

Estudo de biolixiviação de um concentrado gravítico de rejeito de carvão nas escalas semi-piloto e piloto

Carlos Eduardo Gomes de Souza

Bolsista Capacitação Institucional, Químico Industrial, UFRJ

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, PhD.

Resumo

Durante a operação de prospecção do carvão cerca de 60% do carvão extraído é considerado resíduo. A razão para a geração dessa alta quantidade de resíduo se deve à tentativa em produzir um carvão com baixo teor de enxofre para fins de geração de energia. Por conseguinte, esta contribuição técnica teve como objetivo o processamento de um concentrado gravítico, visando, em primeiro lugar, a bio-solubilização dos sulfetos minerais contidos, a pirita em particular, para a produção de lixívias contendo espécies iônicas de ferro, utilizando tamanhos de partículas na faixa de +3mm -25mm. Essas lixívias obtidas foram usadas como matéria-prima na produção de pigmentos à base de óxido de ferro, a exemplo da goetita, muito utilizada em diversos sectores industriais, tais como o de cerâmicas, tintas etc. Os testes de biolixiviação foram realizados utilizando diferentes consórcios de microrganismos, nas escalas semipiloto e piloto, empregando aquecimento controlado (*Ramp up*) de modo a aferir, em separado, as potencialidades desses grupos específicos de microrganismos. De acordo com os resultados obtidos, a extração de ferro, nas escalas semipiloto e piloto, foram, respectivamente, 60,50% em 98 dias e 75,81% em 485 dias.

1. Introdução

O carvão é química e fisicamente um bem mineral heterogêneo. Consiste, basicamente, de carbono com pequenas quantidades, em massa, de enxofre, nitrogênio e hidrogênio (CMKOVIC *et al.*, 2004). Carvões provenientes das minas Brasileiras possuem elevados teores de enxofre. Consequentemente, no processo de combustão do carvão, na geração de energia elétrica, há a liberação de óxidos de enxofre (SO_x). Esses compostos químicos são considerados como altamente poluentes e como indutores da formação das chuvas ácidas (CRUNDWELL, 2003; DAOUD, 2006). Por esta razão, nas indústrias carboníferas são geradas grandes quantidades de rejeitos a partir do beneficiamento do carvão. Tais rejeitos contêm elevados teores de ferro, oriundos, majoritariamente, de pirita (FeS₂), que pode dar origem à Drenagem Ácida de Minas (DAM) quando disponibilizado no meio ambiente de forma inadequada. Com o objetivo de minimizar o impacto ambiental nas regiões onde ocorre a exploração desse bem mineral, algumas unidades carboníferas têm produzido concentrados piritosos, a partir de rejeitos de carvão, visando utilizá-los na produção de insumos que contenham algum valor agregado. Esses insumos são os pigmentos à base de óxidos de ferro. Diante desse cenário, faz-se necessário o desenvolvimento de rotas processuais para promover a dissolução da pirita visando obter uma

lixívia contendo elevadas concentrações de espécies iônicas de ferro que serão, numa etapa posterior, utilizadas na produção dos pigmentos supramencionados. Uma alternativa tecnológica que vem se mostrando bastante atraente é a rota bio-hidrometalúrgica, mais especificamente a biolixiviação (GIMENO *et al.*, 2001; HUGUESSET *et al.*, 2008), que permite alcançar altos percentuais de extração do metal de interesse com baixo custo operacional.

2. Objetivos

Com o objetivo de minimizar o impacto ambiental nas regiões onde ocorre a exploração desse bem mineral, algumas unidades carboníferas têm produzido concentrados gravíticos de pirita, a partir de rejeitos de carvão, visando utilizá-los na produção de insumos que contenham algum valor agregado. Esses insumos, como já previamente mencionado, são os pigmentos à base de óxidos de ferro. Diante desse cenário, faz-se necessário o desenvolvimento de rotas processuais para promover a dissolução da pirita visando obter uma lixívia contendo elevadas concentrações de espécies iônicas de ferro que serão, numa etapa posterior, utilizadas na produção dos pigmentos supramencionados. Uma alternativa tecnológica que vem se mostrando bastante atraente é a rota bio-hidrometalúrgica, mais especificamente, a biolixiviação, que permite alcançar altos percentuais de extração do metal de interesse com baixo investimento e custo operacional.

