

Biodessulfurização de Carvão Mineral

Mariana Silva de Paula

Bolsista de Iniciação Científica, Biologia, UNIGRANRIO

Orientadores:

Luis Gonzaga Santos Sobral

Engenheiro Químico, PhD

Débora Monteiro de Oliveira

Bióloga

Resumo

O presente trabalho visou avaliar a utilização de microrganismos acidofílicos mesofílicos na biodessulfurização de uma amostra de carvão mineral proveniente de uma indústria carbonífera localizada na região sul do Brasil. As condições empregadas foram: variação do inóculo microbiano (cultura pura de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e cultura mista composta por *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*) e variação da fração granulométrica do carvão mineral (< 150# e < 100#). O experimento foi conduzido por um período de 7 dias, sendo obtido, ao final, um percentual máximo de remoção de enxofre total de 73,3%, no ensaio onde foi utilizada amostra com granulometria inferior a 150# e a cultura mista como inóculo microbiano.

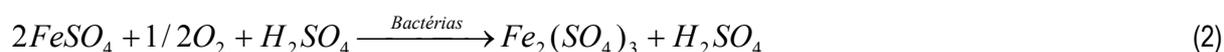
1. Introdução

O carvão é química e fisicamente um mineral heterogêneo. Consiste, principalmente, de carbono com pequenas quantidades, em massa, de enxofre, nitrogênio e hidrogênio. Carvões provenientes das minas brasileiras possuem elevados teores de enxofre. Conseqüentemente, no processo de queima do carvão há a liberação de óxidos de enxofre (SO_x) para a atmosfera, sendo 90% na forma de dióxido de enxofre (SO₂) e 10 % na forma de trióxido de enxofre (SO₃). Esses compostos químicos são reconhecidos como altamente poluentes e como indutores da formação da chuva ácida (Junior e Lacava, 2003).

Como estratégia para a remoção do enxofre inorgânico, a utilização de processos que empregam a atividade de microrganismos se mostra bastante promissora (Alves, 1999), ampliando o campo da biotecnologia. A biodessulfurização utiliza-se da ação oxidativa de bactérias naturalmente presentes nos ambientes minerados, as quais obtêm energia para o seu crescimento a partir da dissolução e oxidação de sulfetos metálicos insolúveis, transformando-os em sulfato solúvel, tornando possível, dessa forma, remover o enxofre presente no carvão (Garcia Jr, 1996). A biodessulfurização ocorre a partir da lixiviação biológica (biolixiviação) da pirita (FeS₂) presente no carvão mineral.

Os principais microrganismos envolvidos neste processo são as bactérias *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, que são bactérias quimiolitotróficas e autotróficas, utilizando CO₂ como fonte única de carbono. São Gram-negativas, possuem forma de bastão, se locomovem mediante uso de flagelos e medem de 0,3 a 0,5 µm de diâmetro e 1,0 a 1,7 µm de comprimento (Esteban & Domic, 2001). O que diferencia estas espécies mencionadas é a faixa de pH, temperatura e a obtenção de energia. Para *A. ferrooxidans* o pH ótimo é de 1,0 a 2,0, a temperatura para seu crescimento é de cerca de 30°C e a fonte de energia se dá a partir da oxidação do íon ferroso e de compostos sulfurados. Já a bactéria *A. thiooxidans* possui grande tolerância a elevadas concentrações de ácido sulfúrico, sendo capaz de crescer em meios ácidos com valores na faixa de 0,5 a 6,0. O crescimento dessas bactérias ocorre numa faixa de temperatura de 28 a 35°C e a principal fonte de energia é o enxofre elementar (SÉRVULO, 1991).

As reações abaixo apresentam o processo oxidativo do *A. ferrooxidans*:



O sulfato férrico produzido, por ação das bactérias, pela Equação 2, tem uma ação fortemente oxidativa sobre a pirita e sulfetos metálicos em geral. Assim, a pirita é, também, oxidada quimicamente pelo próprio sulfato férrico, segundo a equação abaixo:



O enxofre elementar (S⁰) e o íon ferroso (Fe²⁺), produzidos quimicamente pela Equação 3, são novamente oxidados pelo *A. ferrooxidans* a ácido sulfúrico (H₂SO₄) e sulfato férrico conforme as Equações 1 e 2, respectivamente. A espécie *A. thiooxidans* utiliza como fonte energética o S⁰ gerado durante a oxidação da pirita, com produção de H₂SO₄.

2. Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a viabilidade técnica da utilização das bactérias *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* na dessulfurização de uma amostra de carvão mineral proveniente de uma indústria carbonífera localizada na região sul do Brasil.

3. Materiais e Métodos

3.1. Carvão Mineral

O carvão mineral, utilizado neste estudo, contém cerca 9,0% de enxofre total. A análise granulométrica foi realizada por peneiramento à úmido, com a utilização de peneiras padronizadas da série Tyler. Foram utilizados neste estudo, amostras de carvão com diferentes granulometrias: abaixo de 100 # e abaixo de 150 #.

3.2. Cultivo das Linhagens

Os microrganismos *A. ferrooxidans*-S e *A. thiooxidans*-FG01 (Garcia, 1991) utilizados foram cultivados em temperatura de 30°C, em mesa agitadora com rotação de 150 rpm, utilizando o meio de cultura 9K modificado (MALIK, 2001) com a seguinte composição (em g/L): (NH₄)₂SO₄, 1,0; MgSO₄.7H₂O, 0,5; K₂HPO₄, 0,5; Como fonte energética foram utilizados FeSO₄.7H₂O (33,3 g/L) e S⁰ (10 g/L) para *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, respectivamente. O crescimento de *A. ferrooxidans* ocorreu após 2 dias sendo indicado pela oxidação total do Fe²⁺, caracterizado pela mudança de coloração do cultivo, que variou de branco leitoso para vermelho-tijolo. O crescimento de *A. thiooxidans* ocorreu após 5 dias sendo indicado pelo valor de pH inferior a 1,0, alcançado pela oxidação do S⁰, com conseqüente geração de H₂SO₄ no meio de cultivo (o pH no momento inicial encontrava-se em 2,8 no cultivo de *A. thiooxidans* e 1,8 no cultivo de *A. ferrooxidans*). A determinação do número de células foi realizada em microscópio óptico, com auxílio da Câmara de Thoma. Em ambos os cultivos a população microbiana era composta por cerca de 10⁸ células/mL.

3.3. Condições Experimentais

Os experimentos foram conduzidos em duplicata por um período de 7 dias, em erlenmeyers, a uma temperatura de 30°C. A aeração foi promovida por agitação contínua em incubadora com rotação de 150 rpm. O inóculo microbiano foi adicionado numa relação de 10% v/v e o meio de cultura 9K foi adicionado, porém, sem a adição de fonte energética comercial (ferro e enxofre). Em alguns erlenmeyers não foi adicionado inóculo microbiano, sendo, portanto, considerados “ensaios controle”. As demais condições experimentais estão descritas na Tabela 1. Foram feitas medições diárias do pH, potencial redox (Eh), determinação das concentrações de íons ferrosos (Fe²⁺), ferro total, íons férricos (Fe³⁺), bem como determinação do teor de enxofre (S) total. O pH e Potencial Redox dos ensaios foram medidos no aparelho Analion pH metro AN2000 microprocessado com a utilização de eletrodo combinado de vidro e eletrodo de Pt (contra Ag⁰/AgCl), respectivamente. Os eletrodos foram previamente esterilizados (30 minutos de imersão em solução de formaldeído 5% v/v), e para evitar contaminação das amostras, as medições eram iniciadas pelos ensaios controles, isto é, pelos ensaios onde não foram adicionados inóculo microbiano e cujas amostras de carvão foram previamente esterilizadas em solução de formaldeído 5% v/v.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas no teste.

Ensaio	Granulometria (#)	Inóculo microbiano (espécie)	Densidade de polpa (p/v)
1	< 150	<i>A. ferrooxidans</i>	10%
2	< 100	<i>A. ferrooxidans</i>	10%
3	< 150	<i>A. ferrooxidans</i> e <i>A. thiooxidans</i>	10%
4	< 100	<i>A. ferrooxidans</i> e <i>A. thiooxidans</i>	10%
5	< 150	-	10%
6	< 100	-	10%

3.4. Análise Química

Foram retiradas, diariamente, alíquotas dos ensaios e filtradas em membrana milipore com 0,22µm de diâmetro de poro. A fase sólida era encaminhada para análise dos teores de carbono e enxofre pelo LECO (COAM/CETEM) e a fase líquida para a determinação dos teores de ferro, sendo esta realizada imediatamente após a coleta através da seguinte técnica:

