

BIO-EXTRAÇÃO DE METAIS DE BASE A PARTIR DE MATERIAL ABSORTIVO DE GÁS SULFÍDRICO DE CORRENTES GASOSAS

Giovana Abranches Rossini

Aluna de Graduação de Engenharia de Bioprocessos, 7º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : agosto de 2014 a julho de 2015,

grossini@cetem.gov.br

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engo. Químico, D.Sc.

lsobral@cetem.gov.br

Debora Monteiro de Oliveira

Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.

dmonteiro@cetem.gov.br

Abstract

Hydrogen sulphide (H_2S) is one of the most common impurities in many fuel oil or gas or industrially important feedstocks such as natural gas, coal gas, synthesis gas, liquefied petroleum gas (LPG), naphtha, jet fuel. The removal of H_2S from these gaseous or liquid streams to less than ppm levels is extremely necessary since it is an extremely toxic. One important topic of current research is to remove H_2S by adsorbing it on various metal oxides or their admixture. The bed made out of metal oxides, when in contact with H_2S -bearing gas streams, promotes the formation of respective sulphides releasing a gaseous phase free of H_2S . This technical contribution aimed at bio-extracting those metals, out of metal sulphides just generated, once exhausted the H_2S absorption capacity of that mineral bed, by using autotrophic microorganisms with consequent release of metals as soluble species for subsequent recycling them for producing the absorptive original material. It was observed that the bio-extractive process was quite efficient, in particular when the consortium made of *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans* was used.

Keywords: Sulphidric gas, bio-extraction, base metals.

Resumo

O sulfeto de hidrogênio (H_2S), também conhecido como gás sulfídrico, é uma das mais comuns impurezas em muitos óleos combustíveis ou gás ou insumos importantes industrialmente, tais como gás natural, gás de carvão, gás de síntese, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, combustível de jatos. A remoção de H_2S a partir de correntes gasosas, para níveis de sub-ppm, é extremamente necessária, devido à sua elevada toxicidade. Um tema importante há muito tempo, tem sido a remoção de H_2S por absorção em vários óxidos metálicos ou em suas misturas. O leito contendo esses óxidos, quando em contato com correntes gasosas contendo H_2S , propicia a formação dos respectivos sulfetos com liberação de uma fase gasosa isenta de gás sulfídrico. Essa contribuição técnica teve por objetivo extrair tais metais, a partir dos sulfetos metálicos recém-formados, uma vez esgotada a capacidade absorptiva de H_2S pelo leito mineral, pela utilização de micro-organismos autotróficos com a consequente liberação desses metais em suas formas solúveis para posterior reciclagem dos mesmos na produção do

material adsorvente original. O que foi observado é que o processo bio-extrativo se mostrou bastante eficiente principalmente quando da utilização do consórcio constituído pelas espécies *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Palavras chave: gás sulfídrico, bio-extração, metais de base.

1. INTRODUÇÃO

Sulfeto de hidrogênio (H_2S), também conhecido como gás sulfídrico, é uma das mais comuns impurezas em muitos óleos combustíveis ou gás ou insumos importantes industrialmente, tais como gás natural, gás de carvão, gás de síntese, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, combustível de jatos. A remoção de H_2S a partir de correntes gasosas para níveis de sub-ppm é extremamente necessária, devido à sua toxicidade, de odor desagradável e bastante corrosivo, bem como uma importante fonte de chuva ácida quando oxidado a dióxido de enxofre (SO_2).

Um tema importante há muito tempo tem sido a remoção de H_2S por adsorção em vários óxidos metálicos ou em suas misturas. Os materiais à base de óxidos metálicos (Zn, Fe, Ca, Cu, Mn e V) têm sido amplamente estudados no desenvolvimento de absorvedores de gás sulfídrico em temperaturas elevadas ($>300\text{ }^\circ\text{C}$), (PINEDA *et al.*, 2000.; KARAYILAN *et al.*, 2005.). Por razões de ordem econômica, ou em alguns processos industriais especiais, tais como a purificação de gás natural, dessulfuração de correntes gasosas etc., há uma crescente necessidade de extrair H_2S a baixas temperaturas (de 25 a $100\text{ }^\circ\text{C}$) e de preferência em temperatura ambiente, (WANG *et al.*, 2008.).