3. Material e Métodos

A amostra mineral utilizada nesse estudo foi um concentrado gravítico de pirita contendo um teor de ferro de 34,2%, produto de beneficiamento de rejeito de carvão. Esse material foi encaminhado para britagem e posteriormente para classificação a seco em peneira de Kason em 3 faixas granulométricas: <3mm, +3 e -6mm e +6 e -25mm.

Os micro-organismos mesófilos utilizados neste estudo foram espécies dos gêneros *Leptospirillum* e *Acidithiobacillus*, cultivados à 30°C. O consórcio de micro-organismos termófilos moderados utilizado foi constituído por espécies dos gêneros *Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus* e *Acidimicrobium* sendo cultivados a 50°C. O consórcio de micro-organismos termófilos extremos utilizado foi constituído por espécies dos gêneros *Acidanus brierlyi*, *Acidianus infermus*, *Metallosphaera sedula*, *Sulfolobulus metallicus*, *Sulfolobulus acidocalarius*, *Sulfolobulus shibatae* sendo cultivados a 68°C. Os cultivos foram realizados em meio de cultura MKM (*Modified Kelly Medium*) que possui a seguinte composição: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,8g.L⁻¹; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,8g.L⁻¹, K_2HPO_4 : 0,08g.L⁻¹ e 0,2g.L⁻¹ de extrato de levedura (este último é oferecido somente para o consórcio dos termófilos). Como fonte energética foram utilizados 25g.L⁻¹ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 2,5g.L⁻¹ de S°. O ajuste do pH para 1,8 foi feito com a adição de solução de H_2SO_4 5M.

Os experimentos de biolixiviação foram realizados em colunas com dimensões de 0,6m de altura e 0,11m de diâmetro na escala semi piloto e 4,0m de altura e um diâmetro de 0,45m na escala piloto. Essas colunas foram devidamente preenchidas com 4,5kg e 900kg da amostra mineral, respectivamente, de maneira que na escala semi piloto a massa total estava na faixa granulométrica de +3mm -6mm, enquanto que na escala piloto, 12% da

massa total estava na faixa granulométrica de +3mm -6mm e 88% na faixa de +6mm -9mm. O licor de cada coluna escoava para os respectivos tanques onde o pH foi controlado pela adição de uma solução 5M em ácido sulfúrico utilizando uma bomba dosadora. O licor de cada tanque foi, então, bombeado, por uma bomba dosadora, ao topo da coluna para a irrigação do leito mineral, na forma de spray, uma névoa cônica, pelo uso de um borrifador localizado na tampa das colunas. Essa solução, além de conter os micro-organismos capazes de oxidar ferro e enxofre, contém fontes dos nutrientes nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K).

O sistema de injeção de ar, na base da coluna, garantiu o fornecimento de oxigênio e carbono, cuja vazão foi monitorada/controlada por rotâmetros. Entretanto, o fluxo de ar passava por um frasco umidificador para evitar evaporação de água e ressecamento do leito mineral.

4. Resultados e Discussão

Os dados, a seguir, são referentes à extração de ferro em dois experimentos de biolixiviação. Observada na Figura 1, a curva com triângulos transparentes representa a extração de ferro obtida na coluna de 4,0m de altura por 0,45m de diâmetro (piloto), onde, decorridos 485 dias de experimento, foi alcançado 75,81% de extração de ferro. Entretanto, quando analisado diretamente o concentrado piritoso lixiviado, após o encerramento do teste, esse valor de extração sofre uma diminuição para 68,79%. A curva com pontos pretos representa a extração de ferro obtida em um estudo anterior realizado em escala semi piloto, onde as dimensões da coluna utilizada eram de 0,6 m de altura por 0,1m de diâmetro, em que foi obtido 60,5% de extração após 98 dias de operação.

