



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA

PAULA MARCELLE OLIVEIRA SILVA

ESTUDO SISTEMÁTICO DA PRECIPITAÇÃO SELETIVA DE  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$   
UTILIZANDO  $\text{H}_2\text{S}$  GERADO NA HIDRÓLISE DA TIOACETAMIDA PARA  
APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS AQUOSOS DA INDÚSTRIA DE  
GALVANOPLASTIA

FORTALEZA

2012

PAULA MARCELLE OLIVEIRA SILVA

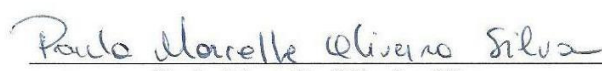
ESTUDO SISTEMÁTICO DA PRECIPITAÇÃO SELETIVA DE  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$   
UTILIZANDO  $\text{H}_2\text{S}$  GERADO NA HIDRÓLISE DA TIOACETAMIDA PARA  
APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS AQUOSOS DA INDÚSTRIA DE  
GALVANOPLASTIA

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de  
Pós Graduação em Química, Área de Concentração  
– Química Analítica, da Universidade Federal do  
Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau  
de Mestre.  
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA

2012


Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

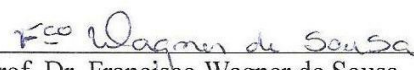
  
Paula Marcelle Oliveira Silva

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27/01/2012

EXAMINADORES:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sandro Thomaz Gouveia  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa  
Instituto Federal de Ciências Tecnologia e Educação do Ceará -IFCE

*Escolhe um trabalho de que gostes, e não terás  
que trabalhar nem um dia na tua vida. Confúcio*

*Dedico este trabalho aos meus pais, Sérgio e Neide, pelo exemplo de amor e responsabilidade, aos meus avós Adelaide e Jesus, Zilmar e Pedro (in memoriam), pelo exemplo de luta e dedicação aos filhos e ao meu irmão Júnior, meu maior fã.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço a Deus pela presença constante em minha vida, por amparar-me nas dificuldades e por me abençoar na conclusão de mais uma etapa importante na minha vida. A nossa Senhora de Fátima, minha mãezinha, que me guiou em todos os momentos dentro da universidade.*

*Em especial, ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento pela oportunidade e confiança, orientação e incentivos.*

*A CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.*

*Aos estudantes Maxwell, Naftali, Juliene e Giselle pela ajuda e companheirismo no desenvolvimento do trabalho.*

*Aos colegas do laboratório de análise traços (LAT), do laboratório núcleo de águas (LANAGUA) e do grupo de eletroquímica e corrosão (Gelcorr), Carla, Regina, Sarah, Nataniela, Eutália, Janmille, Célia, Cristiane, Sanderli, Jefferson, André, André Vaca, Cláudio, Allen, Ari, Diego, Vicente, Nonato, Miguel, Othon, Rafael, Wirley pelas colaborações oferecidas, pelo colo amigo e pelos momentos de convivência e descontração.*

*Aos amigos Isabelle, Priscilla, Elydiana, Camila, Sandro, Vinícius pelo incentivo constante, torcida incansável e amizade sincera.*

*Àqueles que de uma forma geral me ajudaram a crescer como pessoa e como profissional, meus sinceros agradecimentos!!!*

## RESUMO

A precipitação de íons metálicos com sulfeto é um processo importante no tratamento águas residuárias oriundas de efluentes industriais de acabamento metálico. Sobretudo, por ser uma alternativa viável para a recuperação e reutilização de metais já que o controle de pH a torna seletiva. O presente trabalho estudou a precipitação seletiva de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  utilizando  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  gerado pela hidrólise da Tioacetamida. Os estudos foram realizados em escala laboratorial em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizados estudos monoelementar para cada íon ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), sendo inicialmente investigado os seguintes parâmetros: montagem do sistema reacional, faixa de pH (2,0 a 6,0) e tempo de exposição ao gás  $\text{H}_2\text{S}$  (de 30 a 150 minutos). O estudo mostrou que o  $\text{Cu}^{2+}$  precipita imediatamente quando é exposto ao  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  e em qualquer valor de pH testados alcançando 99,9% de remoção. Para o  $\text{Zn}^{2+}$  a precipitação foi preferencial quando o pH ficou entre 4,0 e 5,0, e o tempo de exposição ideal foi de 60 min, para que a precipitação fosse acima de 95,0%. O pH influenciou todo o processo de precipitação dos íons, sendo mais influente para o  $\text{Ni}^{2+}$ , iniciando sua precipitação em pH 6,0, e após 4 ciclos de 30 min, somando um tempo de exposição de 120 min para que a sua remoção fosse acima de 90%. Na segunda etapa, foram realizados estudos de mistura binária e ternária dos íons a partir dos valores de pH e tempo de exposição encontrados pelo estudo individual. Em resumo, os resultados obtidos nos experimentos feitos com a mistura dos íons corresponderam aos resultados obtidos no estudo de metal simples, fixando o valor de pH 2,0 para precipitação do  $\text{Cu}^{2+}$ , pH entre 4,0 e 5,0 para precipitação do  $\text{Zn}^{2+}$  e pH = 6,0 para precipitação do  $\text{Ni}^{2+}$ . Para os sistemas  $\text{Cu}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}\text{-Ni}^{2+}$  os resultados mostraram pouca interferência de um íon na precipitação do outro, sendo possível a separação de ambos e precipitação acima de 90%. Por outro lado para o estudo do sistema  $\text{Zn}^{2+}\text{-Ni}^{2+}$  foi constatado que o controle rígido de pH é determinante para separar sulfetos metálicos com  $\text{pK}_{\text{ps}}$  muito próximos, obtendo 90% de remoção para ambos. Os resultados envolvendo a separação fracionada do

sistema  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$  foram satisfatórios, não necessitando do uso de agentes complexantes e sim o controle rígido de pH.

Palavras-chave: Precipitação Seletiva, pH, Metais Tóxicos,  $\text{H}_2\text{S}$ .



## ABSTRACT

The precipitation of metal sulfides is an important process to treat wastewater coming from industrial effluents from metal finishing. Mostly because it is a viable alternative for the recovery and reuse of metals by controlling the pH becomes selective. This work studied the selective precipitation of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  using  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  provided by the hydrolysis of thioacetamide. The studies were conducted in laboratory scale and in two steps. Firstly, studies were performed for each single metal ion ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) were initially investigated the following parameters: setting up a reaction system, the pH range (0,5 a 6,0) and exposure time (30 -150 minutes). The studies showed that  $\text{Cu}^{2+}$  easily precipitated in the first 30 min at all pH values tested reaching 99,9% of removal. For the  $\text{Zn}^{2+}$  precipitation is preferred when the pH was between 4.0 and 5.0, and optimum exposure time was 60 min, so that the precipitation was greater than 95.0%. The pH has influenced the process ion precipitation, and most influential for the  $\text{Ni}^{2+}$ , starting from their precipitation at pH 6.0, and after 4 times of 30 min, adding an exposure time of 120 min so that its removal should be above 90%. In the second step, studies were conducted in binary and ternary mixture of ions from the values of pH and exposure time for individual study found. In summary, the results obtained in experiments conducted with the mixture of the ions correspond to the results obtained in the study of single metal, setting the pH value of 2.0 to precipitation of  $\text{Cu}^{2+}$ , pH between 4.0 and 5.0 for precipitation of  $\text{Zn}^{2+}$  and pH = 6,0 for precipitation of  $\text{Ni}^{2+}$ . For systems  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  results showed little interference of an ion in the precipitation of another, with the possible separation and precipitation of both above 90%. In addition to the study of the system  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$  was found that the rigid control of pH is critical to separate metallic sulfides pKps very close to getting 90% removal for both. The results involving the fractional separation system  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  were satisfactory and does not require the use of complexing agents, but the drive control of pH.

Keywords: Selective Precipitation, pH, Heavy Metals,  $\text{H}_2\text{S}$ .

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	JUSTIFICATIVA.....	4
3.	OBJETIVOS.....	5
3.1.	Geral.....	5
3.2.	Objetivos Específicos.....	5
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1.	Efluentes Industriais.....	6
4.2.	Metais Tóxicos.....	11
4.2.1.	Cobre.....	14
4.2.2.	Zinco.....	14
4.2.3.	Níquel.....	15
4.3.	Métodos convencionais de tratamento dos efluentes aquosos.....	16
4.3.1.	Precipitação Química – Hidróxidos.....	17
4.4.	Precipitação Química - Sulfetos de metais.....	19
4.4.1.	Espécies de complexos de sulfeto - metal.....	28
4.5.	Interação Cianeto/Cobre/Zinco/Níquel.....	31
4.6.	Reagentes geradores de sulfeto.....	36
4.6.1.	Tioacetamida.....	36
4.6.2.	Tiouréia.....	38
4.6.3.	Sulfeto de Sódio (Na <sub>2</sub> S).....	38
4.6.4.	Gás Sulfídrico (H <sub>2</sub> S).....	40
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
5.1.	Reagentes.....	42
5.2.	Preparo das soluções.....	42
5.3.	Montagem do sistema reacional.....	42
5.3.1.	Ensaio de precipitação individual dos metais Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> .....	44
5.3.2.	Precipitação fracionada da mistura de Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> .....	44
5.4.	Determinação da concentração dos íons metálicos.....	45
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46

6.1. Montagem do sistema.....	46
6.2. Efeito do pH na precipitação dos íons $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ .....	46
6.2.1. Precipitação do Cobre .....	47
6.2.2. Precipitação de Zinco .....	50
6.2.3. Precipitação de Níquel.....	53
6.3. Estudos de precipitação fracionada da mistura $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ .....	56
6.3.1. Mistura Cobre - Zinco. ....	57
6.3.2. Mistura Cobre- Níquel.....	60
6.3.3. Mistura Zinco e Níquel.....	63
6.3.4. Mistura Cobre, Zinco e Níquel .....	66
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	71
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistema de banho eletrolítico, com jóias acopladas ao suporte submerso, formando um conjunto galvanoplástico (a) e o suporte contendo as jóias a serem folheadas (b). .....	8
<b>Figura 2.</b> Modelo experimental de ETE implantado em indústria de jóias folheadas em Juazeiro do Norte (a) e acumulado de resíduo sólido - borra metálica (b).....	9
<b>Figura 3.</b> Mapa da rota de coleta de resíduo líquido e sólido das indústrias de galvanoplastia gerado na cidade de Juazeiro do Norte, perímetro de aproximadamente 18 km.....	10
<b>Figura 4.</b> Diagrama de solubilidade de Hidróxidos Metálicos em água a 25°C e $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	19
<b>Figura 5.</b> Diagrama de solubilidade de Sulfetos Metálicos em água a 25°C e $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	21
<b>Figura 6.</b> Diagrama das espécies de $H_2S$ em função do pH considerando $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	27
<b>Figura 7.</b> Concentração do metal em função de $pS^{2-}$ considerando $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	28
<b>Figura 8.</b> Complexos de sulfetos formados a partir da Covelita, considerando $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	30
<b>Figura 9.</b> Diagrama de complexos de sulfetos formados com íon Zinco, considerando $[HS^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[Zn^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Software Medusa).....	30
<b>Figura 10.</b> Diagrama de solubilidade de Sulfetos de cobre (II), Zinco (II) e Níquel (II) em água a 25°C e $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	31
<b>Figura 11.</b> Especificação de (a) cobre ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e (b) zinco ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) na presença de cianeto ( $13 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (Bose <i>et al.</i> , 2001) .....	33
<b>Figura 12.</b> Especificação de cobre e zinco na presença de cianeto em um ambiente de redução (cobre $15 \text{ mg.L}^{-1}$ , Zinco $10 \text{ mg.L}^{-1}$ e cianeto $13 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (Bose <i>et al.</i> , 2001)...	34
<b>Figura 13.</b> Especificação do cobre ( $1,15 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) na presença do cianeto ( $0,104 \text{ mol.L}^{-1}$ ) .....	35
<b>Figura 14.</b> Sistema para produção de $H_2S_{(g)}$ .....	43
<b>Figura 15.</b> Precipitado de sulfeto de Cobre .....	48

<b>Figura 16.</b> Taxa de Remoção do íon Cobre ( $\sim 100\text{mg.L}^{-1}$ ) quando exposto ao $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ em ciclos de 30 minutos e pH diversos .....	50
<b>Figura 17.</b> Precipitado de sulfeto de Zinco .....	51
<b>Figura 18.</b> Taxa de Remoção do íon Zinco ( $\sim 100\text{mg.L}^{-1}$ ) quando exposto ao $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ em ciclos de 30 minutos e pH diversos .....	53
<b>Figura 19.</b> Precipitado de sulfeto de Níquel.....	54
<b>Figura 20.</b> Taxa de Remoção do íon Níquel ( $\sim 100\text{mg.L}^{-1}$ ) quando exposto ao $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ em ciclos de 30 minutos e pH diversos .....	56
<b>Figura 21.</b> Precipitados de CuS (a) e ZnS (b) em solução multielementar.....	58
<b>Figura 22.</b> Taxa de remoção dos íons cobre e zinco ( $\sim 100\text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar .....	60
<b>Figura 23.</b> Precipitados de CuS (a) e NiS (b) em solução multielementar.....	61
<b>Figura 24.</b> Taxa de remoção dos íons cobre e níquel ( $\sim 100\text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar .....	63
<b>Figura 25.</b> Sistema Zn-Ni: Formação de NiS após filtração de ZnS e ajuste de pH ...	64
<b>Figura 26.</b> Taxa de remoção dos íons zinco e níquel ( $\sim 100\text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar .....	66
<b>Figura 27.</b> Sistema Cu-Zn-Ni: Precipitados de CuS, ZnS e NiS .....	67
<b>Figura 28.</b> Taxa de remoção dos íons cobre, zinco e níquel ( $\sim 100\text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar .....	70

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais metais usados na indústria .....	11
<b>Tabela 2.</b> Limite máximo de metal tóxico permitido pela SEMACE em efluente industrial ao ser lançado na rede coletora.....	13
<b>Tabela 3.</b> Limite máximo de metal tóxico permitido pelo CONAMA em efluente industrial ao ser lançado na rede coletora.....	13
<b>Tabela 4.</b> Resumo das principais características e aplicações dos sulfetos metálicos	16
<b>Tabela 5.</b> Vantagens e desvantagens dos processos de remoção de metais tóxicos	17
<b>Tabela 6.</b> Produtos de Solubilidade para sulfetos e hidróxidos Metálicos a 25°C.....	20
<b>Tabela 7.</b> Valores das Constantes ligadas à precipitação com ácido sulfídrico .....	24
<b>Tabela 8.</b> pH teórico de cada íon metálico para precipitação quantitativa .....	27
<b>Tabela 9.</b> Sumário dos Equilíbrios da Covelita (CuS) a 298K.....	29
<b>Tabela 10.</b> Constantes de formação global para o sistema Cianeto – Cobre .....	35
<b>Tabela 11.</b> Resumo dos principais metais e fontes de S <sup>-2</sup> usadas na literatura.....	41
<b>Tabela 12.</b> Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica (EAA)	45
<b>Tabela 13.</b> Resultados do Ensaio de precipitação para o íon Cu <sup>2+</sup> .....	48
<b>Tabela 14.</b> Resultados do Ensaio de precipitação para o íon Zn <sup>2+</sup> .....	52
<b>Tabela 15.</b> Resultados do Ensaio de precipitação para o íon Ni <sup>2+</sup> .....	55
<b>Tabela 16.</b> Resultados do ensaio bimetálico Cu <sup>+2</sup> - Zn <sup>+2</sup> .....	59
<b>Tabela 17.</b> Resultados do ensaio bimetálico Cu <sup>+2</sup> - Ni <sup>+2</sup> .....	62
<b>Tabela 18.</b> Resultados do ensaio bimetálico Zn <sup>+2</sup> - Ni <sup>+2</sup> .....	64
<b>Tabela 19.</b> Resultados do Ensaio da mistura Cu <sup>+2</sup> - Zn <sup>+2</sup> - Ni <sup>+2</sup> .....	68

## LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

$\mu$	Força Iônica
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSTR	<i>Continuous stirred-tank reactor</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
$f_i$	Coefficiente de Atividade
K <sub>p</sub>	Constante de Pressão
K <sub>ps</sub>	Constante de Produto de Solubilidade
LABOSAN	Laboratório de Saneamento
LAT	Laboratório de Análises de Traços
NMC	Nível Máximo de Contaminante
pH/ORP	Potencial Hidrogeniônico/ Potencial de Oxi-Redução
SEMACE	Secretária do Meio Ambiente do Ceará
u.m	Unidade de Massa
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i>

## 1. INTRODUÇÃO

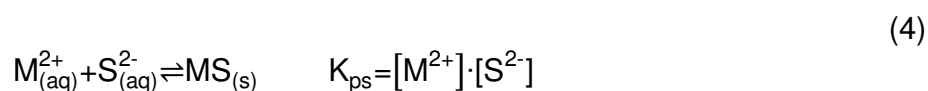
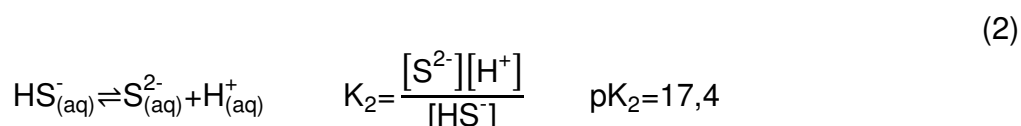
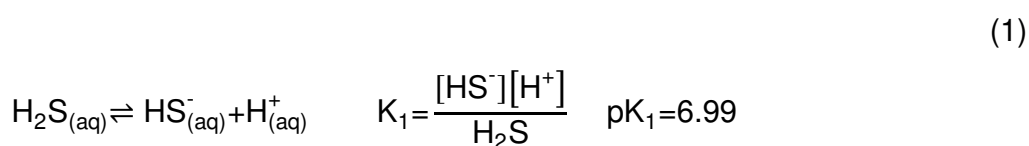
O estudo da precipitação de sulfetos metálicos é uma área que vem ao longo dos anos se mostrando desafiadora. A precipitação de sulfetos metálicos é um processo importante no tratamento hidrometalúrgico de minérios e efluentes industriais (Lewis, 2010). A presença de íons metálicos em excesso nos corpos d'água é cada vez mais freqüente. As principais fontes de resíduos metálicos são de natureza industrial relacionadas aos setores de acabamento metálico e metalúrgico, (Singh *et al.*, 1996; Upadhyay *et al.*, 2006). Dependendo do processo, tais efluentes variam muito na composição e no volume. A contaminação de água potável por metais tóxicos pode levar a efeitos devastadores sobre ecossistemas aquáticos e terrestres. Os danos podem ser desde efeitos tóxicos agudos a efeitos tóxicos crônicos, dependendo da forma como os organismos e contaminantes são afetados pelas concentrações envolvidas (Glombitza *et al.*, 2001).

O tratamento amplamente utilizado na indústria, devido à sua relativa simplicidade e baixo custo, é a precipitação de metais com hidróxido (Huisman *et al.*, 2006). No entanto, ele apresenta algumas sérias limitações, uma vez que resulta na produção de uma mistura instável de hidróxidos metálicos conduzindo a outro problema ambiental. Como contraproposta sugere-se a utilização de sulfeto como agente precipitante. Este oferece algumas vantagens à frente da precipitação com hidróxidos; a principal delas é a remoção seletiva dos metais dando melhores oportunidades para o reuso dos metais. Outras vantagens que podem ser listadas são o tratamento de efluentes nas concentrações de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{mg.L}^{-1}$ ; a interferência de agentes quelantes na água residuária é menos problemática; o lodo com os sulfetos metálicos desidrata melhor quando comparado com os lodos de hidróxido; existem caldeiras que podem processar os sulfetos metálicos permitindo a recuperação dos metais (Kim *et al.*, 1983; Albuquerque, 2009).

A química da precipitação de metais usando sulfetos já é aplicada nos laboratórios de ensino de química analítica, mas não como metodologia de tratamento de efluentes, mas com o foco para a demonstração qualitativa dos grupos de cátions.



Embora existam numerosos estudos sobre a precipitação de sulfetos metálicos este campo de pesquisa como um todo não está consolidado. Em virtude disso, alguns pontos não definidos exigem estudos minuciosos para que a sua aplicação no tratamento de efluentes industriais seja efetivada. É necessário conhecer as equações químicas envolvidas, bem como a estequiometria da reação para que não gere excesso de metais ou de sulfeto em solução (Veeken *et al.*, 2003). Os equilíbrios termodinâmicos envolvidos na precipitação de sulfetos metálicos podem ser expressos por:



Onde as reações químicas mostram que a concentração das espécies de sulfeto está relacionada fortemente com o meio, ou seja, com os valores de pH (Lewis, 2010). Dependendo da fonte de sulfeto outros equilíbrios químicos podem estar envolvidos e estes podem influenciar de forma negativa na precipitação.

A precipitação de sulfetos metálicos se tornou uma tecnologia aplicada frequentemente à redução biológica de sulfato, uma vez que o uso de reagentes químicos são altamente tóxicos (Albuquerque, 2009).

Objecções anteriores contra o uso do sulfeto devido à sua toxicidade, mau odor e natureza corrosiva tem sido superadas por medidas de segurança adequadas, o uso de materiais de construção modernos resistentes à corrosão (como o plástico) e a própria produção biológica desse gás. O sulfato é a forma mais estável dos compostos de enxofre existentes na natureza. Está presente no esgoto sanitário e em

diversos resíduos líquidos industriais, em concentrações variáveis (Albuquerque, 2009).

A literatura explana vários trabalhos de precipitação com sulfeto usando reagentes sólidos (FeS, CaS), aquosos (Na<sub>2</sub>S, NaHS, NH<sub>4</sub>S) ou fontes de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S). É possível também usar a reação de decomposição do Tiosulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como fonte de sulfeto para precipitação de metais. Na preparação de nanocristais, é possível obter outras fontes de sulfeto, incluindo tiouréia, tioacetamida, sulfeto de polifenileno e Dissulfeto de carbono (Lewis, 2010). Porém, sendo o sulfeto de hidrogênio um gás tóxico os estudos mais recentes tratam sobre o reaproveitamento desse gás de forma sustentável para a indústria, principalmente aquelas que possuem esse gás como subproduto e buscam tecnologias de reaproveitamento para conseguir tratar seus efluentes aquosos contendo íons metálicos com o sulfeto gerado em seus próprios processos químicos (Cortés, 2005).

