

BIODESSULFURIZAÇÃO DE CARVÃO MINERAL



Diogo de Oliveira Padrão

Aluno de Graduação em Química, 6º período, FTESM
Período PIBIC/CETEM: janeiro de 2011 a julho de 2011,
dpadrao@cetem.gov.br

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Eng. Químico, PhD
Lsobral@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Os carvões minerais provenientes das minas Brasileiras possuem elevados teores de enxofre. Conseqüentemente, no processo de combustão, para geração de energia elétrica, há a liberação de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) para a atmosfera. Esses compostos químicos são reconhecidos como altamente poluentes e como indutores da formação de chuvas ácidas (JUNIOR & LACAVA, 2003). Diante desse cenário faz-se necessário a intensificação na pesquisa e desenvolvimento de rotas processuais que visam a remoção de enxofre e de impurezas metálicas antes da combustão, visando reduzir a produção de SO_x e, conseqüentemente, a liberação de metais pesados para o meio ambiente. Atualmente, utilizam-se processos físicos e químicos de remoção de impurezas; contudo, uma alternativa tecnológica tem se mostrado bastante atraente que é a rota bio-hidrometalúrgica, através da qual é possível remover os enxofres orgânicos e inorgânicos, além das impurezas metálicas presentes no carvão.

2. OBJETIVO

Realizar um levantamento bibliográfico sobre biodessulfurização de carvão mineral.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Carvão Mineral

O carvão mineral é formado por misturas de estruturas orgânicas sólidas, através da acumulação e carbonização ao longo de milhares de anos. É composto, basicamente, por carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre e cinzas (ANEEL, 2011). O carvão mineral pode ser classificado de acordo com o seu teor de carbono que é o fator determinante para a capacidade calorífica, sendo diferenciado, em ordem crescente de teor de carbono, em turfa, saprolito, linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito. O estágio mínimo para uso industrial é o linhito devido ao limite mínimo permitido de emissão de gases (BORBA, 2001). O carvão mineral é mundialmente utilizado como combustível para geração de energia (AYTAR *et al.*, 2011) e na produção de artefatos cerâmicos. Possui aplicação na indústria siderúrgica, onde é utilizado um carvão nobre (coqueificável), de alto poder calorífico e com propriedades aglomerantes.

As reservas brasileiras são compostas pelo carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso. As maiores jazidas situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina e as menores localizam-se no Paraná e em São Paulo. As reservas Brasileiras ocupam o 10º lugar no *ranking* mundial, e totalizam 7 bilhões de toneladas, correspondendo a cerca de 1% das reservas totais. (ANEEL, 2011).

Em termos de contribuição na matriz energética mundial, o carvão é responsável por 29,6% do consumo global de energia e, apesar dos impactos negativos no meio ambiente, o carvão é considerado a maior fonte de energia para uso local e, em nível mundial, seu consumo vem aumentando a cada ano. As principais razões para isso são a abundância das reservas, sua distribuição geográfica, além dos baixos custos e estabilidade nos preços, quando comparado a outros combustíveis (BP, 2011).

3.2. Mecanismos de remoção biológica do enxofre contido no carvão mineral

3.2.1. Mecanismos de remoção do enxofre orgânico

O enxofre orgânico encontra-se ligado, covalentemente, à estrutura do carvão mineral e sua remoção através de métodos físicos e químicos é considerada difícil (KAWATRA & EISELE, 2001; PRAYUENYOUNG, 2002). Além da forma alifática, o enxofre orgânico pode estar presente no carvão mineral na forma aromática e/ou heterocíclica. O dibenzotiofeno (heterocíclico) é a forma mais difícil de ser removida e, por essa razão, se tornou o composto modelo para os estudos de biodessulfurização. Segundo Zahra (2006), diversas culturas microbianas, incluindo bactérias Gram-positivas e Gram-negativas e leveduras, têm sido isoladas, e os estudos se baseiam em suas habilidades em utilizar dibenzotiofeno (DBT) como única fonte de enxofre. A via metabólica mais conhecida para realização da degradação do DBT é a via do 4S (Figura 1), em referência aos quatro compostos intermediários formados (sulfóxido, sulfona, sulfonato e sulfato). Nessa via ocorre oxidações consecutivas do DBT que é metabolizado a 2-hidroxibifenil (2-HBP), via DBT-sulfóxido (DBTO), DBT sulfona (DBTO₂), e 2-hidroxibifenil-e-sulfinato (HBPS) (SOLEIMANI *et al.*, 2007).