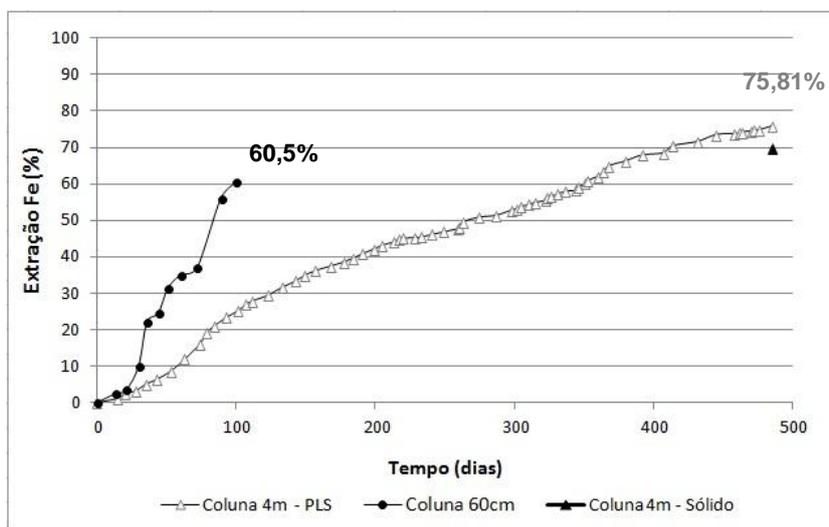


Figura 1 - Percentual de extração de ferro nos experimentos de biolixiviação de concentrado piritoso nas escalas semipiloto e piloto.

Como pode ser visto nos gráficos de extração de ferro supracitados, a biolixiviação em coluna, em escala piloto, apresentou extração mais baixa quando comparado à biolixiviação em coluna em escala semipiloto. Isso se deve ao fato da coluna em escala piloto ter sido preenchida com partículas majoritariamente entre +6 e -25mm, ou

seja, uma faixa de tamanho de partículas diferente da utilizada na escala anterior, contribuindo diretamente para uma diminuição na cinética de extração.

O potencial de oxi-redução (Eh) está diretamente relacionado às concentrações das espécies iônicas de ferro. Por esta razão os valores de Eh, medidos durante o processo de biolixiviação, podem ser usados para definir se as condições experimentais são favoráveis à manutenção dos íons férricos no sistema reacional, como pode ser observado no diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Fe-H₂O (Figura 2). Nota-se, que a região de estabilidade do íon férrico é muito restrita, dependente de elevados valores de Eh em combinação com baixos valores de pH. Por esta razão, a precipitação do Fe³⁺, nos sistemas de biolixiviação, nas formas insolúveis (MFe₃(SO₄)₂(OH)⁶⁺, Fe(OH)₃, FeOOH etc.), é um inconveniente que deve ser evitado, pois, além de dificultar o processo de extração do metal, por restringir o acesso dos micro-organismos à superfície do sulfeto mineral, pode, adicionalmente, aprisionar nutrientes, íons férricos e outros metais em sua estrutura.

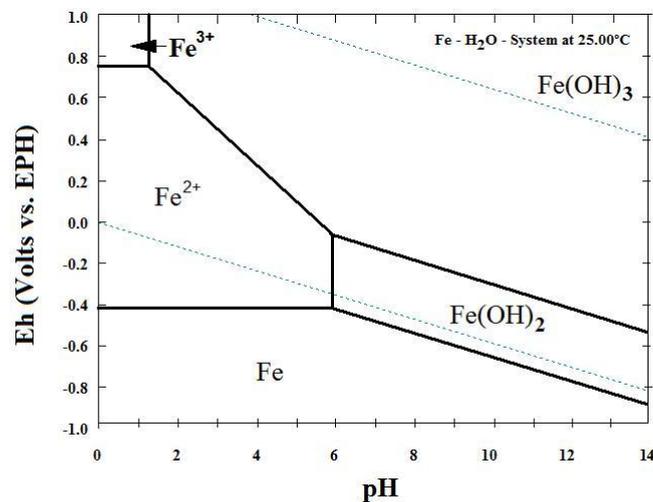


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) do sistema ferro-água à 25°C.