Este trabalho apresenta um estudo sobre a influência de pH na precipitação seletiva da mistura cobre (II), zinco (II) e níquel (II), usando gás sulfídrico produzido pela hidrólise da tioacetamida. O efeito do pH, as características do gás produzido para precipitação seletiva e o estudo teórico dos equilíbrios químicos envolvidos foram investigados.

## 2. JUSTIFICATIVA

Os processos de tratamento devem centrar-se na recuperação dos metais e tratá-los como recurso esgotável. O reaproveitamento de metais só pode tornar-se economicamente e tecnicamente viável quando os metais são removidos seletivamente (Veeken *et al.*, 2003). A precipitação seletiva de metais utilizando sulfeto é uma alternativa viável para diminuir o acúmulo de lamas geradas por outros agentes precipitantes já que os metais podem ser precipitados separadamente garantindo que outros ambientes não seriam prejudicados.

Este trabalho utilizou o gás  $H_2S$  obtido da hidrólise da Tioacetamida (sintético) para estudar parâmetros, como influência do pH e tempo de exposição afim de gerar resultados para serem aproveitados em estudos com o gás  $H_2S$  gerado por organismos vivos (natural), em um reator anaeróbio do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed) para a produção de sulfeto e assim, posterior processo de precipitação. O uso de bactérias redutoras de sulfato é de grande interesse, pois se trata de uma tecnologia limpa, que utiliza organismos vivos para a transformação de um substrato de baixo valor comercial ( $S^{2-}$  e  $H_2SO_4$ ) em um substrato de alto valor, como é  $H_2S$ , que pode ser utilizado para precipitar metais pesados nos efluentes ácidos, (Cortés, 2005).

A precipitação seletiva pode ser acoplada a outras formas de tratamento de efluentes a fim de recuperar os metais que foram removidos do descarte nos processos industriais e assim diminuir os custos de produção, o impacto ambiental, utilizando processos onde são aplicados os conceitos de produção mais limpa.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Geral**

Investigar a precipitação seletiva da mistura dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  usando  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  como agente precipitante sob a influência do pH.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Montar um sistema reacional eficiente para produção de gás  $\text{H}_2\text{S}$  através da reação de hidrólise da Tioacetamida para posteriormente ser aplicado a um processo biotecnológico, tecnologicamente limpo, para a produção de  $\text{H}_2\text{S}$ , usado na precipitação de metais;
- Determinar valores de pH onde a precipitação química é quantitativa (99,9%) para os sistemas individuais dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  utilizando o gás  $\text{H}_2\text{S}$  produzido pela hidrólise da tioacetamida.
- Aplicar os valores de pH encontrados nos sistemas individuais para testar a precipitação seletiva dos sistemas multielementares  $\text{Cu}^{+2}/\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}/\text{Zn}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$  utilizando o gás  $\text{H}_2\text{S}$  produzido pela hidrólise da tioacetamida.

## **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1. Efluentes Industriais**

Após a segunda grande guerra mundial até os anos setenta, o gerenciamento dos rejeitos das indústrias de acabamento metálico focava nas técnicas tradicionais para remover os poluentes mais tóxicos de seus efluentes (Pombo, 2006). Os produtos finais dessa “destoxificação” eram principalmente sais solúveis no efluente e resíduos insolúveis, que consistiam em lamas dos compostos metálicos.

Entretanto, após a década de setenta, foram surgindo regulamentações com o intuito de controlar o lançamento de poluentes no meio ambiente, as quais foram se tornando cada vez mais restritivas e com um número cada vez maior de contaminantes a ser controlados. Este fato mudou o gerenciamento de resíduos da indústria de revestimento metálico, que passou a buscar outras técnicas para controlar sua poluição, bem como a recuperação de alguns metais de interesse, quando possível (Pombo, 2006).

Um grande número de indústrias (metalúrgica, produção de circuitos eletrônicos, processamento de aço, química fina, galvanização e produção farmacêutica) descarta uma variedade de metais tóxicos no meio ambiente com o consequente dano ambiental (Cortés, 2005).

A indústria galvanizada trabalha com a cobertura de superfícies metálicas visando à alteração de suas propriedades físico-químicas, possibilitando o seu revestimento com metais diversos, aumentando a resistência à corrosão da peça metálica e como consequência, dando uma melhor aparência (Dallago *et al.*, 2008).

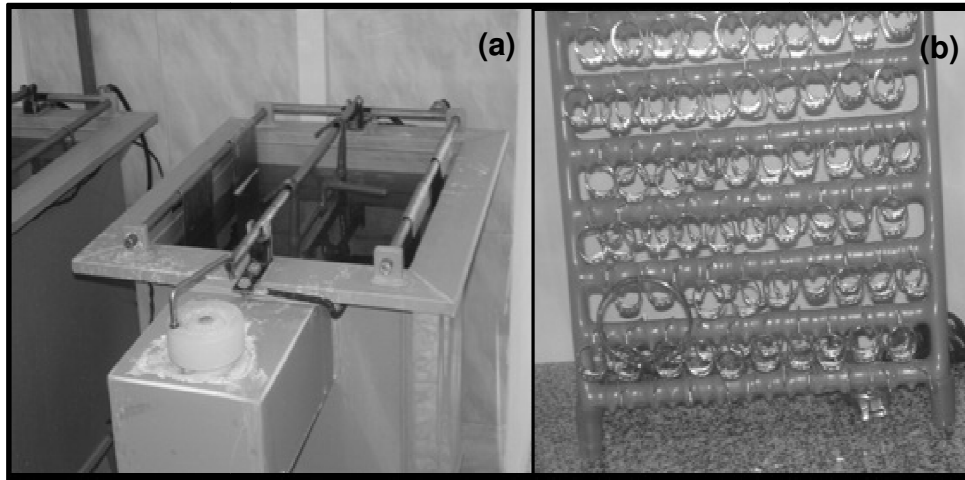
O processo de fabricação de revestimentos é de natureza eletroquímica (Crow, 1994, Muzzarelli, 1973, McKay, 1996) e envolve a utilização de várias substâncias químicas durante seu processamento levando, inevitavelmente, à geração de efluentes líquidos contendo uma grande variedade de íons de metais tóxicos dissolvidos.

A água residuária de cada etapa do processo é rica em metais tóxicos (Cobre, Níquel, Zinco e outros), os quais são extremamente nocivos a saúde humana e de animais (Wase, 1997), constituindo-se um dos graves problemas das indústrias químicas deste setor, visto a grande quantidade de efluentes produzidos. Entretanto, isso que requer um elevado investimento para o tratamento e minimização dos efeitos poluidores no meio ambiente (Katz, 1971).

Após o processo de recobrimento, ocorre o descarte da água residuária originada pelo processo de eletrodeposição. Além disso, os suportes utilizados no processo de imersão das peças a serem folheadas acumulam metais depositados nos seus ganchos (Figura 1), sendo necessário um tratamento para a limpeza dos ganchos à base de ácidos fortes para a retirada desses resquícios de metais (solução deplacante).

Juazeiro do Norte, cidade localizada a 550 km de Fortaleza – CE é a maior cidade da região do Cariri e é atualmente o terceiro pólo do país na fabricação de segmento mineral (Gemas, Jóias e Afins), estando atrás apenas das cidades de Limeira-SP e Guaporé-RS (Fernandes, 2005). Existem mais de 80 empresas atuando neste setor em Juazeiro do Norte, cuja produção é comercializada em todo o país e boa parte é exportada para mercados externos.

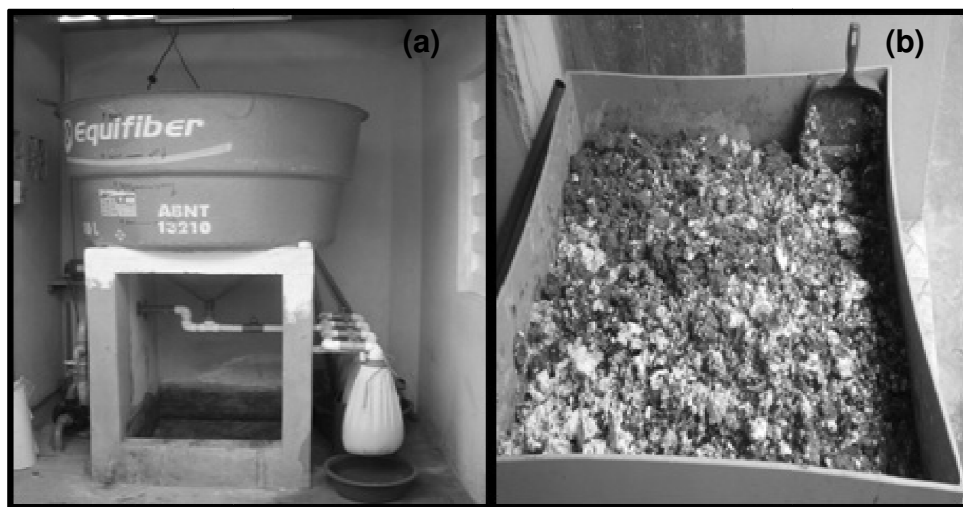
Apenas 40 empresas fabricantes de jóias folheadas operam regularmente na cidade de Juazeiro do Norte. Estima-se que a quantidade de água residuária gerada mensalmente por cada empresa fique em torno de 10.000L. Isto resulta num total de 400.000L de água residual que deve ser tratado regularmente.



**Figura 1.** Sistema de banho eletrolítico, com jóias acopladas ao suporte submerso, formando um conjunto galvanoplástico (a) e o suporte contendo as jóias a serem folheadas (b).

Atualmente foi implantado nas empresas de jóias de Juazeiro do Norte uma estação de tratamento de efluente (ETE) que remove por precipitação química os metais tóxicos do efluente aquoso adicionando-se porções do sal NaOH. Como consequência, o processo de purificação do efluente gera um resíduo sólido, chamado popularmente de *borra metálica*, que também deve ser gerenciada antes de ser descartada (Figura 2).

Essas indústrias tratam prioritariamente as águas residuárias do final do processo e a solução deplacante. Foi estimado que para tratar 1.000 L de efluente são necessários 1,5 quilos de NaOH gerando aproximadamente 1,2 quilos de resíduo sólido.

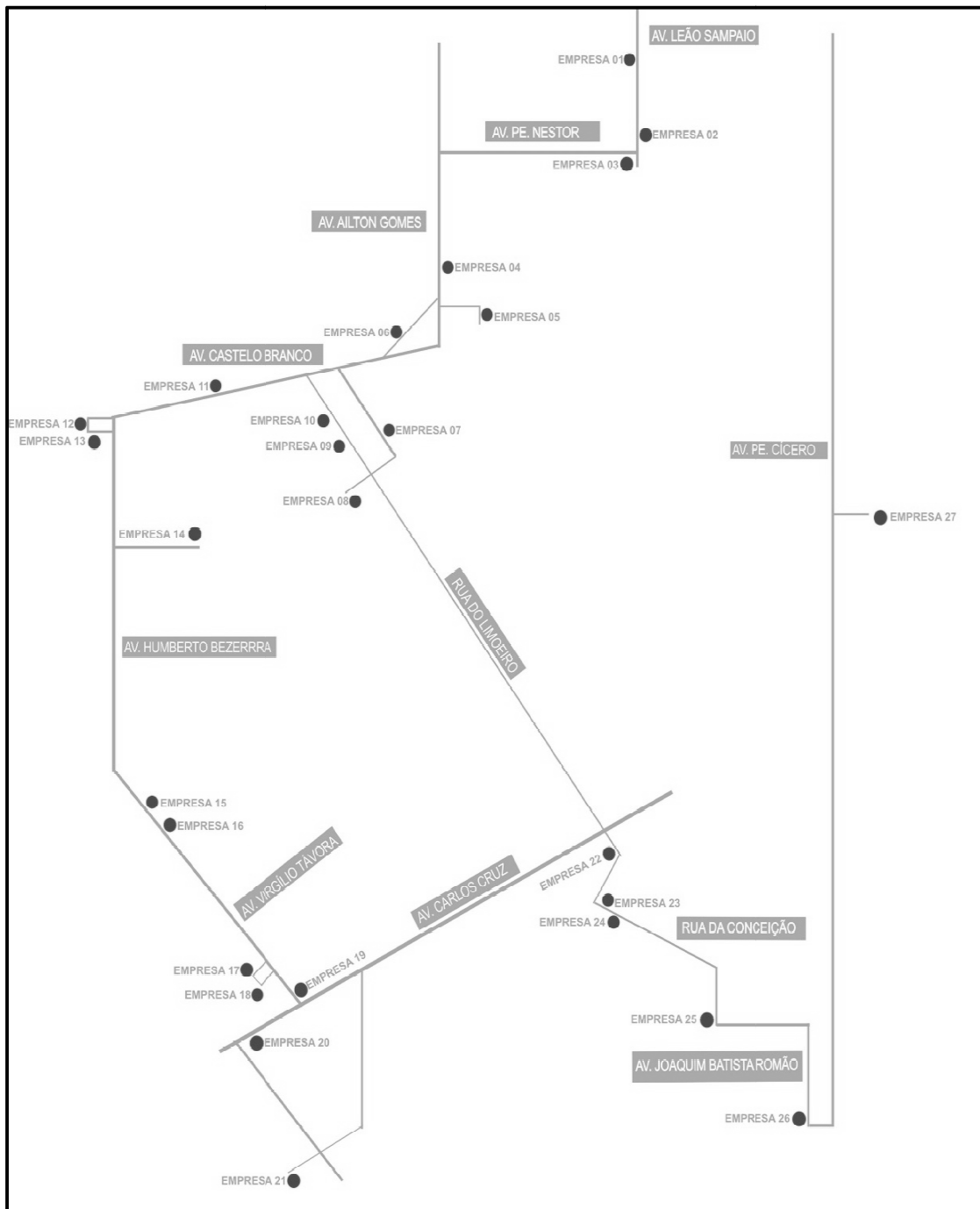


**Figura 2.** Modelo experimental de ETE implantado em indústria de jóias folheadas em Juazeiro do Norte (a) e acumulado de resíduo sólido - borra metálica (b)

A Figura 3 corresponde ao mapa da rota de coleta de resíduo líquido e sólido gerado na cidade de Juazeiro do Norte, que em seguida são encaminhados para uma ETE. Após o tratamento uma parte da borra gerada é reaproveitada por algumas cerâmicas e a outra parte é acumulada ainda sem nenhum gerenciamento.

A recuperação dos metais para o reciclo seria altamente desejável e vantajosa em escala industrial, pois além de permitir o reaproveitamento de materiais ou do efluente industrial, reduziria os gastos com a matéria-prima, e com a unidade de tratamento de efluente. Portanto, o método usual de tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias de acabamento metálico é insatisfatório do ponto de vista ambiental.





**Figura 3.** Mapa da rota de coleta de resíduo líquido e sólido das indústrias de galvanoplastia gerado na cidade de Juazeiro do Norte, perímetro de aproximadamente 18 km.

## 4.2. Metais Tóxicos

Alguns metais tóxicos são matérias-primas fundamentais na indústria de base e o aumento da atividade industrial tem elevado a poluição e deterioração do meio ambiente, devido ao lançamento destes resíduos nos ecossistemas. Os íons metálicos de maior ocorrência em processos industriais encontram-se listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Principais metais usados na indústria

<b>Indústria</b>	<b>Metal</b>
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, V
Eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Operações especiais	Hg, Au e outros

Fonte: Volesky (2001)

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afeta o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos industriais (Pergher *et al.*, 2005). A poluição da água, devido à eliminação dos metais tóxicos, continua a ser motivo de grande preocupação mundial (Swapna *et al.*, 2005). Ao contrário dos contaminantes orgânicos, esses metais não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos e muitos desses íons metálicos são conhecidos por serem tóxicos ou carcinogênicos.

Metais tóxicos (erroneamente chamados de metais pesados) são elementos com pesos atômicos entre 63,5 e 200,6, e uma gravidade específica superior a 5,0 (Srivastava *et al.*, 2008). Esses metais estão presentes em menos de 1% na crosta terrestre e, de acordo com a literatura, estas espécies podem ser divididas em dois grupos (Moreira, 2004; Pino, 2005):

Como oligoelementos ou micronutrientes são necessários para o desempenho de funções vitais em plantas e animais. Estes metais são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações podendo causar toxicidade quando em excesso. Dentre estes estão: Mo, Cu, Mn, Zn, Fe, entre outros (Maeda *et al.*, 1992; Moreira, 2004).

Entretanto, como metais tóxicos sem função biológica ou não essenciais, estão presentes em pequenas concentrações no organismo, e produzem doenças. Estes metais são considerados tóxicos e prejudiciais à saúde de plantas e animais, pois são bioacumulados nos organismos dos seres vivos (Moreira, 2004).

A remoção de metais tóxicos de águas residuais é uma questão de grande interesse no domínio da poluição da água, que é uma grave causa da degradação ambiental (Fiol *et al.*, 2005).

O estabelecimento de leis ambientais mais rígidas, bem como o de normas para o lançamento de efluentes, vem ajudando a diminuir o quadro de descarte inapropriado de rejeitos industriais, visando atingir os limites máximos permitidos. O conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Secretária do meio Ambiente do Ceará (SEMACE) são as principais agências de vigilância.

O limite máximo regulamentado pela SEMACE para metais tóxicos previsto pela Portaria N°154, de 22 de Julho de 2002 e pelo CONAMA na Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 estão listados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Esses limites são obrigatórios para o efluente industrial ao ser lançado na rede coletora pertencente ao Sistema de Esgotamento Sanitário dos Distritos Industriais.

**Tabela 2.** Limite máximo de metal tóxico permitido pela SEMACE em efluente industrial ao ser lançado na rede coletora

<b>Metal Tóxico</b>	<b>Concentração Máxima (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Arsênio (As)	1,5
Cádmio (Cd)	0,1
Chumbo (Pb)	1,5
Cobre (Cu)	1,5
Cromo VI (Cr)	0,5
Cromo (Cr) Total	5,0
Estanho (Sn)	4,0
Ferro (Fe) total	15,0
Mercúrio (Hg)	0,01
Níquel (Ni)	2,0
Prata (Ag)	1,5
Zinco (Zn)	5,0

Fonte: Anexo I - Portaria N°154, de 22 de Julho de 2002 - SEMACE

**Tabela 3.** Limite máximo de metal tóxico permitido pelo CONAMA em efluente industrial ao ser lançado na rede coletora

<b>Metal Tóxico</b>	<b>Concentração Máxima (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Arsênio (As)	0,5
Cádmio (Cd) Total	0,2
Chumbo (Pb) Total	0,5
Cobre (Cu) Dissolvido	1,0
Cromo (Cr) Total	0,5
Estanho (Sn) Total	4,0
Ferro (Fe) Dissolvido	15,0

Manganês (Mn) Dissolvido	1,0
Mercúrio (Hg) Total	0,01
Níquel (Ni) Total	2,0
Prata (Ag) Total	0,1
Zinco (Zn) Total	5,0

Fonte: Tabela X- Portaria N°357, de 17 de março de 2005 – CONAMA

#### 4.2.1. Cobre

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério Colpita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Possui número atômico 29 e número de massa 63,5u.m (Lee, 1996; Ortiz, 2000; Pino, 2005). É usado na indústria elétrica por causa da sua alta condutividade, em dutos de água, devido sua inércia química, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas (Lee, 1996; Meena *et al.*, 2005).

O cobre é essencial à vida, pois se liga a proteínas do organismo, como metaloproteínas ou enzimas no transporte de oxigênio, na oxidação do ácido ascórbico e na oxidação do grupo -OH em monossacarídeos. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas (Lee, 1996; Ortiz, 2000; Pino, 2005). A ingestão excessiva de cobre gera sérias reações toxicológicas, como vômitos, cólicas, convulsões e em alguns casos a morte (Paulino *et al.*, 2006).

As principais fontes de contaminação antropogênica para cobre são as águas residuárias municipais e os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre (Schake *et al.*, 1987; Lee, 1996; Ortiz, 2000; Pino, 2005; Meena *et al.*, 2005).

Como sulfeto de cobre ( $\text{CuS}$ ) é usado para a confecção de membranas para eletrodos sensíveis a íons (Martins, 2002).

#### 4.2.2. Zinco

O zinco é um metal branco-azulado, de símbolo Zn, número atômico 30 e número de massa 65,3u.m. É o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta

sendo encontrado no ar, solo e água na forma natural e em quase todos os alimentos como micronutriente (Lee, 1996).

É utilizado para revestimento de ferro para evitar a corrosão, como eletrodo negativo em pilhas secas e pigmentos (Agrawal *et al.*, 2004; Meena *et al.*, 2005).

O zinco é um micronutriente essencial aos seres humanos, pois faz parte das enzimas que conduzem CO<sub>2</sub> dos tecidos até os pulmões (Pino, 2005).

Os efeitos nocivos à saúde humana estão relacionados às grandes quantidades de exposição que podem causar: dor de estômago, enjôo, vômitos e irritação na pele, febres e anemias. Segundo a EPA não é classificado como causador de câncer em humanos (Williams, 2000; Agrawal *et al.*, 2004; Meena *et al.*, 2005).

Como sulfeto de zinco (ZnS) é utilizado em borrachas, semicondutores, fósforose também como pigmento. Papel de filtro impregnado com sulfeto de cádmio ou sulfeto de zinco é recomendado para a adsorção seletiva de vários metais (Martins, 2002).

#### 4.2.3. Níquel

Elemento químico localizado no grupo 10 da tabela periódica, cujo símbolo é Ni. Possui número atômico 28 e número de massa 58,7u.m. É o vigésimo-segundo elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre e encontrado na natureza como NiS, NiAsO<sub>4</sub>, NiSbO<sub>4</sub>, e em quantidades de até 5% em forma de sulfeto (Lee, 1996).

É usado para fabricar ligas ferrosas e não-ferrosas, bem como melhorar a resistência do aço ao ataque de agentes químicos. Segundo a EPA é um elemento de toxicidade moderada, porém em altas concentrações pode causar: câncer de pulmão, laringe e próstata, embolia pulmonar, asma, bronquite crônica, além de reações alérgicas diversas (Williams, 2000; Pradhan *et al.*, 2005; Meena *et al.*, 2005).

Como sulfeto de níquel (NiS) é usado como coletor para a pré-concentração de metais preciosos, especialmente ouro, utilizando-se grandes amostras de material, é recomendado para o teste "fireassay" (Martins, 2002).