- Determinação de Fe²⁺: Em um balão volumétrico de 50 mL foram adicionados: 5 mL da amostra diluída 100 vezes, 2,5 mL de solução de ortofenantrolina e 2 mL de solução de acetato de sódio para ajuste de pH na faixa de 2,0 a 5,0, quando necessário. Nesta faixa de pH, o complexo avermelhado de Fe²⁺/ortofenantrolina se forma dentro de 20 minutos ao abrigo da luz. Após este tempo, o balão volumétrico foi avolumado com água deionizada e a leitura da absorbância foi realizada a 510 nm em espectrofotômetro (B582 Micronal).

- Determinação de ferro total: Foi realizado um procedimento semelhante ao supramencionado, porém, além da solução de ortofenantrolina, foi adicionado 0,5 mL de solução de hidroxilamina.

- Determinação de Fe³⁺: A concentração de Fe³⁺ foi encontrada a partir da diferença entre Ferro total e Fe²⁺.

4. Resultados e Discussão

A biodessulfurização é uma mescla de processo biológico e químico. De acordo com a equação de Nernst (Equação 4), percebe-se que as mudanças nos valores de potencial redox são indicativos do funcionamento do sistema. Ela mostra que o potencial redox é uma condição de equilíbrio, pois, a partir do momento que ocorre alguma alteração nas concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺, o valor do potencial também é alterado, indicando o quão intenso pode estar ocorrendo o processo oxidativo. O Diagrama de Equilíbrio Termodinâmico, do sistema Fe-H₂O da Figura 1, indica a estreita área de estabilização do íon férrico, importante agente oxidante no processo de biodessulfurização, mantendo uma relação direta com a faixa ácida de pH e elevados valores de potencial redox. Segundo Prayuenyong (2002), o carvão mineral possui, em sua estrutura, microporos com dimensões inferiores às dos microrganismos utilizados no processo. Sendo assim, nessas regiões, a oxidação do sulfeto não ocorre por contato direto dos microrganismos na superfície do mineral, mas sim pela atuação indireta dos íons Fe³⁺ presentes no sistema reacional.

$$E = E^{\circ}_{oxi,red} - \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right] \quad (4)$$

Onde: R (constante dos gases) = 8,31441joule.K⁻¹.mol⁻¹ ; T (temperatura) em graus Kelvin; F (constante de Faraday) = 96493,5 Coulombs e n = número de elétrons

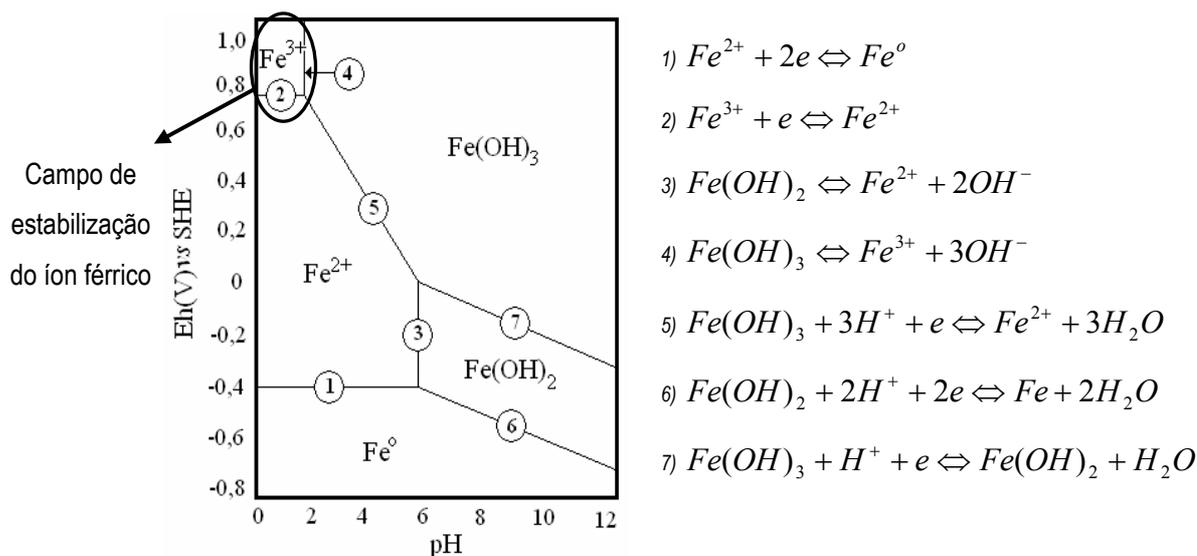


Figura 1. Diagrama de Equilíbrio Termodinâmico, do sistema Fe-H₂O, com destaque para a região de estabilização dos íons Fe³⁺ gerados no sistema reacional e as respectivas equações que determinam os limites de estabilidade das espécies de ferro.