A Figura 3, a seguir, mostra os valores observados durante o monitoramento do potencial de oxi-redução e concentração de ferro. Nota-se a elevação no potencial redox para valores próximos a 650 mV vs. EPH, com picos próximos a 700 mV vs. EPH, a partir da segunda semana de operação. Isso pode estar relacionado ao aumento da densidade dos micro-organismos no interior da coluna e no reator de lixívia, fato que pode ser confirmado pela elevação da extração de ferro. As oscilações nas concentrações de ferro na lixívia são decorrentes das sangrias realizadas ao longo do processo. Esse procedimento é importante para evitar que a elevação da salinidade e, conseqüentemente, a diminuição da disponibilidade de oxigênio dissolvido, provoquem redução na velocidade do processo bio-oxidativo, como pode ser observado na região delineada, onde há redução do potencial redox devido a elevada concentração de ferro na solução lixivante (~40,0g.L⁻¹). O potencial de oxi-redução está diretamente relacionado às concentrações das espécies iônicas de ferro.

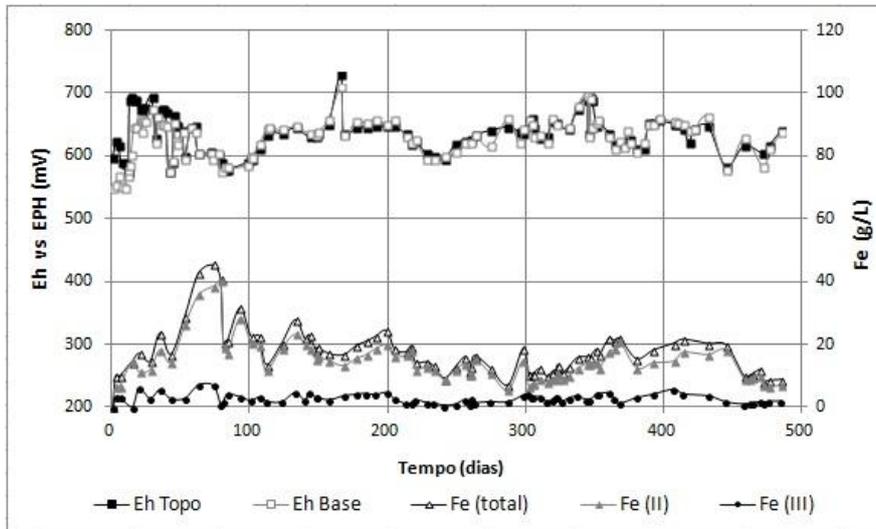


Figura 3 – Monitoramento de Potencial Redox e concentração das espécies de ferro na escala piloto.

A porcentagem de extração de ferro está diretamente relacionada ao desempenho dos consórcios microbianos atuantes em suas respectivas faixas de temperatura, ou seja, temperaturas do leito mineral no interior da coluna. A Figura 4 mostra a rampa de aquecimento imposta ao sistema em escala piloto, através de resistências e traços de aquecimento, além da curva de extração de ferro. Pode-se verificar que a rampa de aquecimento imposta à coluna de biolixiviação, ao longo do ensaio, abrange a faixa ótima de temperatura dos três consórcios microbianos utilizados, mesófilos (~30°C), termófilos moderados (~50°C) e termófilos extremos (~70°C). Entretanto, não foram observadas grandes variações na cinética de extração de ferro nas distintas faixas de temperatura.