**Tabela 4.** Resumo das principais características e aplicações dos sulfetos metálicos

<b>Sulfeto</b>	<b>Características Físicas</b>	<b>Toxicidade</b>	<b>Aplicações</b>
Cobre (II)	Sólido marrom, insolúvel	Moderadamente tóxico por ingestão, inalação e contato com a pele.	Eletrodo Seletivo, Coletor de metais preciosos
Zinco (II)	Sólido branco, insolúvel		Borrachas, Semicondutores, Adsorção seletiva de metais
Níquel (II)	Sólido preto, insolúvel		Coletor de metais preciosos, Catálise

Fonte: Martins, 2002.

#### **4.3. Métodos convencionais de tratamento dos efluentes aquosos**

Os processos de remoção de metais tóxicos visam à adequação das descargas líquidas aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação. Os principais tratamentos realizados pelas indústrias são: precipitação química, coagulação, troca iônica, adsorção com carvão ativado, osmose reversa, e eletrodiálise (Sousa, 2007).

A Tabela 5 resume os principais processos de remoção desses metais.

**Tabela 5.** Vantagens e desvantagens dos processos de remoção de metais tóxicos

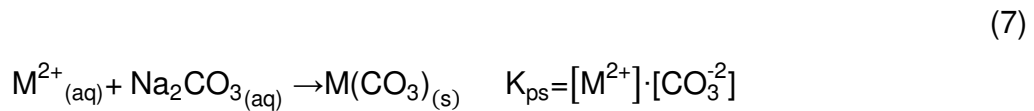
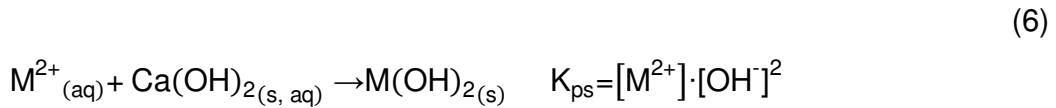
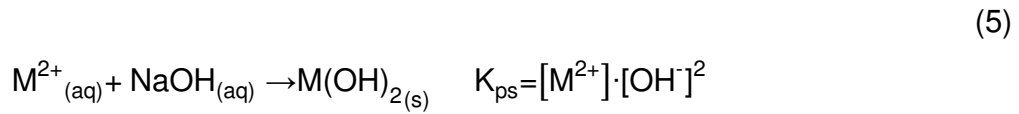
<b>Método de Remoção</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Precipitação química e filtração	Simplem em baixo custo	Para concentrações altas Separação difícil Não muito efetiva Produção de lodo
Precipitação química (sulfeto) e filtração	Simplem em baixo custo Seletividade limitada ao pH	Toxicidade do agente precipitante
Tratamento eletroquímico	Possibilita a recuperação dos metais	Custo elevado Altas concentrações
Osmose reversa	Efluente puro (reciclagem)	Custo elevado Altas pressões
Troca iônica	Efetiva e possível recuperação do metal	Resina de custo elevado Sensível a presença de partículas
Adsorção	Adsorventes convencionais	Não efetivo para alguns metais

Fonte: Volesky, 2001, Zouboulis *et al.*, 2004; Gaspar, 2003

#### 4.3.1. *Precipitação Química – Hidróxidos*

A precipitação química consiste em tornar os metais solúveis no efluente em metais insolúveis. A forma de hidróxidos, é um dos métodos requeridos, com a adição de reagentes alcalinos, ajustando-se o pH do efluente. Esses agentes precipitantes são de baixo custo e facilmente adquiridos. Os mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), além destes são utilizados o hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>), cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) e carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Algumas das reações com esses reagentes são dadas a seguir:



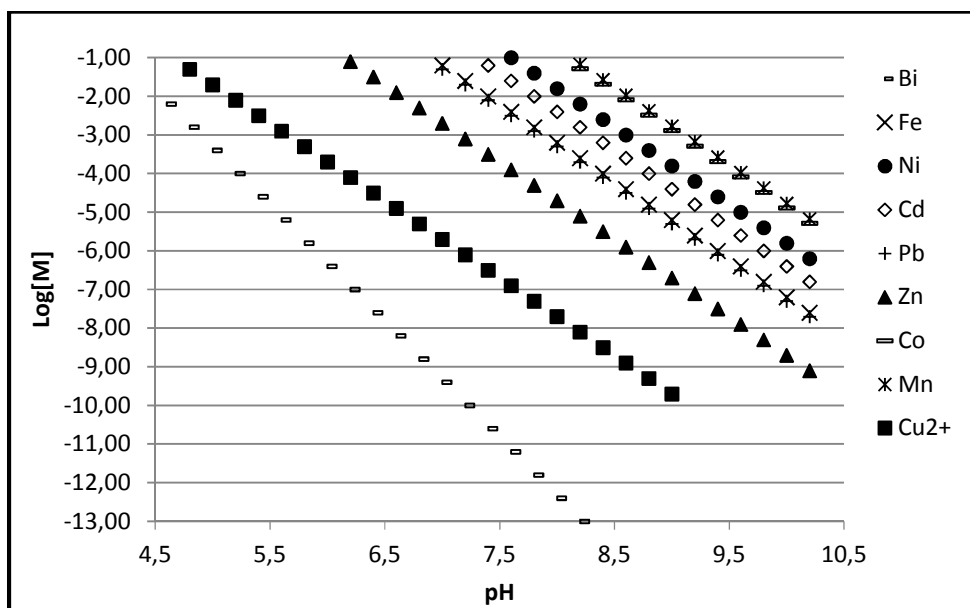


Estes reagentes são relativamente eficientes e conseguem a remoção dos metais das águas residuárias além de deixar o pH da água no nível exigido pela legislação. No entanto, os reagentes empregados na precipitação geram outro problema ambiental que é a produção de rejeito sólido de hidróxidos metálicos, popularmente chamados de “borra ou lama metálica”.

A solubilidade dos hidróxidos metálicos em solução aquosa é determinada pela acidez do meio, e se a escala de pH for variada é possível se obter uma precipitação quantitativa de alguns metais enquanto outros continuam em solução (Kolthoff, 1969). O pH em que vários metais começam a precipitar com a acidez da solução é mostrado na Figura 4.

Os valores indicados são apenas aproximados, considerado que a concentração de ácido sulfúrico seja  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Obviamente, o pH em que ocorre a precipitação incipiente dependerá da concentração dos íons metálicos, sendo maior quanto menor a concentração de metal. A temperatura e a constante de equilíbrio, bem como outras variáveis, também são fatores importantes.

Além disso, o pH de precipitação depende do tipo de ânion presente em solução. Em geral, se amônia ou hidróxido são adicionados a uma solução de metal, o hidróxido precipitado não é puro, mas está contaminado pelos ânions como resultado da formação de sais básicos ou adsorção. Quanto maior for a carga dos ânions, maior é a tendência de co-precipitação (Kolthoff, 1969).



**Figura 4.** Diagrama de solubilidade de Hidróxidos Metálicos em água a 25°C e  $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Na Figura 4 é possível perceber que a precipitação com hidróxido não é seletiva. Acrescenta-se ainda o fato que a técnica é relativamente cara devido aos altos investimentos necessários para desidratação e eliminação do lodo produzido para separação das espécies. Para tal, é necessário investir em um novo gerenciamento baseado na recuperação e reutilização de íons de metais (Sampaio *et al.*, 2009).

#### 4.4. Precipitação Química - Sulfetos de metais

A precipitação com sulfeto ( $S^{2-}$ ) possibilita a remoção do íon metálico de forma seletiva com controle de pH e também trabalha em uma faixa de concentrações de metais na grandeza de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{mg.L}^{-1}$ . Além disso, a presença de agentes quelantes no efluente gera menor interferência e os precipitados de sulfetos formados são mais fáceis de ser desidratados ao contrário dos hidróxidos (Albuquerque, 2009). Para tal,

é necessário que a estequiometria da reação seja obedecida para que a precipitação com sulfeto seja quantitativa (Kim *et al.*, 1983).

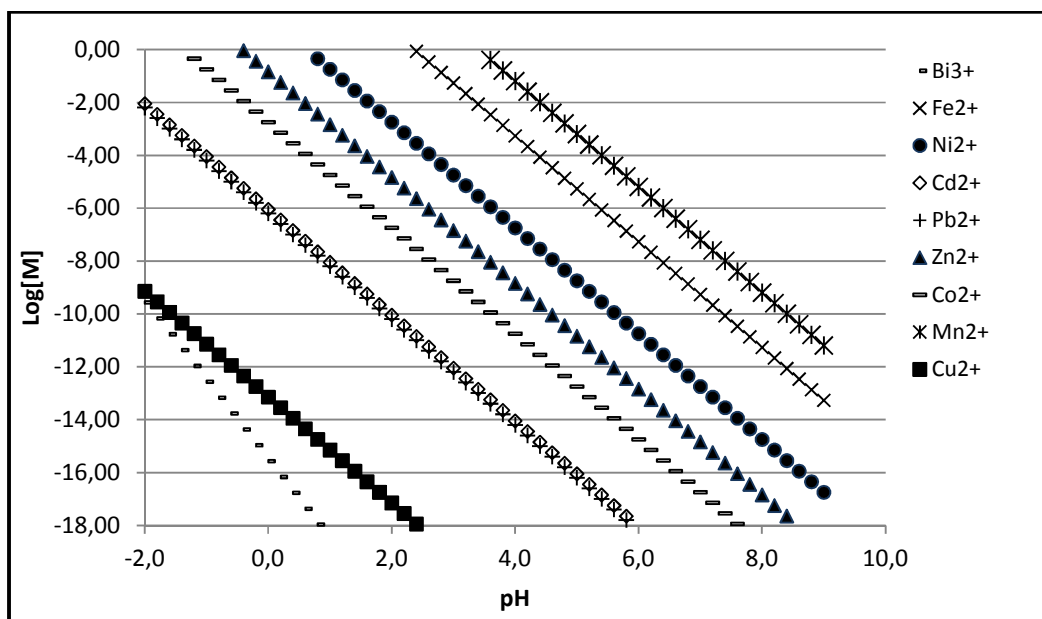
As principais fontes de sulfeto são de natureza química ou biológica podendo ser destacados o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e o gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS), respectivamente.

O princípio da precipitação seletiva com sulfeto é o mesmo que o dos hidróxidos, mas comparativamente os valores de produtos solubilidade dos sulfetos metálicos são bem distintos, como mostram a Tabela 6 e a Figura 5.

**Tabela 6.** Produtos de Solubilidade para sulfetos e hidróxidos Metálicos a 25°C

Íon Metálico	$\text{pK}_{\text{ps}}$ (sulfeto)	$\text{pK}_{\text{ps}}$ (hidróxido)
Hg (II)	52,4	25,5
Ag (I)	49,7	7,71
Cu (II)	35,1	20,4; 19,7
Cd (II)	27,7; 25,8	14,4
Pb (II)	27,0; 27,5	15,3
Zn (II)	23,8	16,7; 16,9
Ni (II)	20,7	17,2; 13,8
Fe(II)	17,3	15,2

Fonte: Retirada de Sampaio *et al.*, 2009



**Figura 5.** Diagrama de solubilidade de Sulfetos Metálicos em água a 25°C e  $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

O diagrama de solubilidade para os sulfetos tem as faixas mais afastadas uma das outras do que para o diagrama de solubilidade hidróxidos, reafirmando a possibilidade de precipitação fracionada.

O produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) de um sal pouco solúvel é definido como o produto das concentrações dos íons constituintes, elevado aos respectivos coeficientes estequiométricos da equação de equilíbrio (equação 9). O  $K_{ps}$  indica a solubilidade de um composto em água. Quanto mais solúvel é o sal maior é a concentração dos seus íons em solução e, conseqüentemente, maior é o valor da constante produto de solubilidade (Bard, 1970).

Diversos fatores influenciam a solubilidade de um determinado composto pouco solúvel e, esses fatores têm que ser levados em conta em cálculos realísticos. O efeito do íon comum, pH, concentração, temperatura, formação de complexos, adição de ácidos e força iônica da solução.

Em 1899 o físico alemão Nernst mostrou que o equilíbrio entre um sólido iônico e sua solução em água era governado pela expressão da constante do produto de

solubilidade. Considerando um sal genérico (MS) para representar tal equilíbrio tem-se que:



A expressão matemática do equilíbrio é dada por:

$$K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}] \quad (9)$$

No entanto, como os valores de  $K_{ps}$  indicados na literatura são variados e se diferenciam muito uns dos outros e dependem das condições do meio reacional, o ajuste da constante de solubilidade é realizado usando a força iônica ( $\mu$ ) e o coeficiente de atividade ( $f$ ) para minimizar erros.

Assim temos que a força iônica é dada pela equação abaixo, onde [C] e Z são respectivamente, concentração e carga do íon:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum [C] \cdot Z^2 \quad (10)$$

E o coeficiente de atividade pela equação:

$$\log f_i = \frac{-0,5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (11)$$

Relacionando as equações 10 e 11 é possível deduzir a forma corrigida do  $K_{ps}$  ( $K_{ps}'$ ).

$$K_{ps} = [M^+] \cdot [A^-] \quad (12)$$

$$K_{ps} = a_{M^+} \cdot a_{A^-} \quad (13)$$

Onde  $a_{M^+}$  e  $a_{A^-}$  são as atividades do cátion e do ânion, respectivamente.

(14)

$$K_{ps}' = [M^+] \cdot f_{M^+} \cdot [A^-] f_{A^-}$$

(15)

$$K_{ps}' = K_{ps} \cdot f_{M^+} \cdot f_{A^-}$$

Normalmente, o equilíbrio de solubilidade está associado a outros equilíbrios e cálculos avançados são feitos para prever a extensão que ocorrerá a reação.

Para este trabalho os cálculos teóricos foram aplicados ao reagente utilizado, a Tioacetamida,  $C_2H_3NH_2S_{(s)}$ .

- Equilíbrio gás-líquido do  $H_2S$

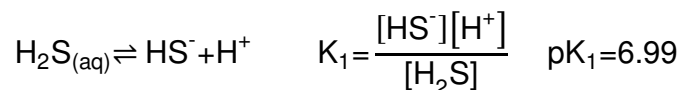
Numa solução aquosa saturada com sulfeto de hidrogênio gasoso ( $H_2S$ ) os seguintes equilíbrios devem ser considerados:

(16)

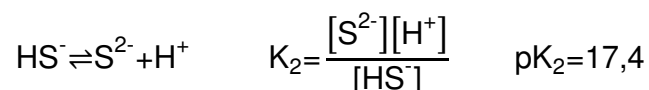


- Reações de dissociação do Ácido:

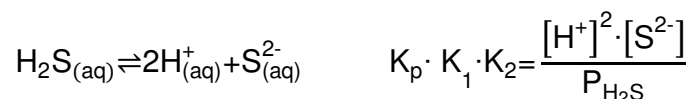
(17)



(18)



(19)



A Tabela 7 ilustra os principais parâmetros teóricos a serem considerados nesses equilíbrios:

**Tabela 7.** Valores das Constantes ligadas à precipitação com ácido sulfídrico

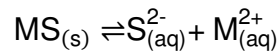
Constante de Equilíbrio	100°C	25°C	pK (25°C)
$K_p$ (M.ATM <sup>-1</sup> )	$3,6 \times 10^{-2}$	-	-
$K_1$ (M)	$2,9 \times 10^{-7}$	$1,023 \times 10^{-7}$	6,99
$K_2$ ((M)	$1,1 \times 10^{-10}$	$3,98 \times 10^{-18}$	17,4
$K_1.K_2$	$3,9 \times 10^{-17}$	$4,07 \times 10^{-25}$	-
$K_{pi}(K_p.K_1.K_2)$	$1,15 \times 10^{-18}$	$1,46 \times 10^{-26}$	-

Fonte: Adaptada de Sampaio *et al.*, 2009; Lewis, 2010

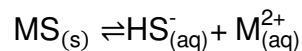
Na precipitação de íons metálicos com sulfeto, tanto se formam precipitados do tipo bissulfeto (HS<sup>-</sup>), como do tipo sulfeto (S<sup>2-</sup>), dependendo das condições do meio. Nas reações de precipitação com HS<sup>-</sup><sub>(aq.)</sub> e S<sup>2-</sup><sub>(aq.)</sub>, as variáveis e os parâmetros envolvidos estão relacionados com a natureza do equilíbrio de precipitação.

Seja o caso de um íon de metal com número de oxidação 2 (mais usual entre os cátions do segundo grupo), M<sup>2+</sup> que se precipita com sulfeto, com estequiometria de 1:1, de acordo com as reações dada pelas Equações (20) e (21):

(20)



(21)



Substituindo com as equações das dissociações sucessivas do ácido fraco H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>, mostradas acima nas equações 17 e 18 é possível demonstrar através de cálculos que a adição de sulfeto para precipitar seletivamente metais pesados pode ser controlada por efeito de pH.

Temos que o produto de solubilidade é dado por:

(22)

$$K_{ps} = [M^{2+}] \cdot [S^{2-}]$$

Rearranjando a equação 22 e substituindo [S<sup>2-</sup>] pelas equações 17 e 18 temos que:

(23)

$$\frac{K_{ps}}{[S^{2-}]} = [M^{2+}]$$

(24)

$$\frac{K_{ps} \cdot [H_2S] \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} = [M^{2+}]$$

Colocando  $[H^+]$  em evidência é possível prever o pH ideal para iniciar a precipitação:

(25)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[H_2S] \cdot [M^{2+}] \cdot K_1 \cdot K_2}{K_{ps}}}$$

Considerando que a solução seja saturada com  $H_2S$  e tendo conhecimento dos valores tabelados de  $K_{ps}$ , é possível precipitar metais controlando pH segundo a equação 25.

Com estas expressões podem ser feitas previsões de concentrações de íons em equilíbrio de precipitação seletiva com sulfeto, numa determinada condição de concentração hidrogeniônica (pH). Basta se conhecer o valor do  $K_{ps}$  e do pH, que são os parâmetros que definem a extensão da precipitação. Por exemplo, a precipitação seletiva do cobre sem a coprecipitação de zinco e níquel.

Neste caso, para que ocorra a precipitação o produto iônico ( $[M^{2+}] \cdot [S^{2-}]$ ) deve exceder o valor do  $K_{ps}$  de cada íon. Considera-se uma precipitação quantitativa de tal ordem que, por exemplo, 99,99 % de todo o íon metálico, numa solução de concentração inicial 0,0010 M seja precipitado como MS. Assim, a concentração livre,  $[M^{2+}]$ , para cada metal será dada por,  $[M^{2+}] = 0,01 (\%) \times 0,001M$ .

Pela expressão do  $K_{ps}$  define-se que:

(26)



$$[S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[M^{2+}]}$$

Esta concentração de sulfeto, deve satisfazer a equação de ionização do H<sub>2</sub>S, considerando-se o K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> e uma solução saturada de H<sub>2</sub>S 0,1M, bem como a condição de saturação a 100 °C e 1,0 atm de pressão. Assim:

(27)

$$K_{pi} = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = K_p \cdot K_1 \cdot K_2 = 1,15 \times 10^{-18}$$

Isolando-se o valor de [H<sup>+</sup>]<sup>2</sup> em (27), tem-se:

(28)

$$[H^+]^2 = \frac{K_{pi}}{[S^{2-}]}$$

Assim, teoricamente, para uma precipitação quantitativa de um precipitado do tipo MS deve se chegar a uma concentração 0,1% livre do metal, em um pH calculado para se obter a precipitação e a conseqüente separação desejada. Assim, tomando como exemplo os três metais de estudo, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> ambos 0,001 mol.L<sup>-1</sup>, o pH ideal para a precipitação seletiva, considerando as reações de precipitação envolvidas, pode ser calculado de acordo com os cálculos :

- $Cu^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons CuS_{(s)} \quad K_{ps} = 7,94 \cdot 10^{-36} = [Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}]$
- $Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS_{(s)} \quad K_{ps} = 1,58 \cdot 10^{-24} = [Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}]$
- $Ni^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons NiS_{(s)} \quad K_{ps} = 1,99 \cdot 10^{-21} = [Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}]$

O cálculo da concentração livre, [M<sup>2+</sup>], para cada metal será dada por:

- $[Cu^{2+}] = 0,01 \times 0,001 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Zn^{2+}] = 0,01 \times 0,001 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Ni^{2+}] = 0,01 \times 0,001 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

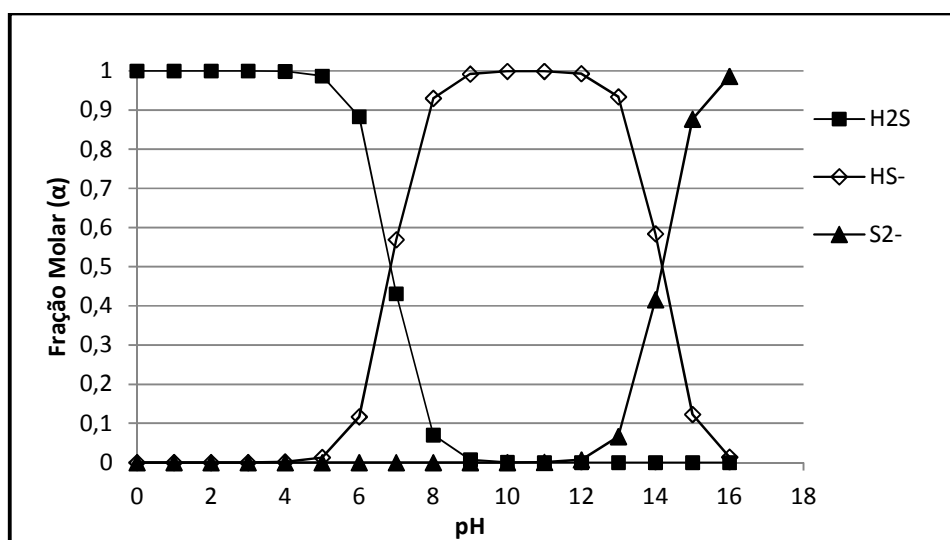
**Tabela 8.** pH teórico de cada íon metálico para precipitação quantitativa

M <sup>2+</sup>	pKps	[S <sup>2-</sup> ] <sup>*</sup>	[H <sup>+</sup> ] <sup>**</sup>	pH <sup>***</sup>
Cu	7,94 · 10 <sup>-36</sup>	7,94 · 10 <sup>-31</sup>	1,20 x · 10 <sup>6</sup>	0
Zn	1,58 · 10 <sup>-24</sup>	1,58 · 10 <sup>-19</sup>	2,69	0,43
Ni	1,99 · 10 <sup>-21</sup>	1,99 · 10 <sup>-16</sup>	0,073	1,1

$$^* [S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Cu^{2+}]} \quad ^{**} [H^+] = \sqrt{\frac{K_{pi}}{[S^{2-}]}} \quad ^{***} pH = -\log[H^+]$$

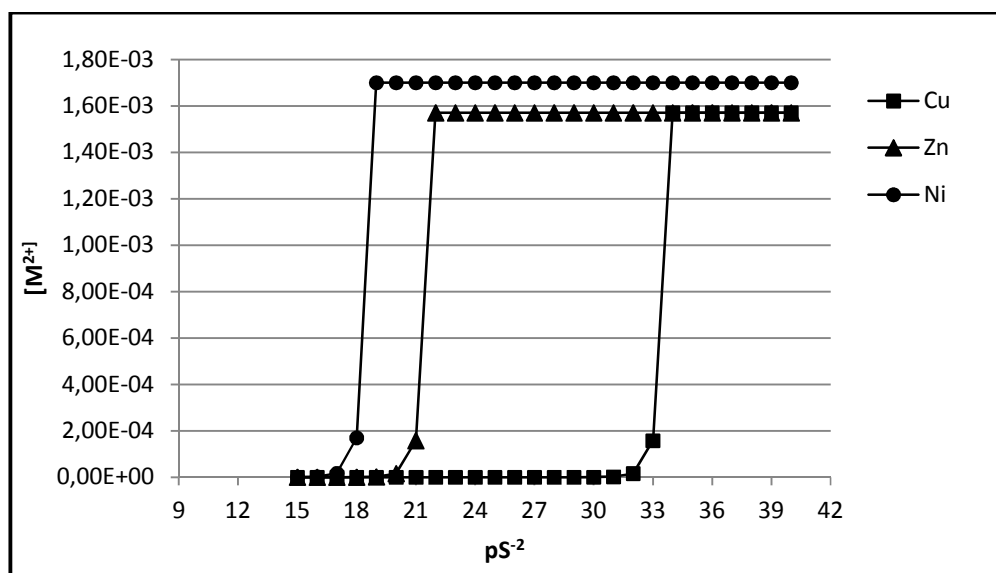
A grandeza dos valores teóricos indica que é possível a separação dos três metais controlando o pH em condições ideais.

