mais alta e a taxa de crescimento mais baixa que as demais. Dessa forma, os resultados gerados pelo modelo ASL para as taxas de crescimento e nucleação estão coerentes com o comportamento apresentados pela cinética de precipitação em cada uma das condições estudadas. A maior taxa de crescimento para a condição de excesso de sulfeto é possível consequência da aglomeração. De acordo com os dados modelados para a cinética de precipitação de níquel disposto na tabela II, os dados cinéticos que refletem a precipitação de níquel com o pH inicial da solução sintética em 7, reforçam que esta foi a melhor condição para precipitação deste metal com sulfeto de sódio.

Tabela II. Dados cinéticos da precipitação de níquel (Modelo ASL).

Condição do ensaio	S	pH*	n_0 ($m^{-1}.m^{-3}$)	a (m^{-1})	b	R ²	G (m/s)	B ₀ ($m^{-3}.s^{-1}$)
1[Ni ²⁺]:1[S ²⁻], pH _{inicial} ~ 3	5,39 x 10 ¹⁰	8,8	6,07x10 ³³	7,65x10 ⁹	3,56	0,998	2,18x10 ⁻¹³	1,32x10 ²¹
1[Ni ²⁺]:1[S ²⁻], pH _{inicial} ~ 5	4,92 x 10 ⁹	9,5	1,45x10 ³¹	3,10x10 ⁹	3,23	0,997	9,36x10 ⁻¹³	7,81x10 ¹⁸
1[Ni ²⁺]:1[S ²⁻], pH _{inicial} ~ 7	1,66 x 10 ⁹	10,9	1,33x10 ²⁹	5,28x10 ⁸	3,94	0,999	3,16x10 ⁻¹²	4,69x10 ¹⁷
1[Ni ²⁺]:1,5[S ²⁻], pH _{inicial} ~3	2,25 x 10 ¹¹	11,7	5,01x10 ³¹	1,78x10 ⁹	3,07	0,998	5,39x10 ⁻¹³	4,20x10 ¹⁹

* pH do meio reacional

4. CONCLUSÕES

O Na₂S pode ser empregado para precipitação de cobre e de níquel em solução e esta tecnologia pode ser aplicada como tratamento de efluentes industriais, uma vez que os teores residuais destes metais ficam abaixo do estabelecido na legislação vigente. O modelo de Abegg-Stevens-Larson aplicado à precipitação contínua de cobre e de níquel em reator agitado produz dados compatíveis com a realidade do sistema de precipitação. Os valores obtidos por este modelo estão de acordo com a supersaturação e a distribuição do tamanho das partículas formadas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências FINEP, FAPEMIG, CNPq e CAPES 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.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*.v.43, p.853-861, 2009.

BRASIL. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento de condições e padrões de efluentes. Conama. Portaria 357: 23 p. 2005.

DEMOPOULOS, G. P. Aqueous precipitation and cristallization for the production of particulate with desired properties. *Hydrometallurgy*.v.96, p.199-214, 2009.

GARSIDE, J. M., A.; NYVLT, J. Measurement of crystal growth and nucleation rates: Institution of Chemical Engineers (AIChemE). Rugby, 2002.

KARBANEE, N. V. H., R.P.; LEWIS, A.E. Controlled nickel sulfide precipitation using gaseous hydrogen sulfide. *Industrial Engineering and Chemical Research*.v.47, p.1596-1602, 2008.

LEÃO, V. A. Efeito de impurezas na precipitação de gesso. (Dissertação de mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, UFMG, Belo Horizonte, 1993. 182 p.

LEWIS, A.; SWARTBOOI, A. Factores affecting metal removal in mixed sulphide precipitation. *Chemical Engineering Technology*.v.29, p.277-280, 2006.

LEWIS, A.; VAN HILLE, R. An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. *Hydrometallurgy*.v.81, p.197-204, 2006.

LUPTAKOVA, A.; KUSNIEROVA, M. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB. *Hydrometallurgy*, v.77, p.97-102, 2005.

MERSMANN, A. Crystallization and precipitation. *Chemical Engineering and Processing*.v.38, p.345-353, 1999.

MOKONE, T. P. V. H., R.P.; LEWIS, A.E. Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*.v.351, p.10-18, 2010.

MYDLARZ, J.; JONES, A. G. An assessment of MSMPR crystallization kinetics data for systems modelled by size-dependent crystal growth rate functions. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*.v.55, p.69-80, 1994.

REIS, F. D. Precipitação de Níquel e de Cobre por íons Sulfeto para o Tratamento de Efluentes Industriais. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011. 88 p.

SAHINKAYA, E. G., M.; BAYRAKDAR, A.; YUCESOY, Z.; UYANIK, S. Separation recovery of cooper and zinc from acid mine drainage using biogenic sulfide. *Journal of Hazardous Materials*.v.171, p.901-906, 2009.

SAMPAIO, R. M. M.; TIMMERS, R. A.; KOCKS, N.; ANDRÉ, V.; DUARTE, M. T.; VAN HULLEBUSH, E. D.; FARGES, F.; LENS, P. N. L. Zn-Ni sulfide selective precipitation: The role of supersaturation. *Separation and Purification Technology*.v.74, p.108-118, 2010.

SAMPAIO, R. M. M.; TIMMERS, R. A. X., Y.; ; KEESMAN, K. J.; LENS, P. N. L. Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor. *Journal of Hazardous Materials*.v.165, p.256-265, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*: Thomson. São Paulo, 2006.

TOKUDA, H. K., D.; MIHARA, N.; MATSUDA, H.; FUKUTA, T. Study on reaction kinetics and selective precipitaion of Cu, Zn, Ni, Sn with H₂S in single-metal and multi-metal systems. *Chemosphere*.v.73, p.1448-1452, 2008.

VAN HILLE, R. P. P., K.A.; LEWIS, A.E. Copper sulphide precipitation in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science*.v.60, p.2571-2578, 2005.