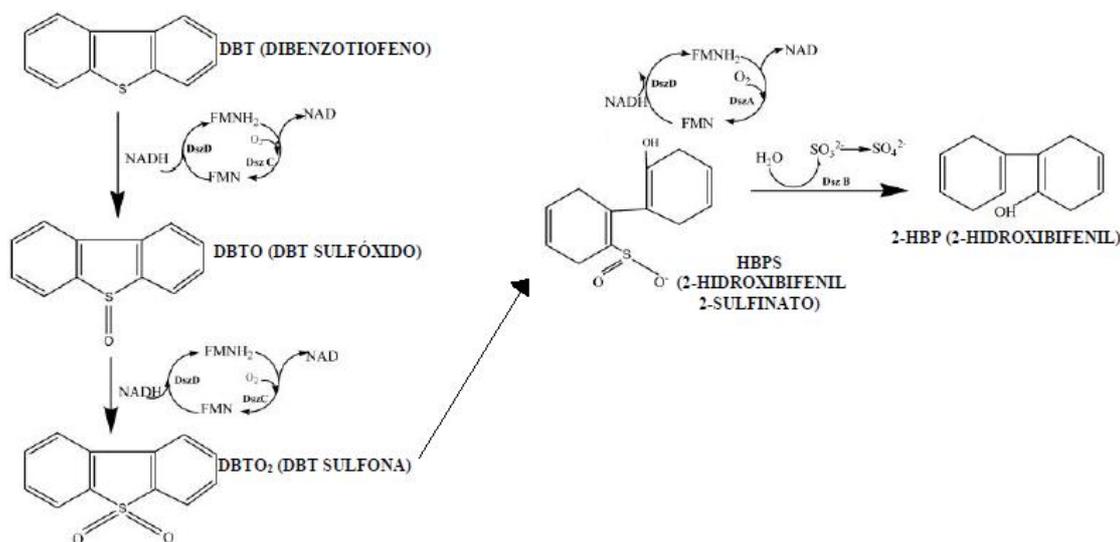


Figura 1. Via de dessulfurização 4S onde o enxofre é removido na forma de sulfato (GUPTA *et al.*, 2005).

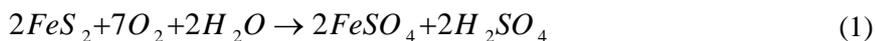
O enxofre é removido na forma de sulfato e não há diminuição do poder calorífico, pois o carbono é mantido intacto na molécula de 2-HBP (NAVARRO, 2010). Dentre os micro-organismos capazes de realizar a via 4S para metabolizar o DBT estão as bactérias, *Rhodococcus sp.*, *Mycobacterium sp.*, *Gordonia sp.* e *Pseudomonas sp.* (KIM *et al.*, 1999; PRAYUENYOUNG, 2002; TANAKA *et al.*, 2002).

3.2.2. Mecanismo de remoção do enxofre inorgânico

A remoção microbiológica do enxofre inorgânico contido em carvão mineral tem sido bastante estudada nas últimas décadas. Trata-se da biolixiviação, que ocorre através da atuação de micro-organismos mesófilos e termófilos que são acidófilos, autotróficos e possuem a capacidade de oxidar ferro e compostos reduzidos de enxofre (PRADHAN *et al.*, 2008).

De acordo com Watling (2006), o processo de biolixiviação consiste de uma série de reações químicas e bioquímicas que solubilizam metais a partir de mecanismos oxidativos que podem ocorrer, simultaneamente, em um sistema reacional. No mecanismo de contato direto (Equação 1) ocorre a interação da célula com a superfície do sulfeto mineral, seguindo-se um ataque enzimático aos componentes do mineral susceptíveis de serem oxidados, a exemplo do Fe^{2+}

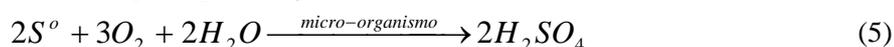
(Equação 2). Nesse mecanismo, o micro-organismo retira diretamente da superfície mineral, os elétrons que serão utilizados na produção de energia.



Em outro mecanismo, denominado mecanismo indireto (Equação 3), o mineral é oxidado, pelo íon férrico em solução. Isso ocorre, pois o Fe^{3+} , gerado a partir da Equação 2, é um eficiente agente oxidante, que promove a dissolução da pirita (FeS_2), retornando ao estado ferroso. A função do micro-organismo, nesse caso, é oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} , regenerando, dessa forma, esse agente oxidante.



Ao ocorrer a formação de enxofre elementar (Equação 4), é importante a atuação dos micro-organismos oxidantes de enxofre (Equação 5), de modo a impedir a deposição do enxofre elementar (S^0) sobre o mineral, formando uma barreira para a difusão do agente oxidante até a superfície do mineral, fato que pode dificultar, ou até mesmo impedir, a reação de oxidação.