O diagrama de distribuição das espécies para o ácido H<sub>2</sub>S (Figura 6) ajuda a prever se os precipitados serão do tipo bissulfeto (HS<sup>-</sup>) ou do tipo sulfeto (S<sup>2-</sup>), dependendo das condições do meio. Considerando os valores teóricos de pH calculados e tomando o gráfico da Figura 6 como referência, prioritariamente os precipitados formados serão do tipo bissulfeto (HS<sup>-</sup>), pois a ocorrência dos íons sulfetos (S<sup>2-</sup>) dá-se a partir de pH 13.



**Figura 6.** Diagrama das espécies de H<sub>2</sub>S em função do pH considerando [H<sub>2</sub>S] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

A Figura 7 mostra as faixas de separação entre os metais cobre, zinco e níquel. É possível perceber que a faixa de separação entre zinco e níquel é bastante estreita, tendendo a uma separação com ocorrência do fenômeno de co-precipitação.



**Figura 7.** Concentração do metal em função de  $pS^{2-}$  considerando  $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

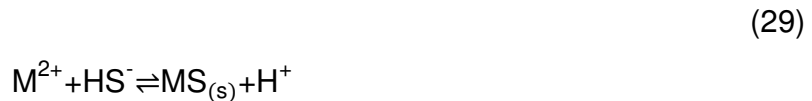
#### 4.4.1. Espécies de complexos de sulfeto - metal

Embora os estudos da formação e crescimento de cristais são aparentemente bem conhecidos, os processos químicos ou moleculares envolvidos na transformação de simples espécies dissolvidas em produtos sólidos não são bem compreendidos (Luther *et al.*, 1999). Como resultado, muitos dos estudos fundamentais de precipitação de sulfetos metálicos focam apenas na identificação das formas mais estáveis de espécies de enxofre reduzido em ambientes aquosos.

Espécies de sulfetos metálicos podem se apresentar como sulfeto de metal-complexos - espécies verdadeiramente dissolvidas na forma de nanopartículas na faixa de 20-10 nm; muito pequena para ter uma massa, mas exibindo estrutura de cristal ou colóides - na faixa de 1 nm -1 $\mu$ m, que são formados em soluções supersaturadas (Sukola *et al.*, 2005). Muitos dos estudos tem seu foco na formação de complexos de metal bissulfeto, em parte porque muitas vezes são intermediários na

precipitação de sulfeto metálico, mas também porque eles podem explicar as concentrações elevadas de metais no meio ambiente.

Shea *et al.*, 1988 mediram a solubilidade da Covelita (CuS) em solução de bissulfeto e propuseram que os seguintes complexos podem ser formados:  $\text{CuS}(\text{HS})_2^{2-}$ ,  $\text{CuS}(\text{HS})_3^{3-}$ ,  $\text{CuS}(\text{S}_5)_2^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{S}_4)(\text{S}_5)^{3-}$  e  $\text{CuS}(\text{S}_5)_2^{2-}$ , segundo os equilíbrios abaixo:

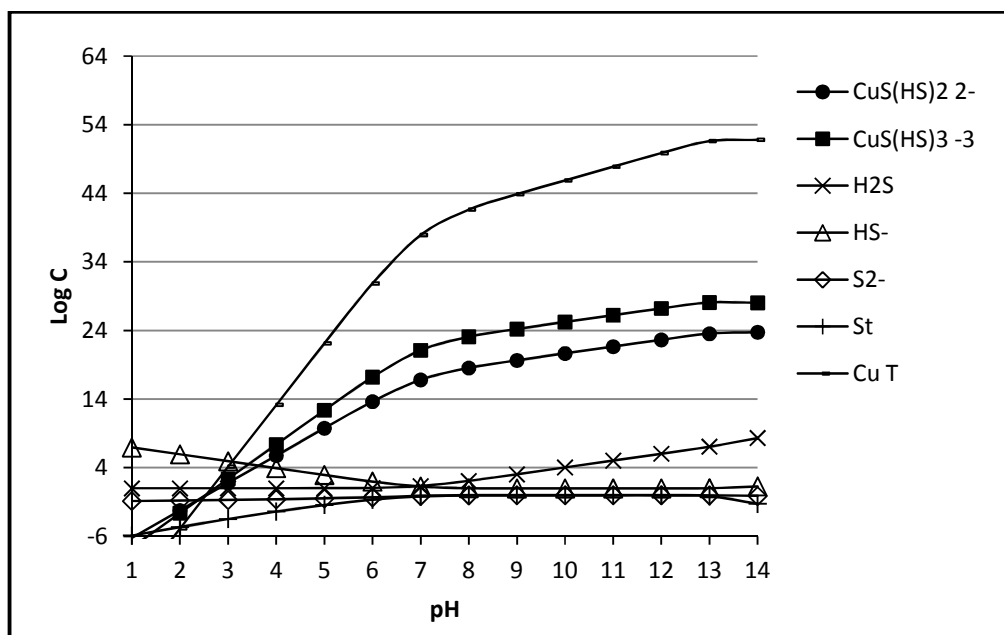


**Tabela 9.** Sumário dos Equilíbrios da Covelita (CuS) a 298K

Equilíbrio Químico	LogK
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{HS})_2^{2-} + \text{H}^+$	15,98
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{HS})_3^{3-} + \text{H}^+$	16,91
$\text{Cu}^{2+} + \text{S}_5^{2-} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{S}_5)_2^{3-} + \text{H}^+$	18,32
$\text{Cu}^{2+} + \frac{3}{2}\text{S}_4^{2-} + \frac{1}{2}\text{S}_5^{2-} + \frac{1}{2}\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{S}_4)(\text{S}_5)^{3-} + \frac{1}{2}\text{H}^+$	24,18
$\text{Cu}^{2+} + \frac{1}{2}\text{S}_4^{2-} + \frac{3}{2}\text{S}_5^{2-} + \frac{1}{2}\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{S}_5)_2^{2-} + \frac{1}{2}\text{H}^+$	23,95

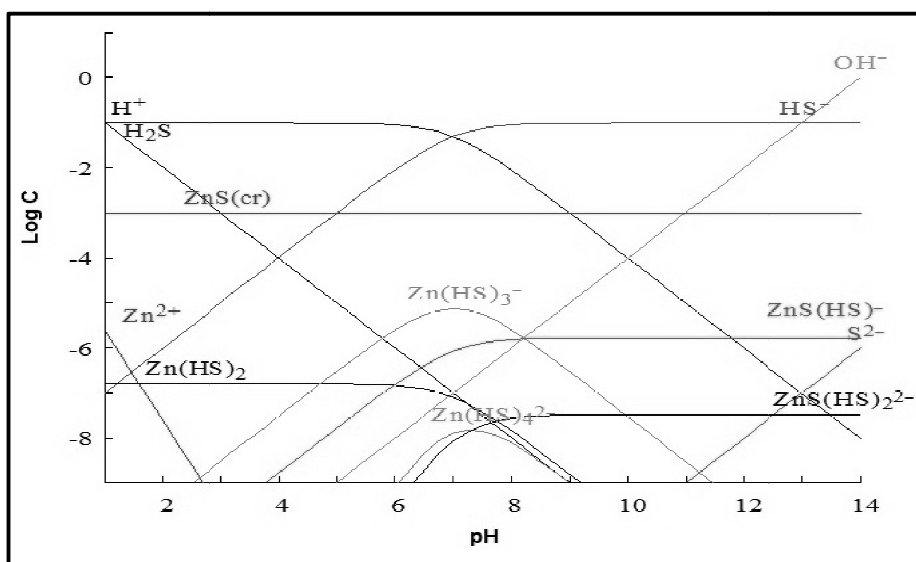
Fonte: Adaptado de Shea e HELZ (1988)

Com base nos valores da Tabela 9, a Figura 8 apresenta os complexos de sulfetos formados em dados valores de pH.

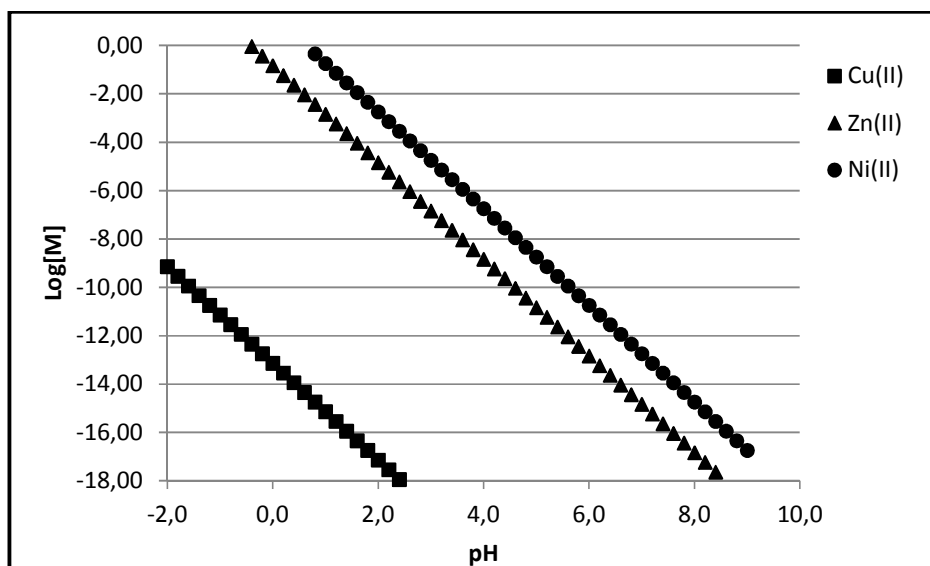


**Figura 8.** Complexos de sulfetos formados a partir da Covelita, considerando  $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Utilizando o software Medusa, foi possível propor os seguintes complexos formados em solução de bissulfeto e zinco (ZnS) ilustrados pela Figura 9.



**Figura 9.** Diagrama de complexos de sulfetos formados com íon Zinco, considerando  $[HS^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[Zn^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (Software Medusa)



**Figura 10.** Diagrama de solubilidade de Sulfetos de cobre (II), Zinco (II) e Níquel (II) em água a 25°C e  $[H_2S] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Analisando os diagramas apresentados nas Figuras 9 e 10, podemos observar as especiações dos íons metálicos estudados em um dado valor de pH, prevendo assim, as regiões onde acontecem a precipitação ou possível formação de complexos dos íons metálicos.

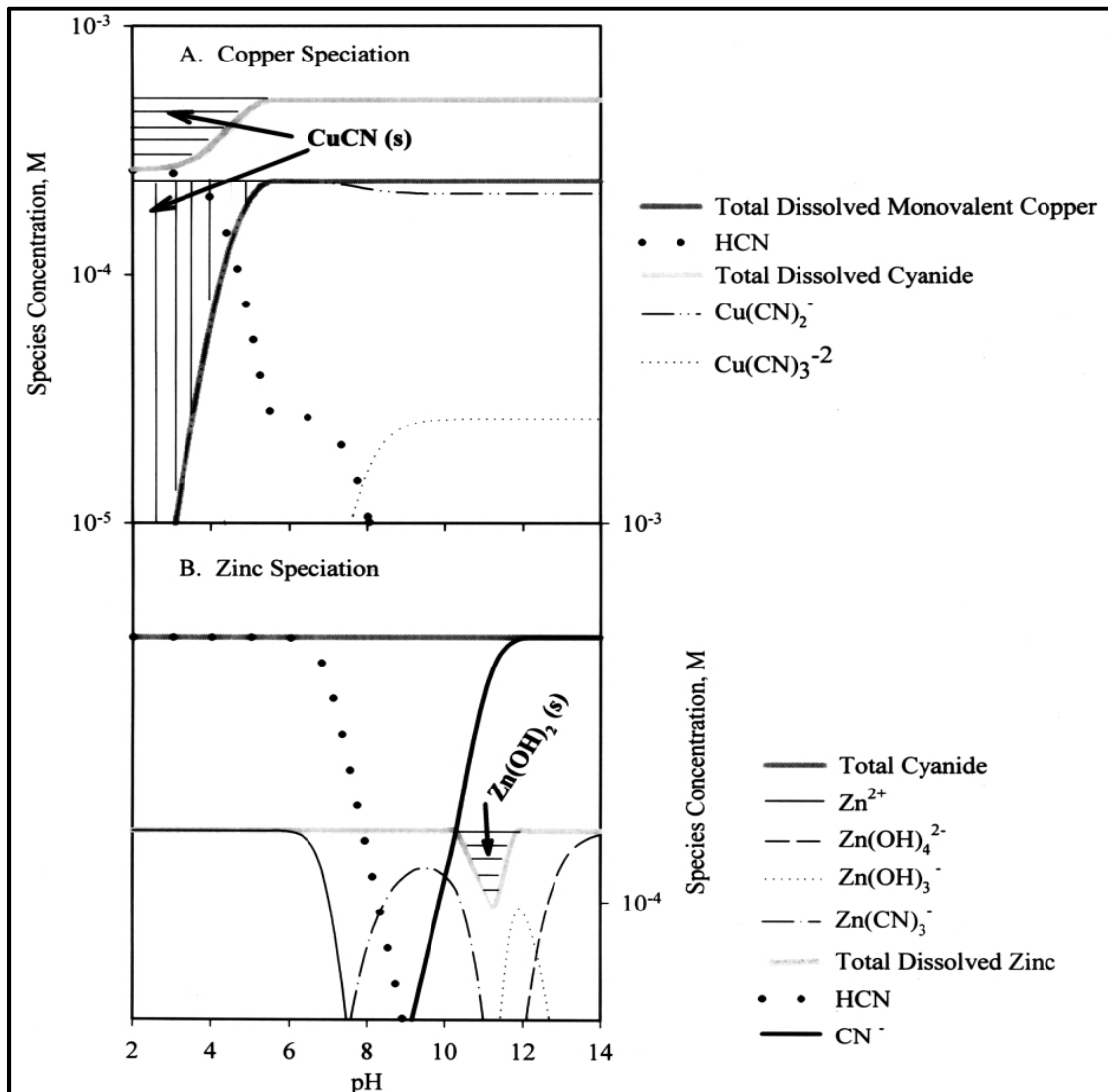
#### 4.5. Interação Cianeto/Cobre/Zinco/Níquel

O presente estudo não explora a possibilidade de tratar alguns dos cianetos de metal importantes encontrados em águas residuárias da indústria galvanoplástica, ou seja, os íons metálicos e cianeto na forma de  $Cu(CN)_4^-$ ,  $Zn(CN)_4^-$  e  $Ni(CN)_4^-$ . Entretanto é importante mencionar os principais equilíbrios envolvidos em função do pH. Neste contexto, a compreensão da interação entre os metais (zinco, cobre, níquel, etc) e cianeto em função do pH e as concentrações das respectivas espécies é necessária para se obter entendimento sobre estratégias de tratamento diferentes, bem como e explicar os resultados experimentais (Bose *et al.*, 2001).

Os complexos de cianeto de cobre e níquel são comumente encontrados nas águas residuais provenientes do setor de jóias e minerais. Na maioria dos países os limites legais para a descarga de cianeto, cobre e níquel nos corpos de água são 0.2, 3.0 e 3.0 mg.L<sup>-1</sup>. Claramente, efluentes contendo metal e cianeto não podem ser descarregada no meio ambiente sem tratamento adequado (Patil *et al.*, 1999).

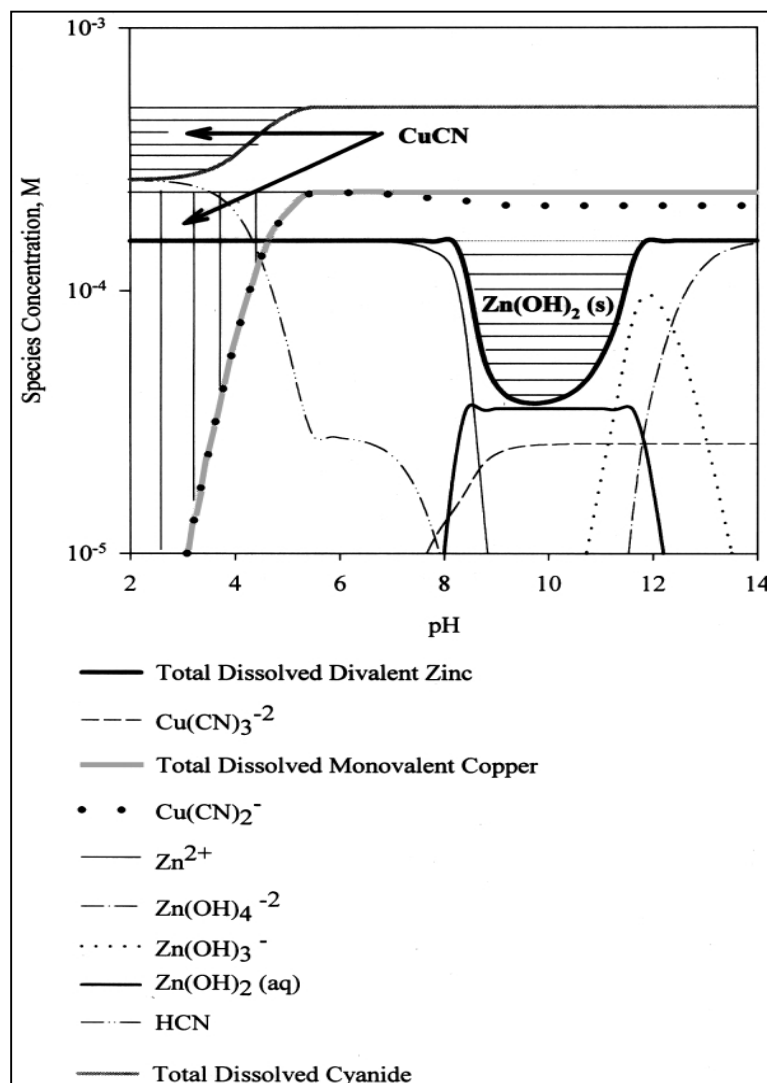
Um diagrama (obtido da literatura) mostrando a especiação e solubilidade para as espécies cobre, zinco e cianeto foi construído para o cobre total, concentrações de zinco e cianeto, figura 10 (Bose *et al.*, 2001). A partir desse diagrama, pode-se concluir que, na presença de concentração de cobre relativamente alta, ciano-complexos de zinco estão presentes em concentrações insignificantes em uma solução contendo cobre, zinco e cianeto (Bose *et al.*, 2001). Isso pode ser devido à maior afinidade de cobre para cianeto.

O zinco em tais soluções está presente principalmente como complexo de hidróxido e, portanto, facilmente se precipita como Zn(OH)<sub>2</sub> e ZnS em pH elevado. Uma comparação entre a figura 11b e figura 12 indica que a precipitação de zinco é aumentada em soluções contendo cobre e cianeto, em comparação com soluções contendo somente cianeto (Bose *et al.*, 2001).



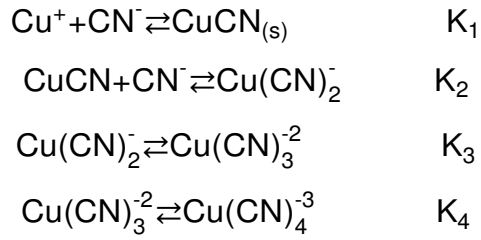
**Figura 11.** Especificação de (a) cobre ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e (b) zinco ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) na presença de cianeto ( $13 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (Bose *et al.*, 2001)





**Figura 12.** Especiação de cobre e zinco na presença de cianeto em um ambiente de redução (cobre  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ , Zinco  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  e cianeto  $13 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (Bose *et al.*, 2001)

O cianeto pode também ser um interferente nas reações de precipitação de metais. Lemos *et al.*, 2006 a partir do gráfico de distribuição de espécies para o ácido HCN propôs que os equilíbrios abaixo podem está presentes nos efluentes que contém íons  $\text{CN}^-$  livres (Figura 13).