Infelizmente, absorventes comerciais de enxofre não são, geralmente, capazes de alcançar uma elevada eficiência de sua remoção em baixas temperaturas. Por outro lado, em contraste com os estudos de desulfuração em elevadas temperaturas, poucos trabalhos têm sido realizados na remoção de H_2S pela utilização de óxidos metálicos, ou suas misturas, em baixas temperaturas. Baird *et al.*, em estudos realizados em 1992, 1995, 1999 e 2003, investigaram a utilização de ZnO dopado com óxidos de Fe, Co, Cu, misturas de óxidos de Co, Zn, e Al, os óxidos de Co e Zn e óxidos de Co e Fe no desenvolvimento de absorvedores de H_2S em baixas temperaturas. Entre os óxidos mistos dos metais estudados, eles relataram que os óxidos mistos de Co e Zn foram os melhores absorventes de H_2S em temperatura ambiente. Xue *et al.*, 2003, prepararam uma série de óxidos metálicos puros ou mistura desses óxidos com diferentes precursores, à base de hidróxidos e hidróxi-carbonatos, e verificaram que vários absorventes (CuO, e óxidos mistos de Zn/Mn, Zn/Ti/Zr, Zn/Co e Zn/Al) apresentaram elevadas atividades na absorção de H_2S em temperatura ambiente.

2. OBJETIVO

Essa contribuição técnica teve por objetivo extrair os metais cobre, zinco, manganês e ferro, a partir de seus sulfetos metálicos recém-formados, após o esgotamento da capacidade adsorvente de H_2S do leito constituído, originalmente, por óxidos desses metais, com a utilização de micro-organismos autotróficos com a consequente liberação desses metais em suas formas solúveis para posterior reciclagem dos mesmos na produção do material adsorvente original.

3. METODOLOGIA

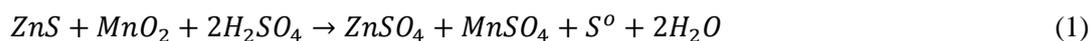
Inicialmente, o material adsorvente de H_2S , constituído por óxidos metálicos aglomerados, com adição de um agente aglomerante inorgânico, na forma de pequenos cilindros produzidos por extrusão, foi cominuído para a devida caracterização por difração e fluorescência de raios-x e, após digestão ácida apropriada, a determinação dos teores dos metais constituintes por espectrometria de absorção atômica. Em seguida, um leito constituído pelo material adsorvente original foi contatado com uma corrente gasosa de gás sulfídrico, produzido em um reator pela

reação de soluções de sulfeto de sódio (Na_2S) e ácido sulfúrico. Após geração dos sulfetos metálicos, o leito foi secado a 40°C , por uma noite em estufa e, em seguida, cominuído para se realizar a caracterização desse material, utilizando-se as mesmas técnicas quando da caracterização do material absorvente original, e realizar os testes de bio-extração *in vitro* dos metais de interesse a partir dos respectivos sulfetos.

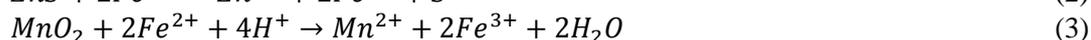
Os experimentos de bio-extração de metais foram conduzidos em frascos Erlenmeyer com capacidade para 500 mL, contendo 10 gramas de material absorvedor, 180 mL de solução MKM diluída [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0.08 g.L^{-1} ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.08 g.L^{-1} ; K_2HPO_4 : 0.008 g.L^{-1}], em pH 1,8 e 20 mL de inóculo (*A. ferrooxidans* ou *A. thiooxidans* ou a mistura 1:1 de ambas as espécies). Os ensaios foram realizados em triplicatas e, de modo a estabelecer uma comparação com uma lixiviação ácida convencional, foram feitos ensaios nos quais não foram inoculados micro-organismos. Os frascos foram submetidos à agitação orbital de 150 rpm e temperatura de 30°C por um período de 4 dias. O monitoramento do experimento consistiu em medidas de potencial redox, medição de pH com ajuste para 1,8, através da adição de solução de H_2SO_4 5M, sempre que necessário, e da determinação das concentrações dos metais em solução.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

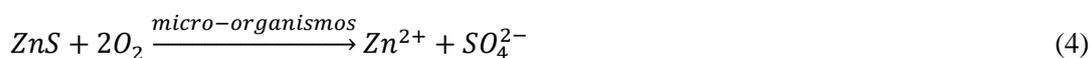
A reação global da dissolução química simultânea dos sulfetos formados na presença do dióxido de manganês pode ser expressa pela Reação 1, para o caso particular do sulfeto de zinco.