A adesão dos micro-organismos à superfície do mineral também pode ser mediada por substâncias poliméricas extracelulares (EPS - *Extracellular Polymeric Substances*) produzidas por alguns micro-organismos presentes no sistema (HUGUES *et al.*, 2008). Rodrigués *et al.* (2003) mostraram que a excreção de material exopolimérico é importante para a adesão microbiana e a subsequente dissolução do mineral, pois o ferro, que se complexa ao material polimérico, confere carga positiva à célula. Dessa forma, é estabelecida uma atração eletrostática entre a célula microbiana e a superfície negativamente carregada de alguns minerais (SAND e GEHRKE, 2006). A interação micro-organismo/mineral, mediada por EPS, é denominada como mecanismo de contato indireto.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora as fontes renováveis venham a ocupar uma parcela cada vez maior na matriz energética mundial, o carvão mineral continuará a ser, por muitas décadas, um insumo importante para a geração de energia elétrica. Por essa razão, os avanços em P&D são necessários para que os teores de enxofre alcancem níveis cada vez mais reduzidos.

O estudo que será realizado nas instalações do CETEM levará em consideração a remoção de ambas as formas de enxofre. Para tanto serão realizados experimentos, em escala de bancada e em escala semi-piloto, nos quais será utilizada amostra de carvão mineral que contém 2,5% de enxofre e que será submetida aos distintos ataques microbiológicos com o objetivo de reduzir o teor de enxofre total para valores inferiores a 1%.

5. AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq pela bolsa, ao CETEM pela oportunidade, à Débora Monteiro e ao meu orientador Luis Sobral pelo apoio e incentivo durante a iniciação à pesquisa científica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil). Atlas de energia elétrica do Brasil, Brasília, 2011;
- AYTAR, P., GEDIKLI S., SAM M., ÜNAL A., ÇABUK A., KOLANKAYA N., YÜRÜM A. Desulphurization of some low-rank Turkish lignites with crude laccase produced from *Trametes versicolor* ATCC 200801, **Fuel Processing Technology**, v. 92, p 71-76, 2011;
- BORBA, R.F. Carvão Mineral. In: **Balanco Mineral Brasileiro**, DNPM, Brasília, 2001;
- BP **Statistical Review Of World Energy 2011** - Disponível em <<http://www.bpamoco.com/worldenergy/coal>> Acesso em 20 jun 2011;
- Fontes não-renováveis - Carvão Mineral. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf> Acesso em: 18 abr. 2011;
- HUGUES P., JOULIAN C., SPOLAORE P., MICHEL C., GARRIDO F., MORIN D., Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: Population dynamics and exopolysaccharide production vs. bioleaching performance, **Hydrometallurgy**, v. 94, p. 34–41, 2008;
- JUNIOR J. A. C. & LACAVA P. T.; **Emissões em Processos de Combustão**, São Paulo, Editora UNESP, 2003;
- KIM, S.B., BROWN, R., OLDFIELD, C., GILBERT, S.C., AND GOODFELLOW, M. *Gordonia desulfuricans* sp. nov., a benzothiophene-desulphurizing actinomycete. **International J. of Systematic Bacteriology**, v. 49: 1845-1851, 1999;
- GUPTA N., ROYCHOUDHURY P. K., DEB J. K. Biotechnology of desulfurization os diesel: prospects and challenges. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, p. 356-366, 2005;
- SOLEIMANI M., BASSI A., MARGARITIS A., BIODESULFURIZATION OF REFRACTORY ORGANIC SULFUR COMPOUNDS IN FOSSIL FUELS, **Biotechnology Advances**, v. 25, 570–596, 2007;
- NAVARRO, D. B. S., **Bioprospecção de estirpes bacterianas com capacidade de dessulfurização em amostra de solo e sedimentos do Continente Antártico**. 2010. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais;
- KAWATRA SK, EISELE TC. Coal desulfurization, high-efficiency preparation methods. New York: Taylor & Francis, 2001;
- RODRIGUEZ Y., BALLESTER A. , BLAZQUEZ M.L., GONZALEZ F., MUNOZ, J.A.. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature, **Hydrometallurgy**, 71, 47 – 56, 2003;
- Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria SAND W., & GEHRKE T. **Research in Microbiology** v.157, p. 49–56, 2006;
- TANAKA Y, MATSUI T, KONISHI J, MARUHASHI K, KURANE R., BIODESULFURIZATION OF BENZOTHIOPHENE AND DIBENZOTHIOPHENE BY A NEWLY ISOLATED *Rhodococcus* STRAIN. **Applied Microbiology and Biotechnology**; v. 59, p. 325–8, 2002;
- WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, p 81–108, 2006;
- ZAHRA E., GITI E. & SHARARE P. Removal of dibenzothiophene, biphenyl and phenol from waste by *Trichosporon sp.* **Scientific Research and Essay**, v.1, p. 072-076, 2006;