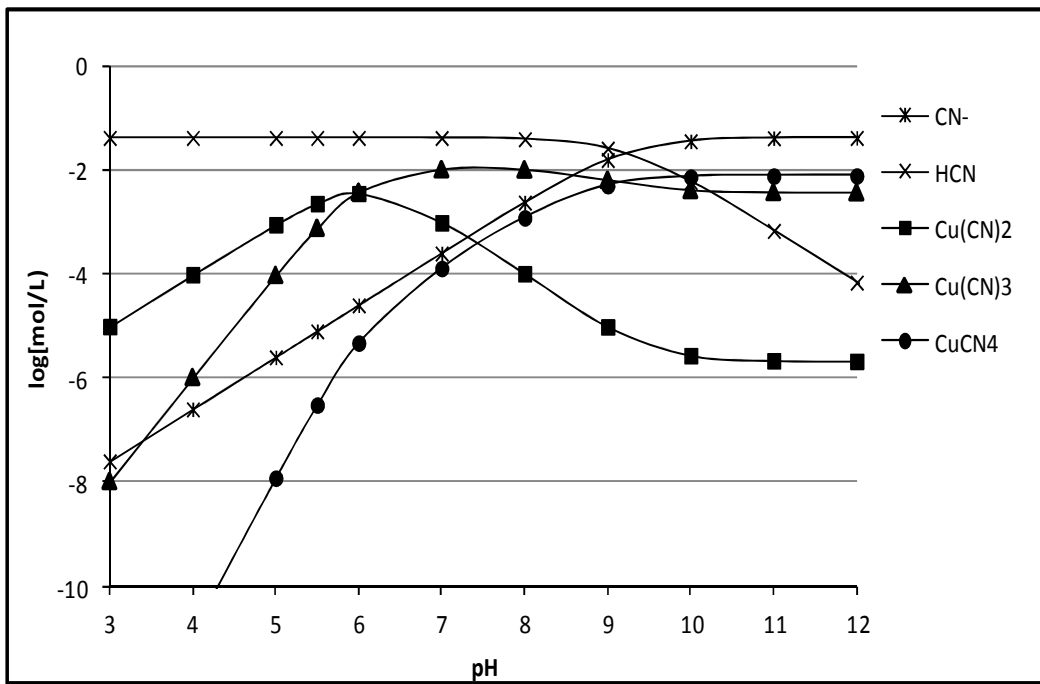
Onde:

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1 \cdot K_2; \beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3; \beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

**Tabela 10.** Constantes de formação global para o sistema Cianeto – Cobre

$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
$1,00 \times 10^{24}$	$3,98 \times 10^{28}$	$1,58 \times 10^{30}$

Fonte: Lemos *et al.*, 2006



**Figura 13.** Especiação do cobre ( $1,15 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) na presença do cianeto ( $0,104 \text{ mol.L}^{-1}$ )

## 4.6. Reagentes geradores de sulfeto

Sabe-se que são diversos os reagentes orgânicos e inorgânicos que possuem enxofre em sua fórmula estrutural e podem ser utilizados como geradores do íon sulfeto. A principal restrição feita ao uso do sulfeto para tratamento de efluentes metálicos é a sua natureza tóxica.

O sulfeto de hidrogênio devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar um ser humano em questão de minutos. A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada de baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, se é cumulativa ou não, e, se os efeitos são completamente reversíveis. Segundo Goodman *et al.*, 1987, apesar do seu odor característico e desagradável, o H<sub>2</sub>S em teores acima de 150 mg.L<sup>-1</sup> provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função.

O tratamento do biogás, principalmente visando à eliminação do odor e redução de compostos poluentes, pode ser efetuado de acordo com as seguintes alternativas: prevenção; biofiltração; adsorção em carvão ativado; absorção química (“scruber”) e oxidação térmica (Campos *et al.*, 1999).

Neste trabalho, a ênfase é dada à tioacetamida, reagente que foi utilizado nos experimentos. A tioacetamida é o reagente sólido mais empregado em sínteses de sulfetos, faz-se neste capítulo uma comparação entre os reagentes mais citados na literatura (Andrade, 2003).

### 4.6.1. Tioacetamida

Tioacetamida, ou etanotioamida, é um composto com ponto de fusão 114°C, solúvel em água e em álcool, com massa molecular 75,13 e fórmula C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS (Merck, 2004).

O primeiro uso de tioacetamida para fins analíticos foi feita por Iwanof em 1935 (Swif, *et al.*, 1956), a primeira aplicação a um sistema qualitativo para ensino por Barber e colaboradores e a primeira aplicação de procedimentos quantitativos por Flaschka e colaboradores.

A aplicação da tioacetamida como um agente precipitante de sulfetos metálicos substituindo o  $H_2S$  vem ganhando popularidade desde sua primeira aplicação, em 1934. Na literatura são descritas precipitações de sulfetos para vários metais.

Nos anos 60, Broad e Banad, 1960 realizaram um levantamento bibliográfico com mais de 80 referências, citando o uso da tioacetamida como agente para precipitação de sulfetos metálicos. Uma das vantagens anunciadas para a tioacetamida é a síntese de sulfetos metálicos facilmente filtráveis. Armstrong, 1960 estudou o uso da tioacetamida para precipitação dos sulfetos do grupo do  $H_2S$  em soluções aquosas; o reagente foi usado no lugar do sulfidreto para a precipitação dos sulfetos de cádmio, chumbo e estanho.

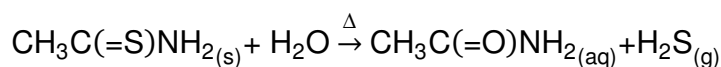
O emprego da Tioacetamida também é bem conhecido na disciplina de química analítica qualitativa. Nessa disciplina são feitos ensaios para determinar a composição de uma amostra, ou seja, os elementos ou íons que a constituem através de um roteiro sistemático analisando grupo a grupo das reações de cátions e ânions.

Embora vantagens sejam creditadas à tioacetamida, vários problemas já foram encontrados. O escape de  $H_2S$  durante a hidrólise a quente da tioacetamida é uma das maiores dificuldades encontradas na precipitação dos sulfetos metálicos, de modo que nunca se alcança a concentração adequada para a precipitação completa de chumbo e cádmio. Um recurso seria trabalhar em sistema fechado, evitando o escape do sulfidreto.

Tioacetamida é um reagente cancerígeno, portanto o risco à saúde é grande, tornando-a inviável quando comparado à tiouréia (Martins, 2002). Críticas sobre a tioacetamida como precipitante, especialmente suas características tóxicas (carcinogênica), devem ser avaliadas e consideradas as relações vantagens/desvantagens e custo/benefício do reagente para fins analíticos.

Basicamente a reação de hidrólise da tioacetamida produz prioritariamente acetamida e sulfeto de hidrogênio gasoso (equação 31).

(31)

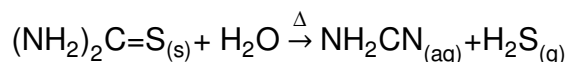


#### 4.6.2. Tiouréia

Tiouréia é um composto branco, cristalino, com ponto de fusão 178°C, solúvel em água e em álcool, com massa molecular 76,12 e fórmula  $\text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$  (Merck, 2009).

A tiouréia é um composto estável à temperatura ambiente, tanto na forma sólida como em solução, porém decompõe-se pela elevação da temperatura formando subprodutos como  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ . Esta propriedade de gerar gás  $\text{H}_2\text{S}$  quando aquecida torna a tiouréia um ótimo reagente para a precipitação de sulfetos.

(32)



Basicamente a reação de hidrólise da tiouréia produz prioritariamente cianamida e sulfeto de hidrogênio gasoso (equação 32)

A vantagem da tiouréia sobre a tioacetamida para a precipitação de sulfetos metálicos está no fato de a tiouréia ser mais seletiva, ter maior estabilidade, menor risco à saúde e custo muito inferior. A hidrólise da tiouréia em meio ácido é muito mais lenta e mesmo a hidrólise em meio alcalino a quente na ausência de metais pesados é também lenta. A reação de formação de sulfetos aumenta com a concentração do metal pesado e com o pH (Martins, 2002).

Na precipitação por solução, já explorada por alguns dos autores, foram obtidos precipitados densos dos sulfetos metálicos, facilmente filtráveis e livres do cheiro de  $\text{H}_2\text{S}$  (Abrão *et al.*, 1999).

#### 4.6.3. Sulfeto de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ )

Sulfeto de Sódio é sólido anidro, com ponto de fusão 50°C, solúvel em água, com massa molecular 78,04 e fórmula  $\text{Na}_2\text{S}$  (Vetec, 2009).

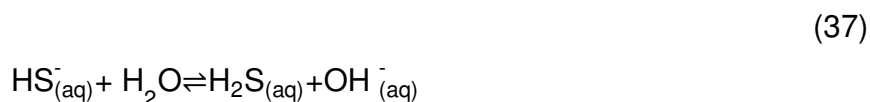
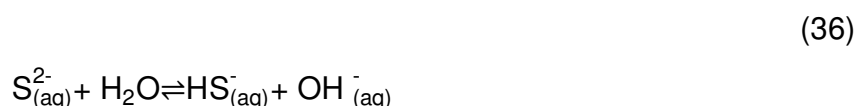
Um dos métodos para fabricação do sulfeto de sódio, substância inorgânica que atingiu importante papel na indústria química, envolve a saturação de uma solução de hidróxido de sódio com sulfeto de hidrogênio, de acordo com as reações (Andrade *et al.*, 2010):



O  $\text{Na}_2\text{S}$  é utilizado como reagente para precipitação química e na indústria química de curtume para a depilação das peles animais, sendo extremamente eficiente.

Entretanto, devido sua alta reatividade, não se acumula no meio-ambiente e nos organismos vivos, como plantas animais e seres humanos, não provocando os indesejáveis efeitos deletérios como de outros reagentes. Por outro lado o mesmo, em forma sólida ou como solução alcalina é facilmente utilizável e seguramente manipulável pelos trabalhadores de indústrias químicas.

O agente precipitante  $\text{Na}_2\text{S}$ , participa do equilíbrio em água por meio das diversas reações:



A reação 37 mostra a formação do ácido sulfídrico. Este pode está presente em um meio heterogêneo (gás-líquido) ou como ácido dibásico fraco.



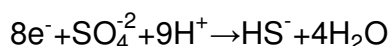
#### 4.6.4. Gás Sulfídrico (H<sub>2</sub>S)

A produção de gás sulfídrico pode ser natural ou induzida. A natural trata-se da produção do gás H<sub>2</sub>S em esgotos domésticos. Muitos autores têm considerado o H<sub>2</sub>S como um dos principais compostos responsáveis pelo mau odor das ETE's, principalmente em estações que tratam esgotos domésticos com a tecnologia anaeróbia (Glória, 2009).

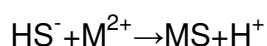
Neste sentido, Lupatini *et al.*, (2007) sugerem que o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) pode ser considerado o principal composto responsável pela percepção de odores em estações de tratamento de esgotos, principalmente pelo fato de o sistema olfativo humano ser capaz de detectá-lo em baixas concentrações, cerca de 5 ppb (volume/volume).

O sulfeto biogênico pode ser gerado de várias fontes de enxofre como sulfato, sulfito, tiosulfato e enxofre elementar (Weijma *et al.*, 2006). A quantidade de doador de elétrons requerida para a redução a sulfeto varia entre as espécies de enxofre: de 8 elétrons no sulfato para apenas 2 elétrons no enxofre elementar. Com sulfato como fonte, a geração de sulfeto seguida pela precipitação dos sulfetos metálicos ocorre de acordo com as equações abaixo:

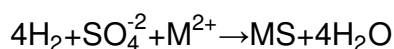
(39)



(40)



(41)



Dentro do ciclo biológico do enxofre é possível mais de uma via de obtenção do gás biogênico. Uma via bastante estudada é a redução dissimilatória do sulfato a sulfeto que é realizada pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) que usam hidrogênio e compostos orgânicos como doadores de elétrons.

A Tabela 11 agrupa alguns trabalhos dos últimos 15 anos, incluindo este, com os principais metais estudados e os reagentes utilizados para a precipitação.

**Tabela 11.** Resumo dos principais metais e fontes de S<sup>2-</sup> usadas na literatura

<b>Metal</b>	<b>Fonte de S<sup>2-</sup></b>	<b>pH</b>	<b>Referencia</b>
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Tioacetamida	2,0 – 6,0	Silva, 2012
Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Tioacetamida	2,0 – 7,5	Gharabaghi <i>et al.</i> , 2011
Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CaS	2,0 – 7,5	Soya <i>et al.</i> , 2010
Cu(II), Zn(II)	Na <sub>2</sub> S	2,0 – 4,0	Sampaio <i>et al.</i> , 2009
Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>		Karbanee <i>et al.</i> , 2008
Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Decanoato de Sódio		Mauchauffée <i>et al.</i> , 2008
Cu(II), Zn(II), Pb(II)	H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub> biogênico		Alvarez <i>et al.</i> , 2007
Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>		Lewis <i>et al.</i> , 2006
Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	5,5 – 6,0	Van Hille <i>et al.</i> , 2005
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub> biogênico	3,0 – 5,0	Pott <i>et al.</i> , 2004
AgNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S	5,5-6,0	Holloway <i>et al.</i> , 2004
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	6,0	Veeken <i>et al.</i> , 2003
Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	6,5	Veeken <i>et al.</i> , 2003
Cu(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)	Na <sub>2</sub> S		Lutter <i>et al.</i> , 1996
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Tioacetamida		Bowersox <i>et al.</i> , 1960



## **5. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.1. Reagentes**

Neste trabalho foram utilizadas soluções estoque de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de íons metálicos que foram preparadas a partir de seus respectivos sais: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O de grau analítico VETEC (Rio de Janeiro, Brasil). Para o preparo da solução do agente precipitante foi utilizado o sal orgânico tioacetamida (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>S) de grau analítico VETEC (Rio de Janeiro, Brasil). Para as soluções auxiliares de ácido e base foi utilizado ácido nítrico 65% v/v de grau analítico VETEC (Rio de Janeiro, Brasil) e o sal de Hidróxido de sódio de grau analítico VETEC (Rio de Janeiro, Brasil).

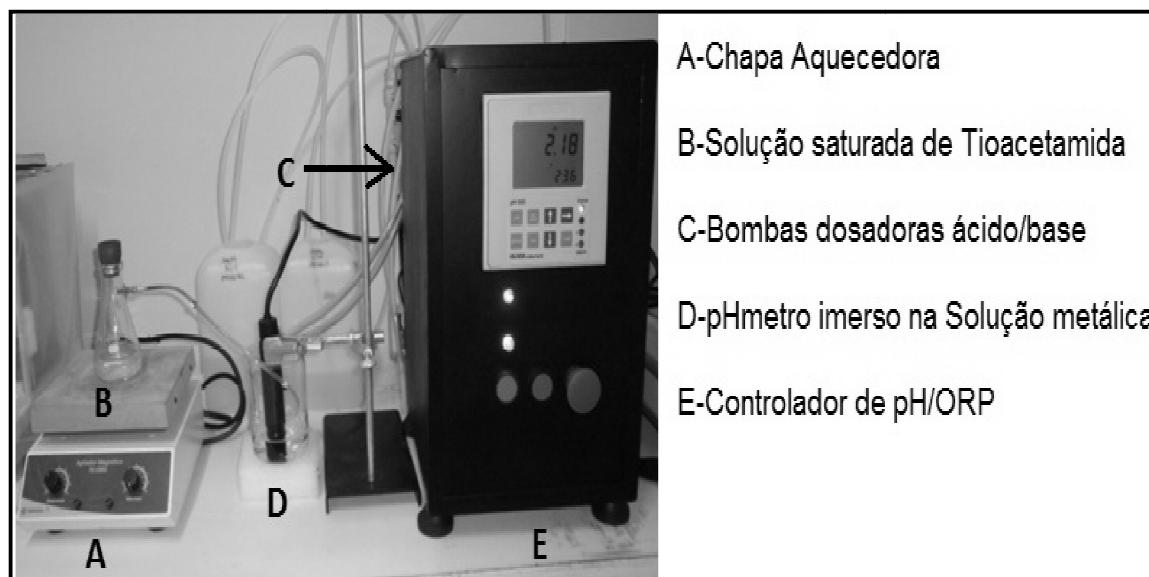
### **5.2. Preparo das soluções**

A partir da solução estoque monoelementar de 1000 mg.L<sup>-1</sup> dos íons metálicos (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) foram preparadas soluções padrão monoelementar e multielementar com pH ≤ 5,0 (~100 mg.L<sup>-1</sup>) mediante diluição adequada para o estudo de precipitação seletiva. Foi preparada 30 mL de uma solução saturada de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>S. E por fim, preparou-se as soluções auxiliares de HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> e 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

### **5.3. Montagem do sistema reacional**

Para os ensaios de precipitação foi montado um sistema fechado constituído de um kitassato, uma mangueira, um béquer, duas bombas dosadora (ácido/base) (HANNA, BL20) acopladas a um controlador de pH/ORP (HANNA, pH 500 & mV 600

series) com microprocessador em tempo real e uma chapa aquecedora. O sistema está representado na Figura 14.



**Figura 14.** Sistema para produção de  $H_2S_{(g)}$

Os parâmetros avaliados para a otimização do sistema reacional foram: dimensões do kitassato (volume), dimensões da mangueira (comprimento e diâmetro) para transporte do gás produzido, bem como avaliação do momento ideal para o início da exposição ao gás  $H_2S$ .

A solução saturada de tioacetamida foi transferida para um kitassato devidamente vedado, com a finalidade de produzir o gás  $H_2S$ . Para esse estudo foram testados dois volumes de kitassato um de 120 mL e outro de 50 mL.

Foram testadas também três tamanhos de mangueiras, utilizadas para a conexão entre o kitassato e o béquer com a solução dos íons metálicos para o transporte do gás produzido. Mangueira 1 (M1) de 30 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro, Mangueira 2 (M2) de 30 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro e por fim, Mangueira 3 (M3) de 17 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro.

Foram avaliados dois momentos para o início da exposição ao gás  $H_2S$ , a mangueira sendo imersa dentro do béquer da solução metálica acompanhando o

aquecimento gradativo e outro imergindo a mangueira após aquecimento estabilizado em 90°C.

A solução de Tioacetamida foi aquecida a uma temperatura em torno de 90°C e o pH da solução metálica foi controlado periodicamente pelo controlador de pH/ORP sob programação definida e a temperatura mantida em torno de 30°C sob sistema de refrigeração.

### 5.3.1. *Ensaio de precipitação individual dos metais $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$*

Foi borbulhado  $H_2S_{(g)}$  em 100 mL de solução simples dos metais  $\sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Para cada metal o pH da solução foi ajustado e mantido nos valores de 2,0, 4,0 e 6,0. O ajuste de pH de cada solução foi feito quando necessário, com  $HNO_3$  ou  $NaOH$ , ambos  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . O precipitado de sulfeto metálico formado foi filtrado em papel de filtro de granulometria  $40\mu\text{m}$  e a concentração do íon na solução remanescente foi determinada em ciclos de 30 minutos por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA) até que se identificasse a ausência do metal.

Os resultados do estudo de pH das soluções monoelementares foram utilizados para os ensaios com os sistemas multielementar.

### 5.3.2. *Precipitação fracionada da mistura de $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$*

Os estudos de precipitação da mistura dos íons foram realizados em sistema binário ( $Cu^{+2} - Zn^{+2}$ ;  $Zn^{+2} - Ni^{+2}$ ;  $Cu^{+2} - Ni^{+2}$ ) e ternário  $Cu^{+2} - Zn^{+2} - Ni^{+2}$ . De acordo com o item 4.3.1, foi borbulhado  $H_2S_{(g)}$  em 100 ml da solução dos metais  $\sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A ordem de precipitação foi dada a partir dos valores já conhecidos de  $K_{ps}$  e o tempo e pH favoráveis foram indicados pelo estudo do sistema monoelementar. O primeiro precipitado formado ( $CuS$ ) foi retirado e separado da solução por filtração. Após a separação a solução remanescente sofreu ajustes de pH e foi feita determinação da concentração dos íons metálicos residuais por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA) para o prosseguimento das etapas seguintes de

precipitação (ZnS e NiS). A programação do controlador de pH/ORP foi redefinida ao final de cada metal precipitado.

#### 5.4. Determinação da concentração dos íons metálicos

A determinação da concentração residual dos íons metálicos para o estudo de precipitação seletiva foi realizada utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica com chama (EAA) modelo AA240FS da Marca VARIAN. Os padrões utilizados nas curvas de calibração e os comprimentos de onda de cada metal, bem como, a faixa típica linear e o tipo de chama utilizada são mostrados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica (EAA)

Elemento	*Comprimento de onda (nm)	*Faixa típica Linear (mg.L <sup>-1</sup> )	Tipo de chama
Cu	324,7	0,5-5	AA
Zn	213,9	0,5-2	AA
Ni	232,0	0,5-5	AA

AA - Chama do tipo ar/acetileno,

\*Recomendação do manual do fabricante

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Montagem do sistema

Como descrito na seção 4.3, os parâmetros avaliados para a otimização do sistema reacional foram: volume do kitassato, comprimento e diâmetro da mangueira, bem como avaliação do momento ideal para o início da reação com o gás  $H_2S$ .

Dos testes realizados, o kitassato de menor volume (50 mL) e a mangueira M3 foram satisfatórios para produção e transporte de gás, respectivamente. Foi avaliado que quanto menor o espaço vazio, maior era fluxo do gás para a solução.

Para iniciar a reação com o gás  $H_2S$ , foi testada a mangueira sendo imersa dentro da solução metálica acompanhando o aquecimento gradativo, no entanto dessa forma, os experimentos foram comprometidos devido ao refluxo indesejado da solução metálica. Então, para contornar o problema o gás foi posto para reagir com a solução metálica após aquecimento e estabilização do sistema em  $90^\circ C$ .

Após otimização do sistema reacional foi acoplado ao reator um controlador de pH/ORP com duas bombas dosadoras de ácido e base e um sistema de refrigeração para manter a temperatura da solução metálica em torno de  $30^\circ C$ . A programação do controlador de pH/ORP foi feita de acordo com os valores de pH estudados, com variação de pH ( $\pm 0,5$  unidade).

### 6.2. Efeito do pH na precipitação dos íons $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$

Espécies de sulfeto de metal podem estar presente como complexos de sulfetos de metais, muitas vezes são intermediários na precipitação, por isso este estudo foca principalmente no efeito do pH e por consequência na formação de metal-sulfeto e complexos. O pH tem um forte efeito na precipitação de íons metálicos com sulfeto resultante da especiação de  $H_2S$  para  $HS^-$  (equação 42).