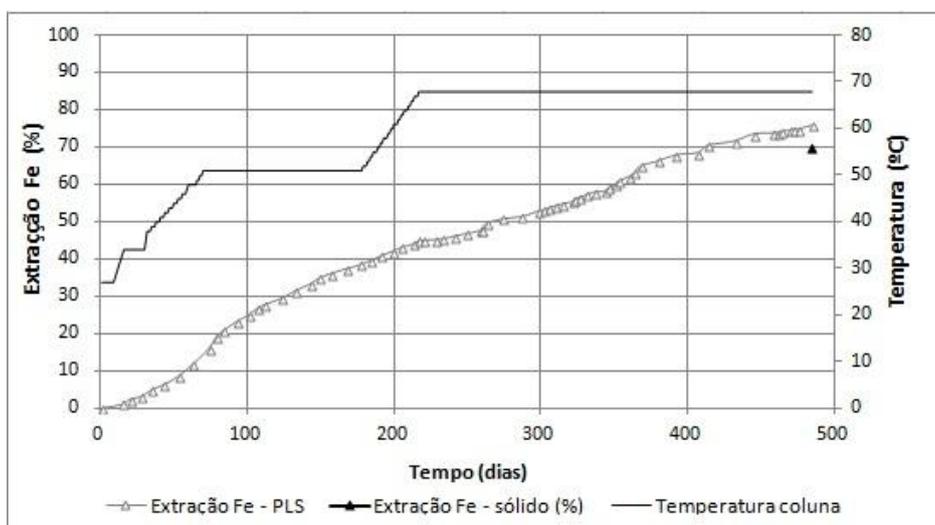


Figura 4 - Perfis de temperatura e extração de ferro em escala piloto.

Observa-se na Figura 5 a taxa de irrigação (linha cheia) do leito mineral na escala piloto, que é realizada pelo uso de uma solução ácida (H_2SO_4), contendo reagentes químicos fundamentais, biomassa (bactérias e *archaeas*) e nutrientes. Na operação da coluna de biolixiviação foi utilizada a taxa de irrigação máxima de ($23,30 L.m^{-2}.h^{-1}$) sem, com isso, comprometer a atuação microbiológica mais efetiva na oxidação do Fe^{2+} à Fe^{3+} .

Em relação à variação de pH durante o experimento, como era esperado, ocorreu geração de ácido sulfúrico, proveniente da reação de oxidação da pirita, que decresceu o pH a valores próximos a 1,0 a partir do 30º dia. Por essa razão, diluições na lixívia do sistema reacional foram necessárias para evitar que condições de elevada salinidade fossem atingidas, bem como, evitar que a alta concentração hidrogeniônica provocasse a diminuição da atividade dos micro-organismos atuantes nesse processo oxidativo.

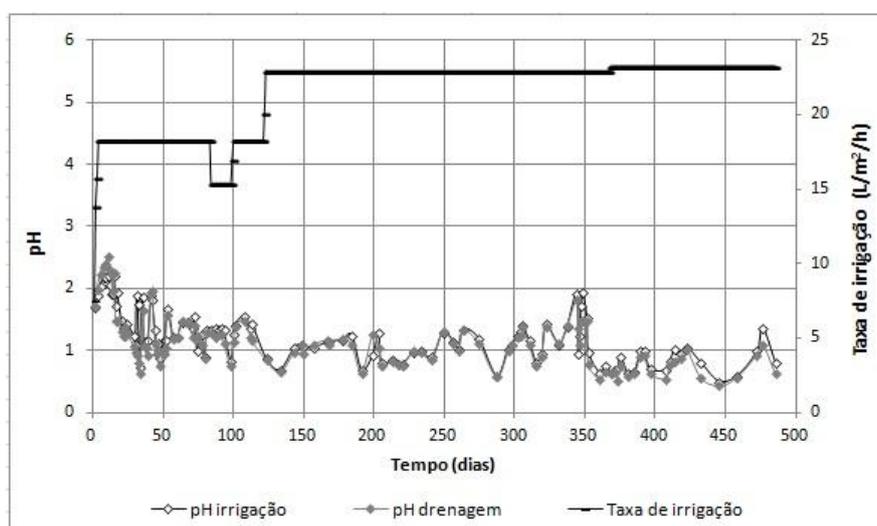


Figura 5 – Monitoramento de pH e taxa de irrigação vs. Tempo.