O sulfeto de zinco e dióxido de manganês são insolúveis em solução diluída de H_2SO_4 em pH=2, mas se dissolvem quando coexistem no sistema. Isto é devido a uma interação galvânica entre essas duas fases sólidas (RATH; PARAMGURU, 1994). Quando os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão presentes no sistema reacional, os processos de dissolução do ZnS e MnO_2 se intensificam. Isto se deve ao fato da oxidação do ZnS pelos íons férricos e a redução do MnO_2 pelos íons ferrosos, como mostrado nas Reações 2 e 3, respectivamente.



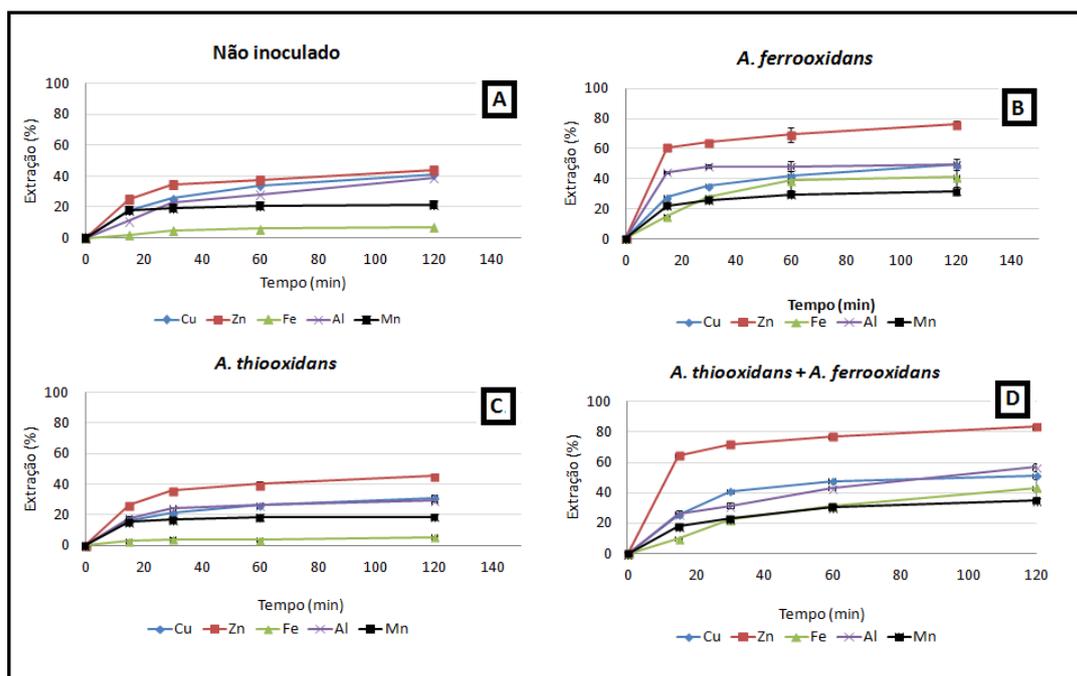
Entretanto, os micro-organismos quimioautotróficos supramencionados são capazes de crescer utilizando energia obtida a partir da oxidação de compostos inorgânicos reduzidos de enxofre, a exemplo dos sulfetos formados, bem como dos íons ferrosos. Os sulfetos produzidos se dissolvem com produção de íons sulfato, como mostrado para a bio-dissolução do ZnS e CuS:



A Figura, a seguir, mostra os resultados de extração a partir dos experimentos realizados com o material absorvente de H_2S carregado, parcialmente, com sulfetos metálicos resultado da reação dos óxidos com gás sulfídrico. No Gráfico (A) pode ser observado que no início do processo de dissolução do material absorvente supramencionado, sem a adição de micro-organismos, houve uma intensificação do processo de dissolução dos óxidos somado ao processo pouco intenso de oxidação dos sulfetos presentes por ação de uma baixa concentração de oxigênio dissolvido. Entretanto, nos testes com a adição dos micro-organismos *A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans* e a mistura desses dois, tivemos um aumento gradativo dos processos extrativos nessa mesma ordem de adição. No caso da adição de *A. thiooxidans* (gráfico C), esse micro-organismo não tem uma ação muito efetiva na oxidação de sulfeto e sim de enxofre elementar. Por outro lado, a adição do *A. ferrooxidans* (Gráfico B), esse é bastante efetivo na oxidação de íons ferrosos,

provenientes da oxidação do sulfeto de ferro formado, com geração de íons férricos responsáveis pela oxidação indireta dos demais sulfetos formados. Por último, com a ação conjunta desses dois micro-organismos (Gráfico D) ocorre uma marcante intensificação dos processos extrativos. Há que se ressaltar que em qualquer das versões dos testes realizados os processos extrativos terão continuidade.

Uma vez disponibilizados os metais em solução, esses foram precipitados como hidróxidos, em faixas distintas de pH. A partir desses hidróxidos, devidamente calcinados, os respectivos óxidos são produzidos e, com isso, a matéria prima para a produção do referido material absorvivo.



5. CONCLUSÕES

Os testes de biolixiviação do material absorvivo, com parte dos óxidos metálicos transformados nos respectivos sulfetos, acenam para a efetividade da solubilização desses sulfetos. Entretanto, no início do processo extrativo, ocorre a disponibilização dos metais de interesse por ação do ácido sulfúrico com os óxidos não transformados em sulfetos e pela biolixiviação dos sulfetos formados por ação dos micro-organismos utilizados. Cessada a biolixiviação dos sulfetos gerados, segue ocorrendo o processo extrativo desses metais, tão somente pela digestão ácida dos óxidos remanescentes. Finalmente, foi possível precipitar os respectivos hidróxidos desses metais, em faixas distintas de pH, ponto de partida para a obtenção dos óxidos a serem utilizados na produção do referido material absorvivo de H₂S.

6. AGRADECIMENTOS

A Autora agradece a toda equipe do SPMB pelo auxílio, em especial aos meus orientadores Luis Sobral e Débora Monteiro e aos colaboradores do Grupo de Bio-hidrometalurgia, ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KARAYILAN, D.; DOGU, T.; YASYERLI, S; DOGU, G. Mn-Cu and Mn-Cu-V mixed oxide regenerable sorbents for hot gas desulfurization, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 5221, 2005.
- PINEDA, M; PALACIOS, J.M.; ALONSO, L.; GARCIA, E.; MOLINER, R. Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor, **Fuel**, v. 79, p. 885-895, 2000.
- XUE, M.; CHITRAKAR, R.; SAKANE, K; OOI, K. Screening of adsorbents for removal of H₂S at room temperature, **Green Chem.**, v. 5, p. 529, 2003.
- RATH, P.C.; PARAMGURU, P.K. Galvanic interaction between manganese dioxide and sphalerite. **Metals and Materials Processes**, v. 6, p. 23–30, 1994.
- BAIRD, T.; CAMPBELL, K.C.; HOLLIMAN, P.J.; HOYLE, R.; STIRLING, D.; WILLIAMS, B.P. Novel Doped Zinc Oxide Sorbents, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 91, p. 3219, 1995.
- BAIRD, T.; CAMPBELL, K.C.; HOLLIMAN, P.J.; HOYLE, R.W.; HUXAM, M.; STIRLING, D.; WILLIAMS, B.P.; MORRIS, M. Cobalt-zinc oxide absorbents for low temperature gas desulfurization, **J. Mater. Chem.**, v. 9, p. 599, 1999.
- BAIRD, T.; CAMPBELL, K.C.; HOLLIMAN, P.J.; HOYLE, R.W.; NOBLE, G.; STIRLING, D.; WILLIAMS, B.P. Mixed cobalt-iron oxide absorbents for low-temperature gas desulfurization, **J. Mater. Chem.** v.13, p. 2341, 2003.
- BAIRD, T.; DENNY, P.J.; HOYLE, R.; MCMONAGLE, F.; STIRLING, D. Modified zinc oxide absorbents for low-temperature gas desulfurization J. Tweedy, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 88, p. 3375, 1992.
- WANG, X.H.; SUN, T.H.; YANG, J.; ZHAO, L.; JIA, J.P. Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. **Chem. Eng. J.**, v. 142, p. 48, 2008.