A reação principal para formar o precipitado  $MS$  e gerar prótons que reduzem o pH, é mostrada segundo a equação 43:



$$[M^{2+}] = \left( \frac{1}{K_1 \cdot K_2} \right) \cdot \frac{K_{ps} \cdot [H^+]^2}{[H_2S]} \quad (44)$$

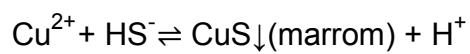
### 6.2.1. Precipitação do Cobre

A literatura relata que a precipitação do cobre com sulfeto apresenta um certo grau de dificuldade, devido à sua capacidade de formar complexos-sulfeto solúveis. Em função disso, pode se formar uma série de bissulfeto, sulfureto e complexos polissulfuretos que podem ser do tipo ligantes mistos, bem como mononucleares e complexos multinucleares, tais como  $CuS(HS)_2^{2-}$ ,  $CuS(HS)_3^{3-}$ ,  $CuS(S_5)_2^{3-}$ ,  $Cu(S_4)(S_5)^{3-}$  e  $CuS(S_5)^{2-}$  (Luther *et al.*, 1996). A Figura 8 representa Log C x pH para formação de alguns desses complexos.

No entanto, nos experimentos realizados neste trabalho a reação de sulfeto de cobre em meio aquoso foi quase instantânea, resultando na formação de um precipitado  $Cu-S$  marrom (Figura 15), o que é consistente com o trabalho realizado por Patrick *et al.*, 1997.

O estudo mostrou a formação de um precipitado marrom, fino amorfo que permaneceu em suspensão e não pode ser removido por filtração facilmente, assim como relatado por Lewis, 2010. Patrick *et al.*, 1997, afirmaram que a cor do precipitado depende da concentração do reagente, podendo variar de marrom (< 5mM) a verde musgo (>50mM).

Outra observação feita nesse estudo, trata-se da pequena redução do pH da solução (metal-mistura) possivelmente ocasionado pela produção de íons  $H^+$  de acordo com a reação:



**Figura 15.** Precipitado de sulfeto de Cobre

A precipitação do sulfeto de cobre foi superior a 95% em todas as condições experimentais.

**Tabela 13.** Resultados do Ensaio de precipitação para o íon  $\text{Cu}^{2+}$

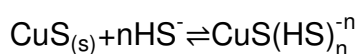
Tempo Total (min.)	pH	Concentração Residual ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% Remoção
30	2,0	ND	99,9
	4,0	1,36	98,7
	6,0	3,47	96,5
60	4,0	ND	99,9
	6,0	ND	99,9

ND - Não detectado

Como mostrado na tabela 13 a precipitação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser considerada quantitativa (cerca de 99,9 % alcançada) em 30 minutos e em pH 2,0. Para as demais condições experimentais a taxa de remoção foi acima de 95,0%. Esse estudo de pH indicou que há pouca influência sobre a precipitação do íon cobre, pois para os três valores testados a reação ocorreu sem dificuldade obtendo-se bons resultados de remoção. O mesmo fenômeno foi observado por Sampaio *et al.*, 2009 para o sistema de titulação do íon cobre com  $\text{Na}_2\text{S}$  que foi testado em pH 2,0 e 3,0 e obtiveram resultados satisfatórios. Isto pode ser explicado em parte pelo elevado valor de  $\text{pK}_{\text{ps}} = 35,1$  do  $\text{CuS}$  indicando que o íon cobre reage rapidamente com o íon bissulfeto mesmo em concentrações bem baixas.

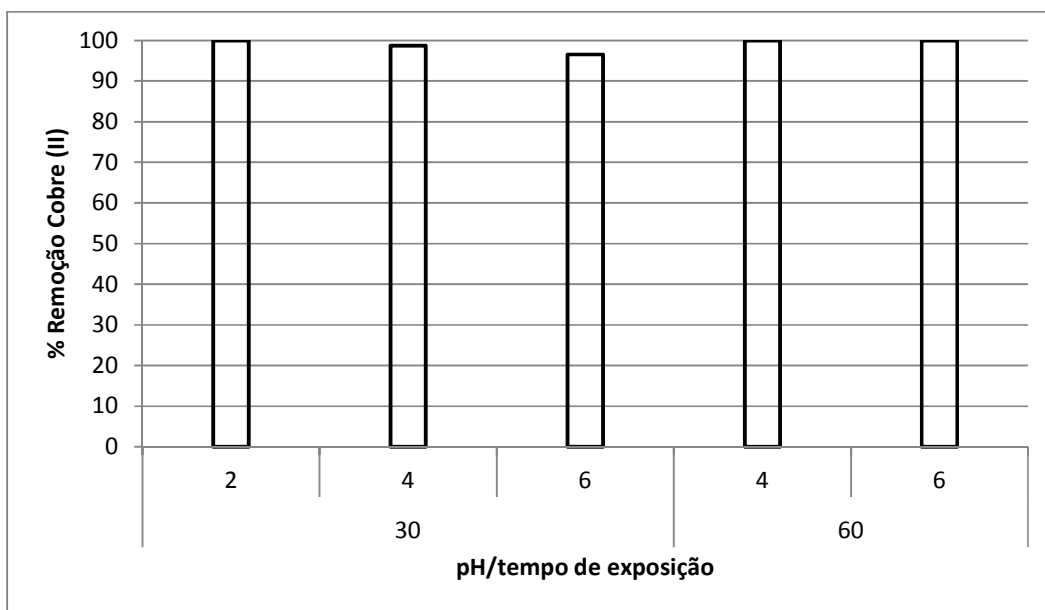
Van Hille *et al.*, 2005 identificaram alguns problemas na precipitação quantitativa do cobre devido ao sistema reacional, os autores sugeriram a ocorrência dos fenômenos simultâneos de precipitação e complexação do íon cobre na forma de polissulfetos. O equilíbrio geral é dado por:

(46)



A Figura 16 reúne os resultados obtidos nos tempos e pH estudados. Nos primeiros 30 minutos, em pH 2,0, o  $\text{Cu}^{2+}$  precipitou quantitativamente. Em pH 4,0 houve uma pequena redução na taxa de remoção, bem como para pH 6,0. Quando expostos por mais 30 minutos, tanto em pH 4,0 quanto em pH 6,0 o íon cobre precipitou com taxa cerca de 99,9%.



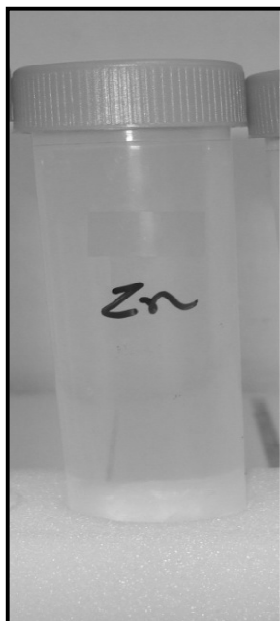


**Figura 16.** Taxa de Remoção do íon Cobre ( $\sim 100\text{mg.L}^{-1}$ ) quando exposto ao  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  em ciclos de 30 minutos e pH diversos

### 6.2.2. Precipitação de Zinco

Os resultados dos testes realizados com a solução do íon  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\sim 100\text{mg.L}^{-1}$ ) em diferentes valores de pH estão expostos na Tabela 14.

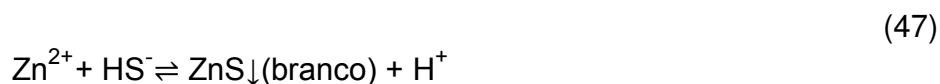
Dos três íons metálicos estudados, o zinco foi o que apresentou maior dificuldade na precipitação, no controle de pH e na quantificação. O precipitado formado era finamente dividido, coloidal e de difícil visualização e separação (Figura 17).



**Figura 17.** Precipitado de sulfeto de Zinco

A precipitação do sulfeto de zinco ocorre de maneira favorável em pH 4,0 no tempo de exposição de 60 minutos como mostrado na Tabela 14. A remoção de íons zinco foi superior a 70% na maioria dos casos como pode ser observado na Figura 18. Os resultados para  $Zn^{2+}$  apresentaram variações devido às características do precipitado, uma vez que qualquer variação para baixo no valor de pH o processo de precipitação tornou-se mais lento. Diferente do  $Cu^{2+}$ , a solução de  $Zn^{2+}$  ficou exposta por mais tempo ao gás  $H_2S$  para que a precipitação fosse quantitativa.

Sampaio *et al.*, 2009 estudaram a influência do pH na precipitação do íon zinco em pH 3,0 e 4,0 e constataram que o mesmo precipitou com mais facilidade quando o meio estava em pH 4,0. Pelo gráfico de distribuição das espécies (figura 6) e baseado nos resultados podemos sugerir que a reação abaixo é dependente do pH da solução bem como da proporção da presença dos íons  $HS^-$  do que dos íons  $S^{2-}$ :



**Tabela 14.** Resultados do Ensaio de precipitação para o íon  $Zn^{2+}$

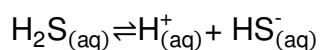
Tempo Total (min.)	pH	Concentração Residual ( $mg.L^{-1}$ )	% Remoção
30	4,0	12,76	87,2
	6,0	27,44	72,6
60	4,0	0,7094	99,3
	6,0	25,13	74,87
90	4,0	ND	99,9
	6,0	16,08	83,9
120	6,0	11,58	88,4

ND - Não detectado

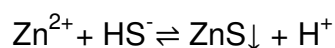
O tempo de exposição ao gás  $H_2S$  em pH 6,0 pouco influenciou na variação da concentração residual do íon zinco (Figura 18).

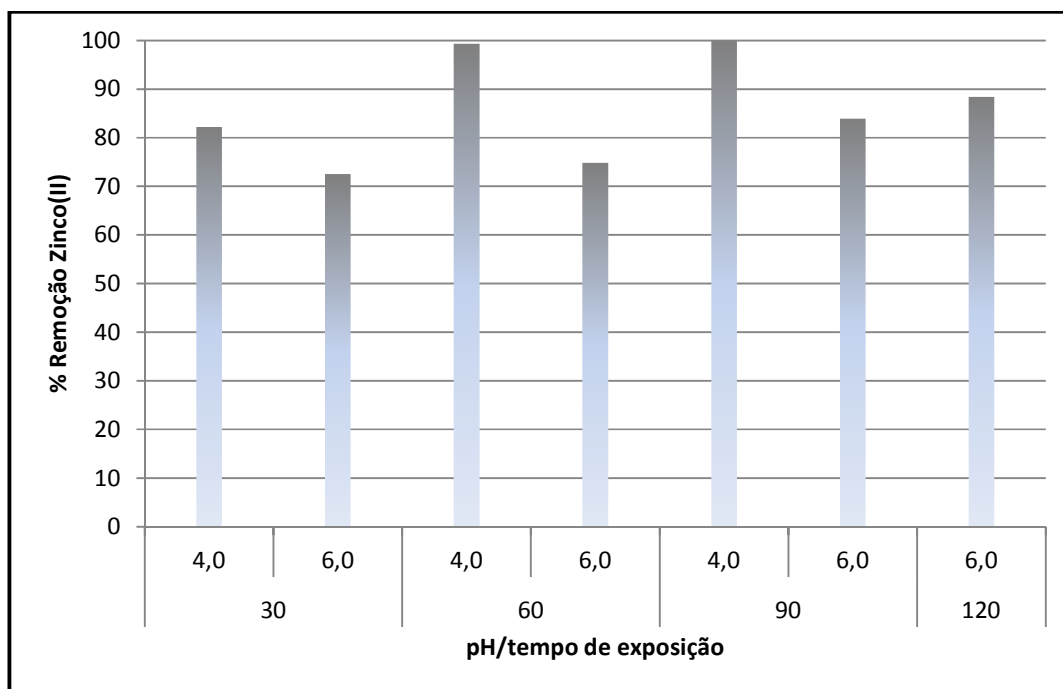
O controle de pH para o íon zinco merece uma atenção maior devido a ocorrência de mudança brusca de pH durante os experimentos. Lewis *et al.* 2006, observaram que o precipitado  $ZnS$  é solúvel em pH 2,0, ocorrendo então o processo de re-solubilização do precipitado já formado. O equilíbrio do ácido em questão mostra que a saturação da solução metálica com  $H_2S$  desloca o equilíbrio para direita formando os íons bissulfeto responsáveis pela precipitação a qual gera um residual de íons  $H^+$  diminuindo o pH e conseqüentemente deslocando o equilíbrio de precipitação para a esquerda, o que leva a solubilização do sal de  $ZnS$  antes formado.

(48)



(49)





**Figura 18.** Taxa de Remoção do íon Zinco ( $\sim 100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) quando exposto ao  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  em ciclos de 30 minutos e pH diversos

### 6.2.3. Precipitação de Níquel

Durante os experimentos formou-se um precipitado preto. Como previsto nos resultados anteriores, o pH no frasco de metal-mistura diminuiu pela produção de ácido de acordo com a seguinte reação:



Como a reação de precipitação NiS ocorre de acordo com a equação 50, os prótons gerados, íons  $\text{H}^+$ , aumentam a acidez e a precipitação espontânea não ocorre (Simons, *et al.*, 1963). Hammack *et al.*, 1993 constataram que o limite teórico de pH para a precipitação de  $\text{Ni}^{2+}$  por sulfeto de gases é de 5,8. O ambiente cada vez mais ácido limita a dissolução de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  e impede a sua especiação reprimindo assim o fornecimento de íons  $\text{HS}^-$  impossibilitando a precipitação.

Os experimentos foram inconclusivos para determinar se as espécies  $HS^-$  ou  $S^{2-}$  foram responsáveis pela precipitação de NiS, mas existem evidências suficientes para confirmar que a espécie  $H_2S_{(aq)}$  não pode precipitar  $Ni^{2+}$  como sulfeto em condições ambiente. Alguns estudos (Midgisor *et al.*, 2001; Koltoff *et al.*, 1935; Lewis, *et al.*, 2006), sugerem que o íon bissulfeto ( $HS^-$ ) foi responsável pela precipitação NiS porque o íon sulfeto ( $S^{2-}$ ) não estava presente em concentrações significativas para a extensão da escala de pH real (0-14). Também verificaram que a precipitação de sulfeto de  $Ni^{2+}$  utilizando  $H_2S(g)$  diminuiu o pH e limitou a extensão da reação devido o baixo fornecimento de íons reativos  $HS^-$ .

Foi observado no presente estudo que dos três metais estudados, o íon  $Ni^{2+}$  foi o que mais se mostrou dependente do pH. A solução metálica ( $\sim 100mg.L^{-1}$ ) ficou exposta ao gás  $H_2S$  e somente em pH 6,0 teve início a sua precipitação. A Figura 19 mostra que o precipitado de NiS é finamente dividido, de difícil separação e tem cor preta.



**Figura 19.** Precipitado de sulfeto de Níquel

Os dados resultantes dos ensaios com o íon níquel estão mostrados abaixo.

**Tabela 15.** Resultados do Ensaio de precipitação para o íon Ni<sup>2+</sup>

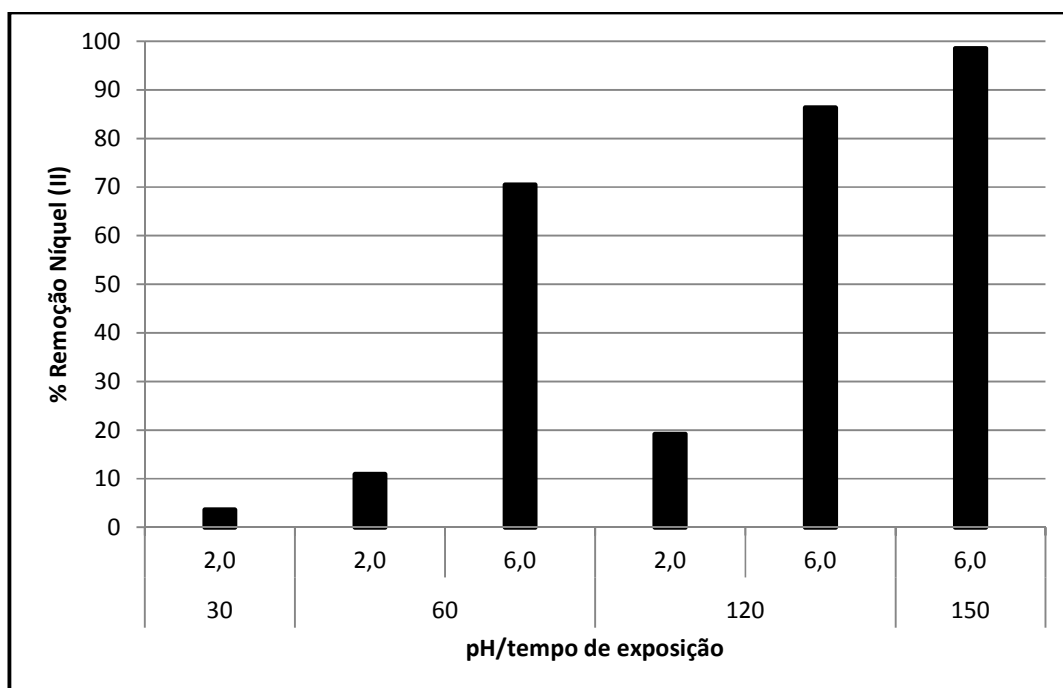
Tempo Total (min.)	pH	Concentração Residual (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção
30	2,0	96,42	3,6
60	2,0	89,13	10,9
	6,0	29,58	70,4
120	2,0	80,86	19,1
	6,0	13,74	86,3
150	6,0	1,48	98,5

Nota-se, na tabela 15, que em pH 2,0 as concentrações residuais de Ni pouco variaram quando a solução foi exposta ao H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> por mais tempo. No entanto, essa pequena variação não possibilitou visualizar em nenhum dos tempos estudados a formação do precipitado (NiS).

A abundância de íons H<sup>+</sup> presentes em solução limitou a especiação do H<sub>2</sub>S, assim impossibilitando a precipitação do íon Níquel como NiS. Para os ensaios em pH 6,0 a solução do íon Ni<sup>2+</sup> ficou exposta por mais tempo e o pH foi rigorosamente controlado com NaOH, pois qualquer mudança de pH (<6,0) induzia a pausa na precipitação.

A literatura reporta que a combinação sulfeto e uma fonte alcalina para manipular o pH leva a completa precipitação do íon metálico, além de possibilitar a precipitação seletiva de metais em diferentes valores de pH (Hammack *et al.*, 1994; Bhattacharyya, *et al.*, 1981). Outros autores como Bryson *et al.*, 1991 utilizaram sulfeto de amônia para precipitar manganês e cobalto e ajustar o pH, Esposito *et al.*, 2006 adicionaram NaHCO<sub>3</sub> para elevar o pH e precipitar ZnS com Na<sub>2</sub>S e sulfeto biogênico e Karbanee *et al.*, 2008 promoveram a especiação do H<sub>2</sub>S em HS<sup>-</sup> com NaOH para a precipitação de NiS.

A Figura 20 mostra de maneira mais simplificada o comportamento do íon níquel com a variação de pH. Em pH 6,0 e com maior exposição do íon metálico ao gás foi possível obter uma taxa de remoção acima de 99%.



**Figura 20.** Taxa de Remoção do íon Níquel ( $\sim 100\text{mg.L}^{-1}$ ) quando exposto ao  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  em ciclos de 30 minutos e pH diversos

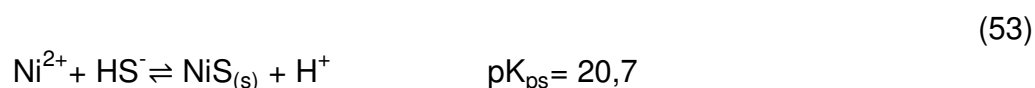
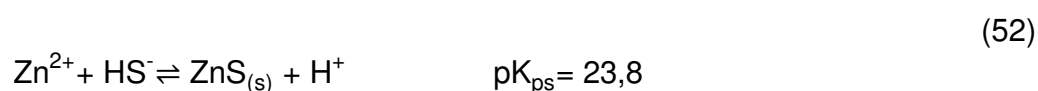
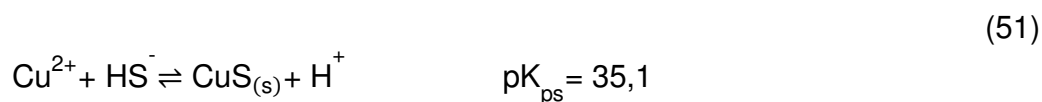
Para os três metais de estudo cobre, zinco e níquel, os resultados apresentaram grandes variações entre si, embora as condições operacionais fossem mantidas as mesmas, por isso os testes foram feitos em triplicatas.

### 6.3. Estudos de precipitação fracionada da mistura $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$

Não existem muitos estudos para sistemas complexos, dentre eles o sistema mais apontado na literatura é  $\text{Cu}^{+2}$  -  $\text{Zn}^{+2}$  (Alvarez, *et al.*, 2007; Tabak *et al.*, 2003; Veeken, *et al.*, 2003a; Lewis *et al.*, 2010).

O estudo dos sistemas  $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2} - \text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2} - \text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Ni}^{+2}$  tem grande valia para aplicação industrial. A partir do estudo individual de cada íon metálico pode-se prever o comportamento do sistema de precipitação multielementar. Os dados experimentais de  $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2} - \text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2} - \text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2} - \text{Ni}^{+2}$  podem ser visualizados nas tabelas 16, 17, 18 e 19 respectivamente. Os testes mostraram que o controle do pH foi determinante para separação quantitativa entre os íons metálicos para os sistemas citados.

A ordem de precipitação prevista pelos valores de  $\text{pK}_{\text{ps}}$  foi seguida, precipitando inicialmente o íon cobre, em seguida o íon Zinco e por último o íon Níquel.