5. Conclusão

A biolixiviação de concentrado piritoso se apresenta como uma rota tecnológica potencialmente atraente para a obtenção de lixívias contendo elevadas concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . O ensaio de biolixiviação, em escala piloto, apresentou extração de ferro de 75,81% a partir da análise das alíquotas retiradas diretamente do PLS (*Pregnant Leach Solution*) e 69,74% a partir da análise realizada no sólido remanescente ao final do ensaio. Entretanto, o ensaio de biolixiviação realizado em escala semipiloto apresentou uma extração de 60,50% em 100 dias de ensaio. Cabe ressaltar que o percentual de extração mais baixo obtido está diretamente relacionado à faixa granulométrica do concentrado piritoso (12% em massa é constituído por partículas de +3 e -6mm e 88% por partículas de +6 e -25mm) utilizado no ensaio piloto. Por outro lado, o ensaio em escala semipiloto foi realizado apenas com partículas de +3mm e -6mm. A utilização de partículas de tamanho superior a +6mm, no ensaio em escala piloto, foi em decorrência da quantidade limitada de concentrado piritoso na faixa granulométrica adequada.

O tamanho de partícula está diretamente relacionado à cinética de extração, pois o processo de biolixiviação é uma reação que ocorre do contato direto da solução lixiviante e dos micro-organismos com a partícula mineral. Entretanto, a utilização de um tamanho excessivamente reduzido pode vir a comprometer a insuflação de ar na base da coluna, bem como a percolação da solução lixiviante ao longo do leito mineral.

O controle de aquecimento do sistema de biolixiviação, por traço e resistência elétrica, se mostrou eficiente, abrangendo, ao longo do ensaio, a faixa ótima de temperatura dos três consórcios microbianos utilizados: mesófilos (~30°C), termófilos moderados (~50°C) e termófilos extremos (~70°C). Esse controle de temperatura, por fornecimento externo de calor, faz-se necessário, nessa escala, devido à massa de sulfeto empregada não ser suficiente para a geração de calor. A respeito da cinética de extração, nas distintas faixas de temperatura, não foram observadas grandes variações na extração de ferro.

A diminuição do pH, ao longo do ensaio em escala piloto, como esperado, foi devido à geração de ácido sulfúrico, proveniente da reação de oxidação da pirita, que levou, frequentemente, o pH a valores inferiores a 1,0. Por essa razão, diluições na lixívia do sistema reacional foram necessárias para evitar que condições de elevada salinidade fossem atingidas, bem como evitar que a alta concentração hidrogeniônica provocasse a diminuição da atividade dos micro-organismos atuantes nesse processo oxidativo.

6. Agradecimentos

O autor agradece ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infra-estrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq pela concessão da bolsa, ao meu orientador Luis Sobral e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

Crnkovic M. P; Polito L. W; Filho S.G.C; Milioli E. F; Padliuso J. D., (2004), “O Efeito da granulometria na decrepitação durante decomposição térmica de Calcário e carvão”, *Química Nova*, 27, 58-61.

Crundwell, F. K., (2003), “How do bacteria interact with minerals” *Hydrometallurgy*, 71, 75–81.

Daoud, J.; Karamanev, D. (2006), “Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*”, *Minerals Engineering*, 19, 960–967.

Gimeno L., Marín E., Teso T., Bourhim S., (2001), “How effective has been the reduction of SO₂ emissions on the effect of acid rain on ecosystems”, *The Science of the Total Environment*, 275, 63-70.

Hugues, P.; Jouliau C.; Spolaore P.; Michel C.; Garrido F.; Morin D., (2008), “Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: Population”, *Hydrometallurgy*, 94, 34–41.