Na figura 2 são apresentados os resultados obtidos a partir do monitoramento dos ensaios. Nota-se que logo no início do processo ocorre um aumento no potencial redox, assim como redução nos valores de pH, de forma mais acentuada nos ensaios nos quais foram utilizadas amostras com um menor tamanho de partícula (<150#). Ocorre também um gradativo aumento na concentração de ferro em todos os ensaios, indicando a oxidação da pirita. Nos ensaios nos quais foram adicionadas as bactérias enxofre-oxidantes (*A. thiooxidans*) ocorreu uma queda ainda mais acentuada nos valores de pH, devido a geração de H₂SO₄ a partir da oxidação do S⁰ gerado de acordo com a Equação 3, mencionada anteriormente.

A partir do 5º dia, ocorreu um aumento gradativo dos valores de pH em todos os ensaios, pois, embora já não houvesse, nesse momento, pirita em quantidade suficiente para manter o pH do sistema em valores baixos, o H₂SO₄ gerado anteriormente continuou a reagir com outras espécies consumidoras de ácido presentes na ganga do carvão mineral.

Os resultados obtidos indicam que o carvão mineral, foco do estudo, sofreu uma redução no teor de enxofre total de 73%, quando utilizada a amostra com granulometria inferior a 150 # e a cultura mista como inóculo microbiano.