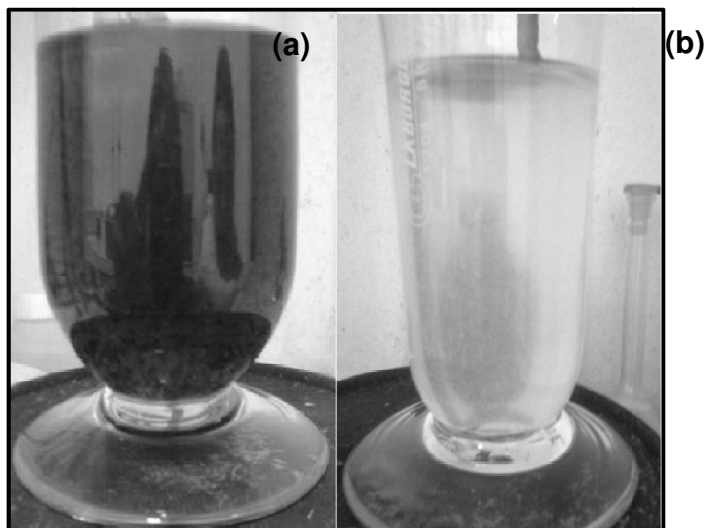


### 6.3.1. Mistura Cobre - Zinco.

A identificação dos precipitados de CuS e ZnS é facilmente percebida durante a exposição ao gás  $\text{H}_2\text{S}$ . A precipitação do íon cobre ocorre logo no primeiro contato com o gás, inicialmente turvando a solução e depois com a formação nítida de flocos de coloração marrom (Figura 21a). Como se tratava da mistura e não se tinha conhecimento dos efeitos de um íon sobre o outro, o pH da solução foi reduzido até 1,5 para garantir apenas a precipitação de cobre sem interferência do zinco. Não houve necessidade de ajustar o pH durante a precipitação do íon Cu, visto que o pH inicial já ácido foi mantido pelos íons  $\text{H}^{+}$  resultantes da especiação do gás  $\text{H}_2\text{S}$ , o que manteve o valor de pH constante durante toda a reação. O precipitado foi separado por filtração e em seguida a solução remanescente foi analisada por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA). O pH da solução remanescente foi ajustado



para 4,0, pH ideal, como mostrou os resultados do sistema monoelementar para zinco (Figura 21b).



**Figura 21.** Precipitados de CuS (a) e ZnS (b) em solução multielementar.

O precipitado ZnS é caracterizado por um aspecto coloidal, finamente dividido e de difícil visualização e separação. Durante toda a reação foi necessário ajustar o pH com maior frequência. É possível perceber a re-dissolução do mesmo a partir do pH 3,5, o que dificultou na definição do tempo de exposição ao gás necessário para formação do ZnS.

Os dados da análise de metal residual estão descritos na Tabela 16. Os resultados apontam que é possível obter uma separação quantitativa entre os íons Cu-Zn com o controle rígido de pH, tal como previsto pelos experimentos em solução metálica simples e previstos pelos valores tabelados de  $pK_{ps}$ .

**Tabela 16.** Resultados do ensaio bimetálico Cu<sup>+2</sup> - Zn<sup>+2</sup>

Tempo Total (min.)	pH	Concentração Residual Cu <sup>+2</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção Cu <sup>+2</sup>	Concentração Residual Zn <sup>+2</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção Zn <sup>+2</sup>
40	1,5	2,4	97,6	88,06	12
90	4,0	ND	99,9	ND	99,9

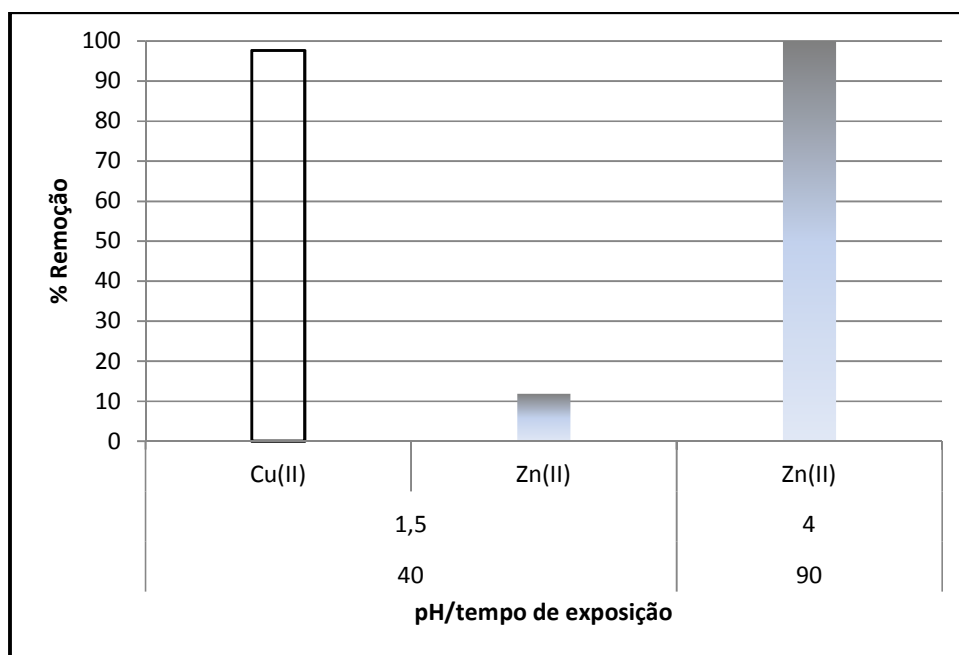
ND - Não detectado

O zinco iniciou a sua precipitação logo após o ajuste de pH para 4,0, obtendo mais de 99,0% de precipitação como mostra a Figura 22. O tempo de exposição ao gás foi maior devido as mudanças bruscas de pH que promoveram a re-dissolução momentânea do precipitado de ZnS já formado.

É possível fazer uma breve comparação entre resultados da literatura, com metodologia semelhante a deste estudo. Um estudo com um sistema baseado na precipitação com sulfeto biogênico, foi capaz de remover Cu<sup>2+</sup> de Zn<sup>2+</sup>, com uma pureza de 82% em pH 2,0, diminuindo a temperatura de 10°C. O efeito de sulfeto biogênico na precipitação seletiva de Cu<sup>+2</sup> - Zn<sup>+2</sup> não foi considerado (Tabak *et al.*, 2003). Veeken, *et al.*, 2003a estudaram a precipitação seletiva entre íons cobre e zinco de duas formas, através de titulações em batelada e em tanques reatores com agitação contínua (CSTR) utilizando soluções estoque de HNO<sub>3</sub>/NaOH e Na<sub>2</sub>S para controle de pH e níveis de pS no reator, respectivamente. A precipitação seletiva foi de 100% para ambos os metais e consecutiva de acordo com os valores de K<sub>ps</sub> para cada metal, o pH foi fixado em 6,0, enquanto as taxas de pS (-log [S] ) eram variadas.

Lewis *et al.*, 2010 fizeram um trabalho análogo ao do Veeken, *et al.*, 2003a e constatou que um aumento na quantidade de sulfeto presente em solução teve efeito positivo sobre a precipitação de sulfeto de cobre e zinco, quando o processo foi operado em pH 6,0. Os mesmos verificaram que a natureza, a superfície e as características do sulfeto de cobre e zinco foram fortemente influenciados pela disponibilidade e especiação de sulfeto e pelo pH operacional. É importante ressaltar, que nesse trabalho não há observações sobre precipitação fracionada.

A Figura 22 mostra de maneira mais simplificada o comportamento dos íons durante a precipitação. Em pH 1,5 apenas o cobre alcança uma taxa de remoção acima de 97%, enquanto que zinco permanece em solução nesse pH. A situação muda quando o pH é ajustado para 4,0, onde o zinco é precipitado como sulfeto.

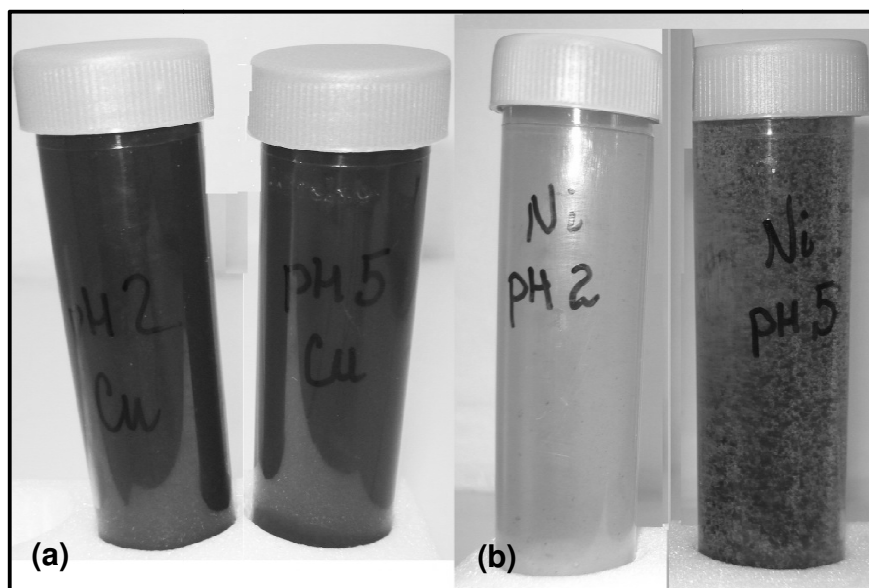


**Figura 22.** Taxa de remoção dos íons cobre e zinco ( $\sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar

### 6.3.2. Mistura Cobre- Níquel

Os precipitados  $\text{CuS}$  e  $\text{NiS}$  possuem coloração escura (Figura 23 a,b) o que dificulta na diferenciação dos mesmos durante o experimento, no entanto o íon níquel possui uma granulometria diferente e é extremamente dependente do valor de pH e por isso não interferiu na precipitação do íon cobre. A precipitação do íon cobre ocorreu igualmente como no sistema  $\text{Cu}^{+2} - \text{Zn}^{+2}$  (Figura 22a). Não houve necessidade de ajustar o pH durante a precipitação do íon Cu, devido ao fornecimento contínuo de íons  $\text{H}^+$  resultantes da especiação do gás  $\text{H}_2\text{S}$ . O precipitado foi separado por filtração e em seguida a solução remanescente foi

analisada por EAA. O pH da solução foi novamente ajustado para dar continuidade a precipitação do segundo metal, Níquel.



**Figura 23.** Precipitados de CuS (a) e NiS (b) em solução multielementar.

O NiS é caracterizado pela formação de pequenos flocos de coloração preta (Figura 23b) que facilmente decantam. O ajuste de pH foi feito minuciosamente a qualquer mudança de pH. O fenômeno de precipitação cessou e a re-dissolução ocorreu a partir do pH 5,5 como já relatado pela literatura (Hammack *et al.*, 1993). Os resultados da análise de metal residual estão na Tabela 17.

Os resultados apontam que é possível obter uma separação quantitativa entre os íons Cu-Ni com o controle rígido de pH, assim como previsto pelos experimentos em solução metálica simples.

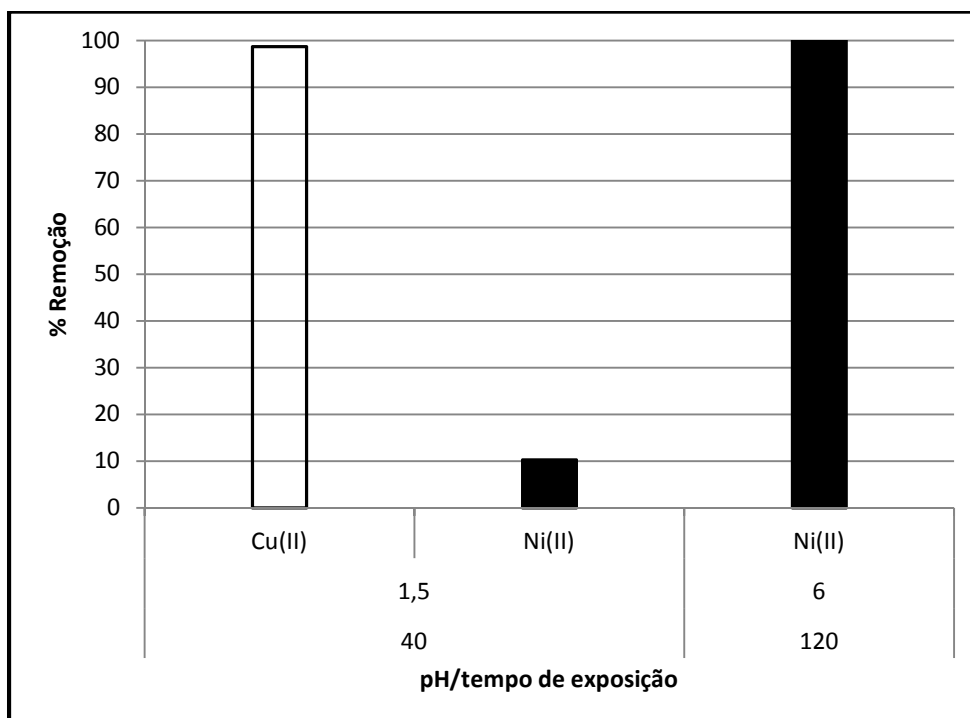
**Tabela 17.** Resultados do ensaio bimetálico Cu<sup>+2</sup> - Ni<sup>+2</sup>

Tempo Total (min.)	pH	Concentração		Concentração	
		Residual Cu <sup>+2</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção Cu <sup>+2</sup>	Residual Ni <sup>+2</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção Ni <sup>+2</sup>
40	1,5	1,38	98,6	89,74	10,3
120	6,0	ND	99,9	ND	99,9

ND - Não detectado

Como previsto pelo estudo individual o cobre precipita facilmente. O níquel se manteve inalterado até a mudança de pH para 6.0 onde se deu a precipitação total do metal presente, acima de 99,0% (Figura 24). Durante os experimentos não foi observado o fenômeno de co-precipitação. Nota-se uma pequena redução na concentração de Níquel, mas pode ser justificada pela formação de vapor d'água durante a reação de hidrólise da tioacetamida.

Luther, *et al.*, 1996 utilizaram técnicas voltamétricas para determinar a estequiometria de complexos de sulfetos metálicos para Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. Seus estudos mostraram que Mn, Fe, Co e Ni são similares e que suas formas complexas são M(SH)<sup>+</sup>, M<sub>2</sub>(SH)<sup>3+</sup> e M<sub>3</sub>(SH)<sup>5+</sup> e se formam acima de pH 7.0, já entre pH 5,0 e 7,0 predominam as formas dissociadas bem como a formação de H<sub>2</sub>S, logo nessa faixa de pH 5,0-7,0 o NiS é formado.



**Figura 24.** Taxa de remoção dos íons cobre e níquel ( $\sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar

### 6.3.3. Mistura Zinco e Níquel.

É possível perceber na Figura 7 que a faixa de separação entre zinco e níquel é bastante estreita, tendendo a uma separação com ocorrência do fenômeno de co-precipitação. O estudo monoelementar revelou o pH ideal para cada metal na precipitação de cada íon com  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  gerado da hidrólise da Tioacetamida, sendo pH 4.0 para  $\text{Zn}^{2+}$  e pH 6.0 para  $\text{Ni}^{2+}$ . Os resultados estão descritos na Tabela 18.

Os resultados coincidem como previsto pelos experimentos em solução metálica simples. O estudo de controle de pH revela que foi possível separar quantitativamente íons com valores de  $\text{pK}_{\text{ps}}$  tão próximos sem acrescentar um agente complexante. Esse estudo tem grande importância para que outros metais com  $\text{pK}_{\text{ps}}$  próximos sejam avaliados. Durante a precipitação de zinco (precipitado branco) (Figura 25) não foi percebido o surgimento do  $\text{NiS}$ , que são flocos de coloração preta de fácil visualização.



**Figura 25.** Sistema Zn-Ni: Formação de NiS após filtração de ZnS e ajuste de pH

O zinco é um metal muitas vezes escolhido para os estudos de precipitação, em parte devido a sua relevância em sedimentos e em ambientes naturais, mas também porque ele só possui um estado redox (II), o que simplifica a química (Lewis, 2010).

**Tabela 18.** Resultados do ensaio bimetálico  $Zn^{+2}$  -  $Ni^{+2}$

Tempo Total (min.)	pH	Concentração Residual $Cu^{+2}$ ( $mg.L^{-1}$ )	% Remoção $Zn^{+2}$	Concentração Residual $Ni^{+2}$ ( $mg.L^{-1}$ )	% Remoção $Ni^{+2}$
30	4,0	6,73	93,3	84,13	15,9
60	4,0	0,88	99,1	65,74	34,3
120	6,0	ND	99,9	4,76	95,2

ND - Não detectado

Para esse experimento a atenção ao pH foi maior. Os valores obtidos logo nos primeiros 30 minutos para Zinco são mais satisfatórios dos que os obtidos em solução monoelementar. Isso se deveu principalmente pelo controle rígido de pH a qualquer

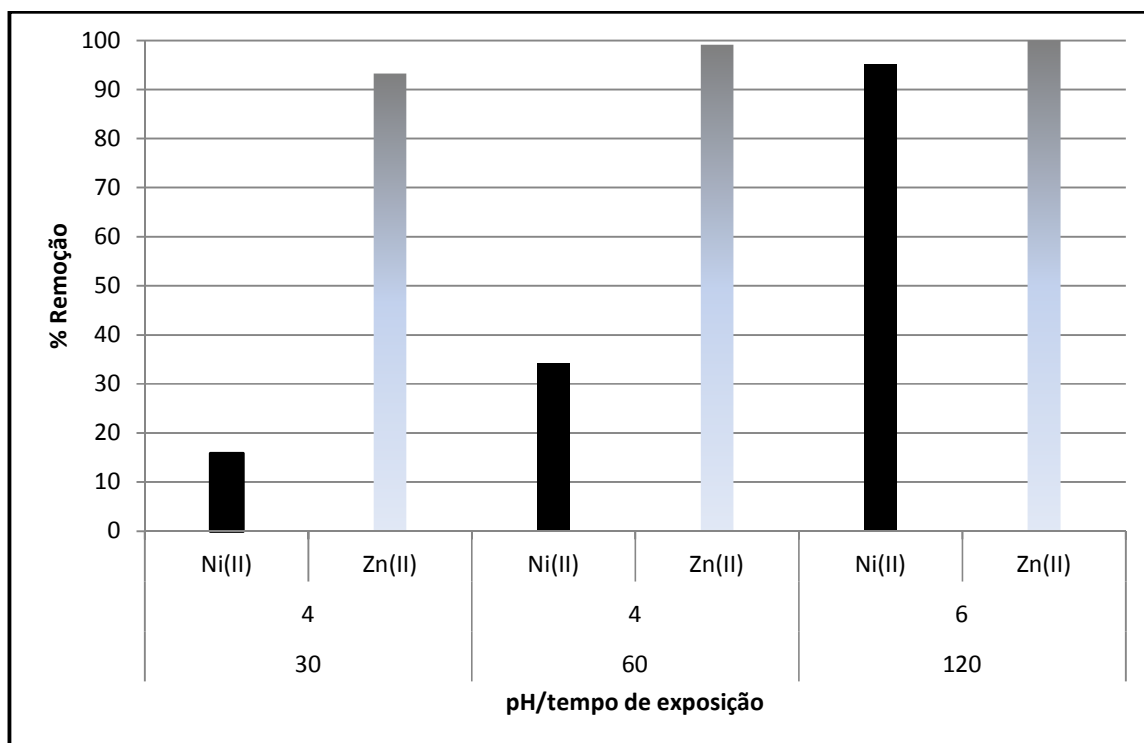
alteração apontada pela pH-metro. Nota-se uma pequena redução na concentração de Níquel, mas pode ser justificada pela formação de vapor d'água durante a reação de hidrólise da tioacetamida. O níquel iniciou a sua precipitação logo após o ajuste de pH para 6.0, obtendo mais de 95,0% de precipitação como pode ser visto na Figura 26.

Kaksonen *et al.*, 2003 trabalharam com zinco ( $170-230 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e ferro ( $58 \text{ mg.L}^{-1}$ ) de águas residuais contendo sulfato, utilizando bactérias redutoras de sulfato produzir o sulfeto para precipitação do metal. Gonçalves, *et al.*, 2007 utilizou a redução de sulfato para gerar sulfeto com o objetivo de remover metais de soluções sintéticas contendo zinco ( $50-70 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e cádmio ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Os metais foram removidos para abaixo dos limites de descarga, embora a quantidade de sulfeto utilizada fosse abaixo da exigência estequiométrica. O autor sugeriu que a precipitação com sulfeto não foi a única forma responsável para a remoção dos metais.

Jong e Parry (2003) trataram água levemente ácida contendo metais (Cu, Zn, Ni, Fe, Al e Mg), arsênico e sulfato usando um reator (UAPB). Eles descobriram que o reator removeu mais de 97,5% da concentrações iniciais dos íons Cu, Zn e Ni, 77,5% e 82% dos íons As e Fe, respectivamente, enquanto que os níveis dos íons Mg e Al foram inalterados. Os precipitados (sulfetos metálicos) foram formados em todos casos e o lactato serviu como fonte de carbono para as bactérias redutoras de sulfato.

A literatura aponta poucos trabalhos envolvendo o sistema  $\text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$  isoladamente, muitas vezes esses íons são estudados em meio a outros metais.



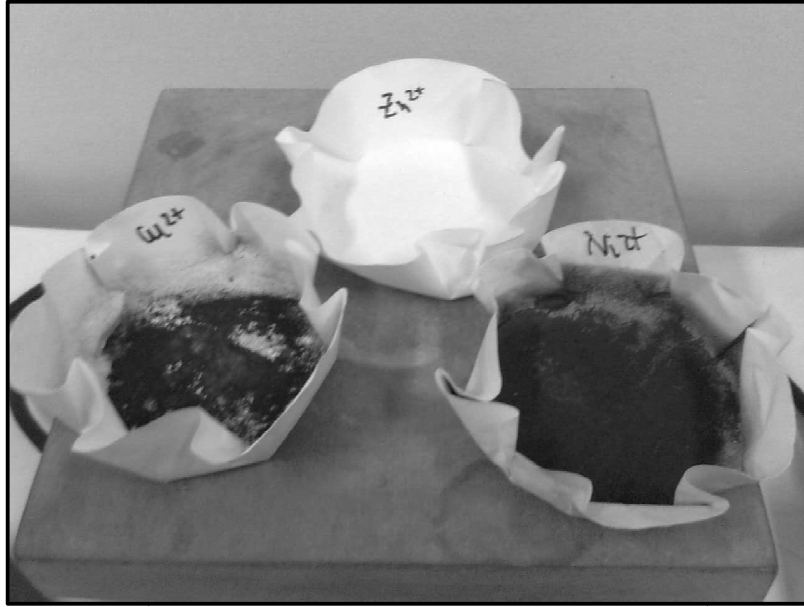


**Figura 26.** Taxa de remoção dos íons zinco e níquel ( $\sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar

#### 6.3.4. Mistura Cobre, Zinco e Níquel

A determinação da precipitação seletiva e sequencial de Cu, Zn e Ni com  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  em solução simples e em sistemas multielementares foram estudados para desenvolver um processo de recuperação desses metais em efluentes de galvanoplastia.