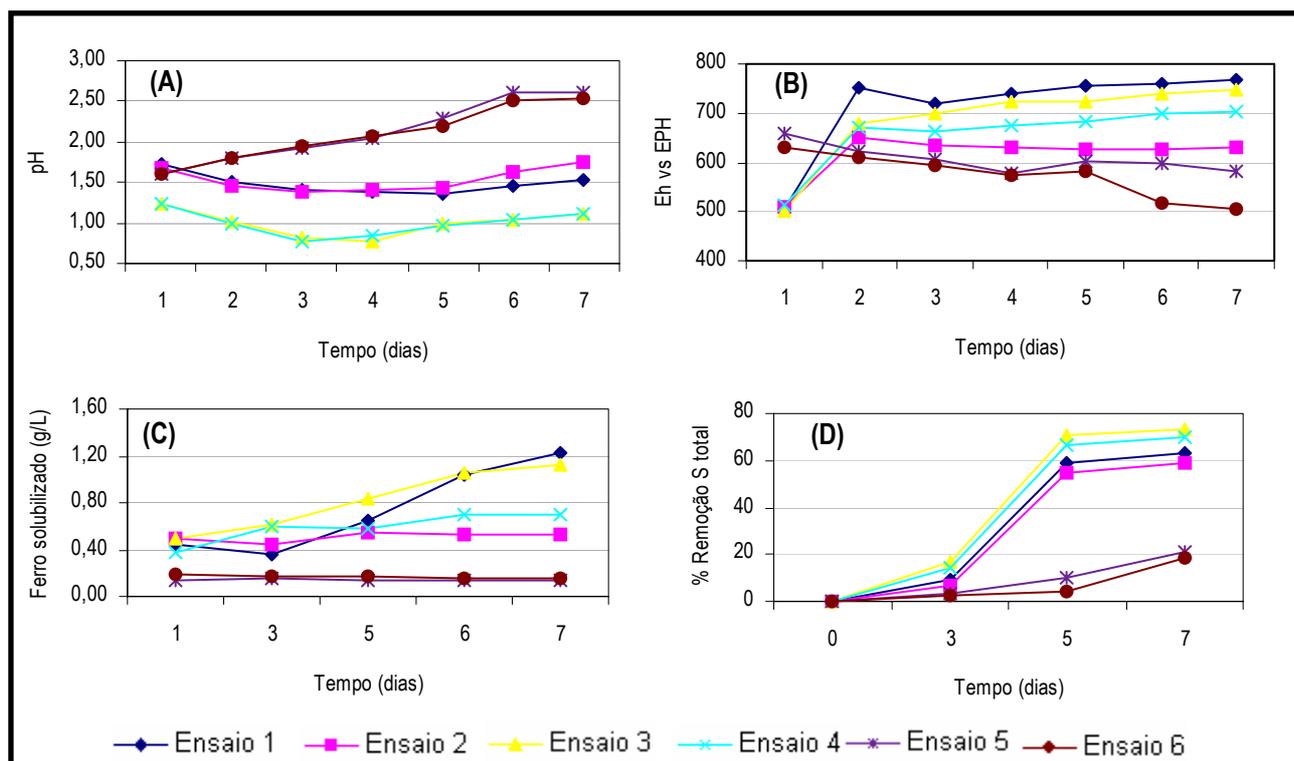


Figura 2. (A) Monitoramento do pH; (B) Monitoramento do potencial redox; (C) Concentração de ferro solubilizado e (D) Percentual de remoção de enxofre total.

O carvão com granulometria menor, propiciou aos microrganismos atuantes no processo uma maior área de superfície de contato. Além disso, as duas espécies que compõem a cultura mista, atuaram de forma simbiótica no sistema reacional, pois, enquanto o *A. ferrooxidans* oxida preferencialmente os íons ferrosos, os microrganismos da espécie *A. thiooxidans* utilizam como fonte energética o S^0 gerado durante a oxidação da pirita. Dessa forma, ocorre a formação de uma maior quantidade de H_2SO_4 , mantendo baixo o pH do sistema e evitando a formação de uma barreira (pelo excesso de S^0) que pode dificultar o acesso dos microrganismos à superfície do mineral.

5. Conclusão

Os resultados obtidos indicam que o processo de biodessulfurização do carvão mineral em estudo, mostrou-se mais eficiente quando utilizado um material com fração granulométrica inferior a 150# e o emprego da cultura mista (*A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*), sendo alcançado um percentual máximo de 73% de remoção do enxofre total. Desta forma, conclui-se que a biodessulfurização de carvão mineral apresenta-se como uma técnica promissora no que tange ao tratamento prévio do carvão utilizado como combustível nas usinas termelétricas, caso este contenha elevados teores de enxofre pirítico.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Luis Gonzaga Santos Sobral pelo apoio e incentivo, a Débora Monteiro de Oliveira por estar sempre presente e pela sua dedicação, ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq – pela bolsa concedida e a todos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ALVES L.; MESQUITA E. & GÍRIO F.; Dessulfurização Bacteriana de Combustíveis Fósseis. **Boletim de Biotecnologia** v. 62 Abril de 1999.

ESTEBAM, M; DOMIC, M Em: Hidrometalurgia – Fundamentos, Processos y Aplicaciones. Cap. 11, Miguel & Mihovilovic. Santiago, 2001.

GARCIA Jr., O.; Isolation and purification of Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans from some coal and uranium mines of Brazil. **Revista de Microbiologia** v.22, p. 1 – 6, 1991.

GARCIA Jr.,O. Solubilização de Metais por Bactérias. In: **II Workshop sobre Biodegradação**, Campinas, SP, Brasil 18 - 20 de junho de 2001.

JUNIOR J. A. C. & LACAVALA P. T.; **Emissões em Processos de Combustão**, São Paulo, Editora UNESP, 2003. Disponível em <www.dominiopublico.gov.br> Acesso em: 25 abr. 2007.

MALIK, A.; DASTIDAR, M. G.; ROYCHOUDHURY, P. K.; Bioticsulfurization of coal: effect of pulse feeding and leachate recycle. **Enzyme and Microbial Technology** v. 28, p. 40 – 56, 2001.

PRAYUENYONG, P. Coal biodesulfurization processes. **Songklanakarin J. Sci. Technol.** v. 24 n° Jul.-Sep. 2002.

RESOLUÇÃO CONAMA N. 008, de 06 de dezembro de 1990 Publicada no **D.O.U.**, de 28/12/90, Seção I, Pág. 25.539.

SÉRVULO, E., F., C.; **Ação das Bactérias Oxidantes e Redutoras de Enxofre sobre o Xisto**. 1991, 148p Tese (Doutorado) - Instituto de Microbiologia/UFRJ, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro (Brasil).