De forma análoga aos experimentos anteriores, o pH foi controlado e os precipitados foram separados por filtração e em seguida a solução remanescente era analisada por EAA. O pH da solução era novamente ajustado de acordo com o previsto pelos estudos anteriores. Os resultados da precipitação fracionada dos três metais de estudo estão dispostos na Tabela 19 e as características dos precipitados estão ilustradas na Figura 27.



**Figura 27.** Sistema Cu-Zn-Ni: Precipitados de CuS, ZnS e NiS

**Tabela 19.** Resultados do Ensaio da mistura  $\text{Cu}^{+2}$  -  $\text{Zn}^{+2}$  -  $\text{Ni}^{+2}$ 

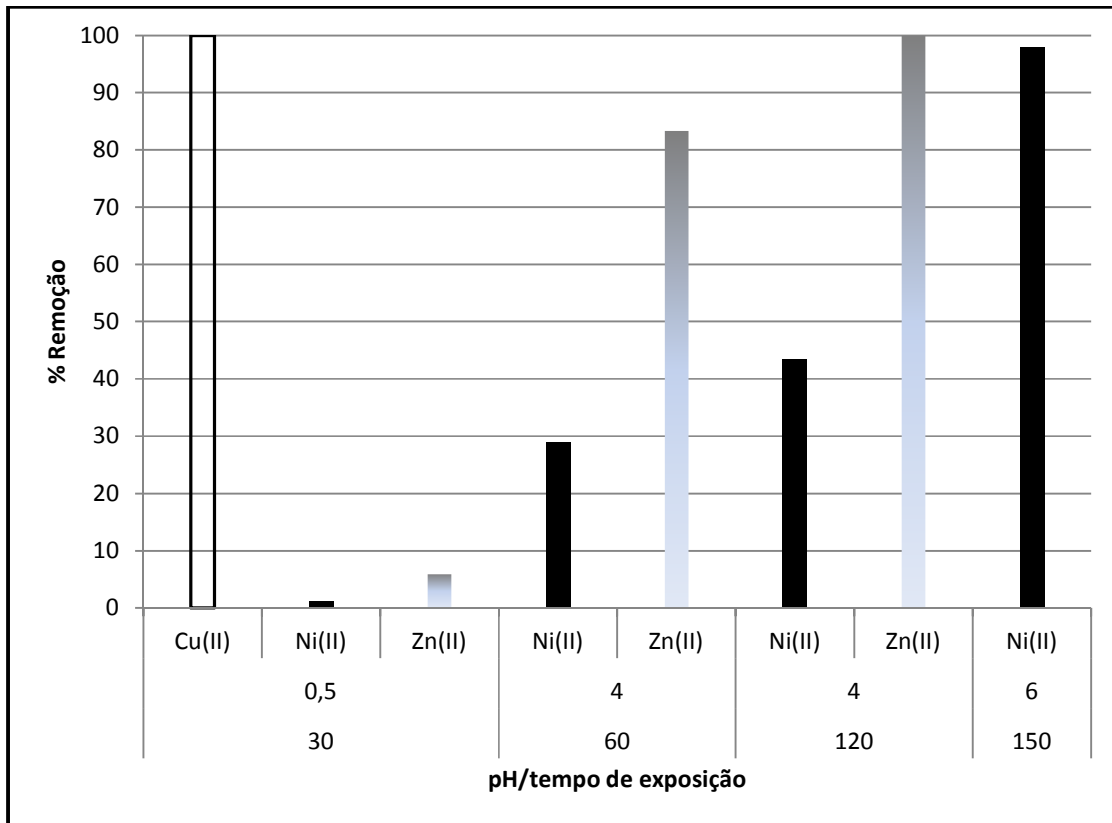
Tempo Total (min.)	pH	Concentração Residual $\text{Cu}^{+2}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% Remoção $\text{Cu}^{+2}$	Concentração Residual $\text{Zn}^{+2}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% Remoção $\text{Zn}^{+2}$	Concentração Residual $\text{Ni}^{+2}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% Remoção $\text{Ni}^{+2}$
30	0,5	ND	99,9	94,08	5,9	98,75	1,25
60	4,0	-	-	16,7	83,3	71,7	28,3
120	4,0	-	-	ND	99,9	56,5	43,5
150	6,0	-	-	-	-	2,1	97,9

ND - Não detectado

Como já mencionado poucos trabalhos da literatura mostram a precipitação seletiva com mais de dois metais. No trabalho de Tokuda *et al.*, 2008 o estudo tratou amostras de metal simples contendo Cu, Sn, Zn e Ni e com amostra de multicomponentes contendo os seguintes sistemas Cu–Zn–Ni e Sn–Zn. Em todas as amostras o valor de pH foi precisamente controlado nos valores de 1,5 para precipitação de CuS e SnS, 4,5 para precipitação de ZnS e 6,5–7,0 para precipitação de NiS. Tendo em todos os casos uma porcentagem de precipitação acima de 90%. O estudo indicou que a precipitação de um metal, não foi significativamente afetada pela presença de outros componentes.

Outro estudo utilizando o sal CaS como fonte de sulfeto foi realizado com amostras contendo Cu, Zn e Ni separados e misturados. Os experimentos foram feitos com adição do sal nas soluções sintéticas. No início, os experimentos foram realizados sem ajuste de pH e verificou-se que a sulfidação completa de Zn e Ni foi alcançada na proporção equimolar de CaS e para o cobre a razão molar foi 2. A precipitação seletiva de cobre se deu em pH = 1,9-2,0 com 99,5%, enquanto que a precipitação seletiva de zinco foi obtido em pH = 5,5-6,0 e foi de apenas de 81,4% (Soya, *et al.*, 2010).

Como já discutido, as taxas de precipitação para todos os íons ficaram acima de 99% quando o pH foi alterado tornando o meio favorável para a precipitação seletiva sem co-precipitação de outro íon. Analisando a Figura 28 pode-se visualizar de maneira mais simples que o íon cobre precipita facilmente como sulfeto de cobre sem interferência dos íons zinco e níquel, ocorrendo o mesmo para os demais. Apesar de ser notada uma pequena porcentagem do ZnS e NiS sendo formada, isto não interferiu na separação dos precipitados formados.



**Figura 28.** Taxa de remoção dos íons cobre, zinco e níquel ( $\sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em tempo e pH favoráveis no estudo monoelementar

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos neste trabalho, algumas considerações podem ser feitas:

- Nos testes com solução monoelementar de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  as taxas de precipitação foram acima de 90% para os três metais.

- O pH favorável a precipitação para cada metal utilizando esse sistema foi identificado pelo estudo. O íon cobre precipita facilmente na faixa de pH de 2 - 6, a precipitação do íon zinco é preferencial quando o meio se encontra acima de pH 4 e o íon níquel só precipita a partir de pH 6.

- Para os íons zinco e níquel o controle de pH merece uma atenção maior devido a ocorrência de mudança brusca de pH durante os experimentos.

- Os resultados do estudo de separação fracionada para os sistemas bi-metálicos foram satisfatórios. Para o ensaio da solução  $\text{Zn}^{+2}$  -  $\text{Ni}^{+2}$  ficou constatado que o controle rígido de pH, 4,0 para zinco e 6,0 para níquel, é determinante para separar sulfetos metálicos com  $\text{pK}_{\text{ps}}$  muito próximos. No entanto, existem poucos trabalhos na literatura sobre separações fracionadas o que limitou a discussão dos mesmos.

Os resultados obtidos com a mistura ternária de  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{+2}$ -  $\text{Ni}^{+2}$  foram semelhantes aos obtidos com a solução monoelementar, indicando que não há ou há pouca influencia entre os íons.

- Os resultados do estudo de separação fracionada envolvendo os três íons metálicos foram satisfatórios, não necessitando do uso de agentes complexantes.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar o sistema reacional otimizado para a precipitação seletiva dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em amostras de efluente aquoso oriundo do processo galvanoplástico em escala industrial.

Testar outras fontes de sulfeto para um estudo comparativo, entre os reagentes escolhidos, incluindo a produção biológica de sulfeto por BRS e serão também testada a influencia da presença de outras espécies em solução na precipitação.

Verificar se a metodologia utilizada (controle de pH) pode ser adotada para outros íons metálicos que possuem os valores de  $K_{ps}$  bem próximos.

Adotar novas metodologias para o sistema de precipitação para casos de sulfetos metálicos que possuam  $pK_{ps}$  muito próximos e usar quando necessário agentes complexantes.

Fazer ensaios de recuperação com a borra de metal produzida,afim de reutilizar em outros processos.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrão, A.; Martins, E. A. J.; A simple procedure for recovery of silver from silver chloride using thiourea, *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 48, n. 1. p. 43- 45, 1999.
- Agrawal, A.; Sahu, K. K.; Pandey, B. D. Removal of zinc from aqueous solutions using sea nodule residue. *Colloids and surfaces A*, v. 237, p. 133-140, 2004.
- Albuquerque, V. F. de; Uso de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) na remoção de sulfato, DQO e dos íons metálicos níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2009.
- Alvarez, M. T.; Crespo, C.; Mattiasson, B.; Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids, *Chemosphere*, v. 66, p. 1677-1683, 2007.
- Andrade, J. B. de, Martins, C. R., Silva, L. A.; Sulfetos: Por que nem todos são insolúveis? *Química Nova*, v. 33 (10), p. 2283-2286, 2010.
- Armstrong, A. R., Precipitation of the hydrogen sulfide groups of ion using thioacetamide. *Journal Chemical Education*, v. 37, n.8, p. 413, 1960.
- Bard, A.J; Equilibrio químico, Ed. Del Castillo, S.A., Madrid, 1970.
- Berlin, A.; Draper, M.; Krug, E.; Roi, R. Venne, M. V.; Thiourea. The Toxicology of chemicals Carcinogenicity, v. 1, p. 159. Commission of the European Commuties Industrial Health and Safety., 1989.
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A. B., Sun, G.; Precipitation of Heavy Metals with Sodium Sulfide: Bench-Scale and Full-Scale Experimental Results. *AIChE Symposium Series*, vol. 77. 1981.
- Bose, P., Bose, M. A., Kumar, S.; Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide. *Advances in Environmental Research*, V. 7, p. 179–195, 2002.



- Bowersox, D.F., Smith, D. M., Swift, E. H.; The precipitation of zinc sulphide from acid solutions by thioacetamide. California Institute of Technology, v. 3, p. 282-295, 1960.
- Broad, W.C. e Banad, A.J.JR. Notes on Thioacetamina, Journal Chemical Education, v. 37, n.8, p. 414, 1960.
- Bryson, W. Bijsterveld, C. H.; Kinetics of the precipitation of manganese and cobalt sulphides in the purification of a manganese sulphate electrolyte. Hydrometallurgy, v. 27, p. 75 – 84, 1991.
- Campos, J. R.; Pagliuso, J. D. Tratamento de Gases Gerados em Reatores Anaeróbios. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo, ABES: v. 464, p. 5, 1999.
- Cortés, O. E. J.; Avaliação Técnica Da Utilização De H<sub>2</sub>S No Tratamento De Efluentes Líquidos Ácidos Contendo Metais Pesados. Dissertação De Mestrado, Universidade Federal Da Bahia, Brasil, 2005.
- Crow, D.R.; Principles and Applications of Electrochemistry, Blackie Academic and Professional, London, 1994.
- Dallago, R. M.; Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de dco empregando métodos físico-químicos. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, n°2, p. 121-125, 2008.
- Esposito, G., Veeken, A., Weijma, J., Lens, P.N.L.; Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation. Separation and Purification Technology, 2006.
- Fernandes, L. S. de C.; Arranjo produtivo de jóias e folheados de Juazeiro do Norte: uma proposta que vale ouro. UFC, p. 13-24, 2005.
- Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martinez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J.; Sorption Of Pb(II), Ni(II), Cu (II), And Cd (II) From Aqueous Solution By Olive Stone Waste. Separation and Purification Technology, v. 50, p. 132-140, 2005.
- Gaspar, A. T. F S.; Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
- Glombitza, F.; Treatment of acid lignitemine flooding water by means of microbial sulfate reduction, Waste Management, v. 21, p.197–203, 2001.

- Glória, R. M.; Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal De Minas Gerais, 2009.
- Gonçalves, M.M.M., da Costa, A.C.A., Leite, S.G.F., Sant'Anna Jr., G.L.; Heavy metal removal from synthetic wastewaters in an anaerobic bioreactor using stillage from ethanol distilleries as a carbon source. *Chemosphere*, v. 69 (11), p.1815–1820, 2007.
- Goodman, L. S., Gilman, G. A. *As bases farmacológicas da terapêutica*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1987, 1195p.
- Hammack, R. W., Edenborn, H. M., Dvorak, D. H.; Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone a feasibility study. *Water Research*, v.28, p.:2321–9. 1994.
- Hammack, R. W.; Dvorak, D.; Edenborn, H.; The use of biogenic sulfide to selectively recover copper and zinc from severely contaminated mine drainage, Ed. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1993.
- Holloway, P.C., Merriam, K.P., Etsell, T.H.; Nitric acid leaching of silver sulphide precipitates. *Hydrometallurgy*, v. 74, p. 213–220, 2004.
- Huisman, J.L.; Schouten, G.; Schultz, C.; Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry, *Hydrometallurgy*, v. 83, p. 106–113, 2006.
- Jong, T., Parry, D. L.; Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II), and As(V) on bacterially produced metal sulfides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, p. 61–71, 2003.
- Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.-L., Puhakka, J.A.; Optimization of metal sulphide precipitation in fluidised-bed treatment of acidic wastewater. *Water Research*, v. 37, p. 255–266, 2003.
- Karbanee, N., van Hille, R. P., Lewis, A. E.; Controlled nickel sulfide precipitation using gaseous hydrogen sulfide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 1596 – 1602, 2008.
- Katz, M.; *Water and water pollution Handbook*. Effects of pollution upon aquatic life, v.1, Ed. Marcel Dekker, INC. New York, p. 306-310, 1971.

- Kim, B.M.; Amodeo, P.A.; Calcium sulfide process for treatment of metal containing wastes, *Environmental Progress*, v.2, p. 175–180, 1983.
- Kolthoff, M.; *Quantitative Chemical Analysis*. The Mecomillan Company, 4<sup>a</sup>. Ed, London, 1969.
- Lee, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 4<sup>th</sup>, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996
- Lemos, F. A., Sobral, L. G. S., Dutra, A. J. B.; Copper electrowinning from gold plant waste streams. *Minerals Engineering*. V.19, p. 388–398, 2006.
- Lewis, A. E.; Review of metal sulphide precipitation, *Hydrometallurgy*, v. 104, p. 222–234, 2010.
- Lewis, A., Hille, R. V.; An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. *Hydrometallurgy*, v. 81, p. 197–204, 2006.
- Lupatini, G.; Garbossa, L. H. P.; Cardoso, F. A.; Weigert, G.; Andreoli, C. V. Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbia em Quatro Barras/PR. In: 24<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais, Belo Horizonte, 2007.
- Luther III, G.W.; Rickard, D.T.; Theberge, S.; Olroyd, A.; Determination of metal (Bi) sulfide stability constants of  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  by voltammetric methods, *Environmental Science & Technology*, v.2, p. 671–679, 1996.
- Maeda, S.; Ohki, A.; Saikoji, S.; Naka, K.; Iron III hydroxide loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic III and arsenic V. *Separation Science and technology*, v. 27, p. 681-689, 1992.
- Martins, E. A. J.; Síntese e caracterização de sulfetos metálicos em baixas temperaturas por reação sólido-sólido utilizando-se gerador de sulfeto. Tese de doutorado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares autarquia associada à Universidade de São Paulo – USP, 2002.
- Matos, A.T.; Fontes, M.P.F.; Jordão, C.P.; da Costa, L.M.; Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Revista brasileira de ciências do solo*, v. 20, p. 379-386, 1996.

- Mauchauffee, S., Meux, E.; Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater. *Chemosphere*, v. 69, p.763–768, 2008.
- Mckay, G.; Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, CRC Press, Londres, p.186, 1996.
- Meena, A. K.; Mishra, G. K.; Raí, P. K.; Rajagopal, C.; Nagar, P. N.; Removal of heavy metal íons from aqueous solutions using carbon aerogel as na adsorbent. *Journal of hazardous materials*, v.122, p. 161-170, 2005.
- Migdisov, A.A.; Williams-Jones, A.E.; Lakshtanov, L.Z.; Alekhin, Y.V.; Estimates of the second dissociation constant of H<sub>2</sub>S from the surface sulfidation of crystalline sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.10, p. 1713–1725, 2002.
- Moreira, C. S.; Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
- Muzzarelli, R. A. A.; Natural Chelating Polymers, Pergamon Press, New York. p. 254, 1973.
- Ortiz, N.; Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Cd<sup>+2</sup> em solução. Dissertação de Mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil, 2000.
- Patil, Y.B; Paknikar, K.M.; Removal and recovery of metal cyanide using a combination of bionsorption and biodegradation processes. *Biotechnology Letters*, v. 21, p. 913-919, 1999.
- Patrick, R. A. D.; The structure of amorphous copper sulfide precipitates: an X-ray absorption study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 10, p. 2023–2036, 1997.
- Paulino, A.T.; Minasse, F.A.S.; Guilherme, M.R.; Reis, A.V.; Muniz, E.C.; Nozaki, J.; Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *Journal Colloid Interface Science*, v. 301, p. 479-487, 2006.
- Pergher, S. B. C.; Caovilla, M.; Detoni, C.; Machado, N. R. C. F.; Remoção De Cu<sup>+2</sup> De Soluções Aquosas em Zeólita NaX. Efeito Da Granulometria. *Química Nova*, V.28, P. 397-401, 2005.

- Pino, G. A. H.; Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera). Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- Pombo, F. R.; Eletrorecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- Pott, B.-M., Mattiasson, B.; Separation of heavy metals from water solutions at the laboratory scale. *Biotechnologie*. V. 26, p.451–456, 2004.
- Pradhan, S.; Shukla, S. S.; Dorris, K. L. Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. *Journal of hazardous materials*, v. 125, p.201-204, 2005.
- Sampaio, R.M.M.; Timmers.: R.A.; Xu,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.
- Schake, A. R.; Avens, L. R.; Padilla, D. D.; Romero, D. A.; Worl, L. A. Magnetic separation for enviromental metals remediation. *Separation of elements*, p.157-169,1987.
- Shea, D., Helz, G.R.; The solubility of copper in sulfidic waters: sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1815–1825, 1988.
- Simons, C.S.; Hydrogen Sulfide as a Hydrometallurgical Reagent. *Unit Processes in Hydrometallurgy*. p. 592–615, 1964.
- Singh, C.; Parwana, H.K.; Marwaha, S.S.; Garg, R.; Singh, G. Toxicity of electroplating effluents, *Journal of Industrial Pollution Control*, v. 12, p. 15-19, 1996.
- Sousa, F. W.; Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.
- Soya, K., Mihara, N., Kuchar, D., Kubota, M., Matsuda, H., Fukuta, T.; Selective Sulfidation of Copper, Zinc and Nickel in Plating Wastewater using Calcium Sulfide. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, v.46, p. 356, 2010.

- Srivastava, S.K.; Roy, P.; Low-temperature synthesis of CuS nanorods by simple wet chemical method, *Materials Letters*, v. 61, p. 1693–1697, 2008.
- Sukola, K., Wang, F., Tessier, A.; Metal-sulfide species in oxic waters. *Analytica Chimica Acta*, v. 528 (2), p. 183–195, 2005.
- Swapna, P.; Shyam, S. S.; Kenneth, L. D. Removal Of Nickel From Aqueous Solutions Using Crab Shells, Department Of Chemistry, Lamar University, Beaumont, 2005.
- Swift, E.H.; Eliot A. B.; Precipitation of Sulfides from Homogeneous Solutions by Thioacetamide. *California institute of Technology* , v.28(2),1956.
- Tabak, H. H., Scharp R., Burckle, J., Kawahara, F. K., Govind, R., Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal recipitation for recovery and recycle . Environmental Protection Agency, U.S.A, p. 423–436, 2003.
- Tokuda, H.; Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn,Ni and Sn with H<sub>2</sub>S in single-metal and multi-metal systems. *Chemosphere*, v. 73 (9), p. 1448–1452, 2008.
- Upadhyay, K.; Solution for wastewater problem related to electroplating industry: an overview, *Journal of Industrial Pollution Control*, v. 22 (1), p. 59–66, 2006.
- Van Hille, R.P.; Peterson, K.A.; Lewis, A.E.; Copper sulphide precipitation in a fluidised bed reactor, *Chemical Engineering Science* v.10, p. 2571–2578, 2005.
- Veeken, A.; de Vries, S.; van der Mark, A.; Rulkens, W.; Selective Precipitation of Heavy Metals as Controlled by a Sulfide-Selective Electrode, *Separation Science & Technology*. Taylor & Francis Ltd., p. 1. 2003.
- Veeken, A.H.M.; Rulkens, W.H.; Innovative developments in the selective removal and reuse of heavy metals from wastewaters, *Water Science and Technology*,v.10, p. 9-16, 2003a.
- Volesky, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.
- Volesky, B.; Detoxification Of Metal-Bearing Effluents: Biosorption For The Next WEF; ASCE. Odor control in wastewater treatment plants. New York, p.282, 1995.

Wase, J., Forster, C.; Biosorbents For Metal Ions. Taylor & Francis Ltd, Londres, p. 238, 1997.

Weijma, J.; Veeken, A.H.M.; Akoto, L.; Hulshoff Pol, L.W.; Control of the sulfide ( $S^{2-}$ ) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor, *Water Research*, v. 37, p. 3709–3717, 2003.

Williams, P. L.; James, R.C.; Roberts, S. M. Principles of toxicology: environmental and industrial application, 2<sup>th</sup>, editora John Wiley & Sons, New york, 2000.

Zouboulis, A.I.; Loukidou, M.X.; Matis, K.A.; Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochemistry*, v. 39, p. 909 -916, 2004.