

AVALIAÇÃO DA BIODESSULFURIZAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE SANTA CATARINA POR INTEMPERISMO NATURAL, LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA ÁCIDA DE MINA E INOCULAÇÃO BACTERIANA

Fernando S. P. Sant'Anna

Professor Doutor do Dpto de Eng^a Sanitária e Ambiental/UFSC.

Henry Xavier Corseuil

Professor Doutor do Depto de Eng^a Sanitária e Ambiental/UFSC.

Albertino Frello

Mestre em Engenharia Ambiental/UFSC.



Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Catarina - Pós- Graduação em Eng^a Ambiental - Campus Universitário - Trindade - Florianópolis - SC - CEP: 88070-910 - Brasil - Tel: (048) 231-9597 - Fax: (048) 331-9823 - e-mail: santanna@ens.ufsc.br

RESUMO

O carvão mineral é uma das principais reservas energéticas não renováveis do País, porém seu uso vem sendo questionado por gerar chuvas ácidas. Entre as várias tecnologias disponíveis para diminuir as emissões de óxidos poluentes no ar, as de menores custos efetivos são as que procuram diminuir os teores de enxofre do carvão antes da combustão. Nesta categoria enquadra-se a dessulfurização microbiológica do carvão mineral, onde são utilizadas bactérias quimiolitotróficas acidófilas capazes de catalizar a solubilização do enxofre presente em sulfeto mineral. Entretanto, uma das limitações do processo, dependendo das condições em que é aplicado, é sua relativa lentidão. O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação da biolixiviação para redução dos teores de enxofre do carvão mineral em planta piloto, constituída de três módulos individuais de lixiviação, os quais possibilitaram o tratamento de carvões comerciais por meio de lixiviação por intemperismo natural, lixiviação com drenagem ácida de mina e lixiviação com drenagem ácida de mina inoculada com bactérias capazes de solubilizar a pirita presente no carvão. Em laboratório foram desenvolvidas culturas de bactérias *Thiobacillus ferroxidans*, obtendo-se soluções de até $5,0 \times 10^{10}$ bactérias/mL, concentradas por ultrafiltração à $1,6 \times 10^{12}$ bactérias/mL, para posterior aplicação na planta piloto. Obteve-se diminuições de 26 % do enxofre total no módulo com lixiviação por intemperismo natural, de 29 % no módulo com lixiviação por drenagem ácida e de 41 % no módulo com drenagem ácida e inoculação de bactérias. Os experimentos permitiram observar um aumento da eficiência de remoção de enxofre com a redução da granulometria do carvão. Análises comparativas por meio de dois métodos estatísticos distintos revelaram que as diferenças entre as três formas de tratamento aplicadas não foram significativas.

PALAVRAS-CHAVE: Biodessulfurização, Carvão Mineral, Drenagem Ácida de Mina.

INTRODUÇÃO

A indústria de carvão mineral no País começou há cerca de 140 anos e não acompanhou o ritmo de expansão da economia, principalmente porque os carvões brasileiros têm baixo poder calorífico, muita cinza e alto teor de enxofre, o que exige processos de beneficiamento que oneram seus custos e os tornam pouco competitivos vis-à-vis outros energéticos. Estas limitações poderão perder importância na medida da existência e desenvolvimento de novas tecnologias mais apropriadas a sua queima direta, dispensando as etapas de beneficiamento utilizadas no passado quando a geração térmica estava associada à produção de carvão metalúrgico.

O futuro da termelétricidade a carvão mineral no Brasil deverá ganhar novo impulso com a privatização do Setor Elétrico e ampliação do espaço de geração térmica, mas sua competitividade estará intimamente ligada ao emprego de novas tecnologias de queima com carvão “run of mine” junto às jazidas. Apesar da comprovação da viabilidade de várias dessas tecnologias, inclusive na queima de carvões de qualidade inferior, nenhuma delas foi ainda aplicada aos carvões de que o Brasil dispõe.

Neste sentido, alguns estudos vem sendo desenvolvidos para utilização de processos que empregam a atividade de microrganismos, ampliando o campo da biotecnologia. A lixiviação bacteriana ou lixiviação microbiológica, utiliza-se da ação oxidativa de bactérias quimiolitotróficas 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. É possível, desta forma, remover o enxofre presente no carvão (Garcia Jr, 1996). Hoje o processo de lixiviação bacteriana é uma realidade em países como Canadá, Estados Unidos, Austrália, Peru, Chile, Japão e outros, que utilizam industrialmente esse processo como uma alternativa em seus setores de metalurgia extrativa (Fridman, 1983).

No Brasil trabalhos para aprimorar a aplicação da lixiviação microbiológica para melhorar a qualidade do carvão nacional para a queima em termelétricas têm sido realizados esporadicamente (Cybis, 1986; Marques & De Luca, 1991; De Luca, 1992; Mater & Corseuil, 1995; Zancan Filho et al., 1997). A relativa lentidão do processo de biolixiviação é a principal desvantagem desta técnica em relação a outros processos de separação do enxofre contido no carvão mineral. Portanto, para ser economicamente viável, a dessulfurização microbiana do carvão deve ser feita em altas taxas.

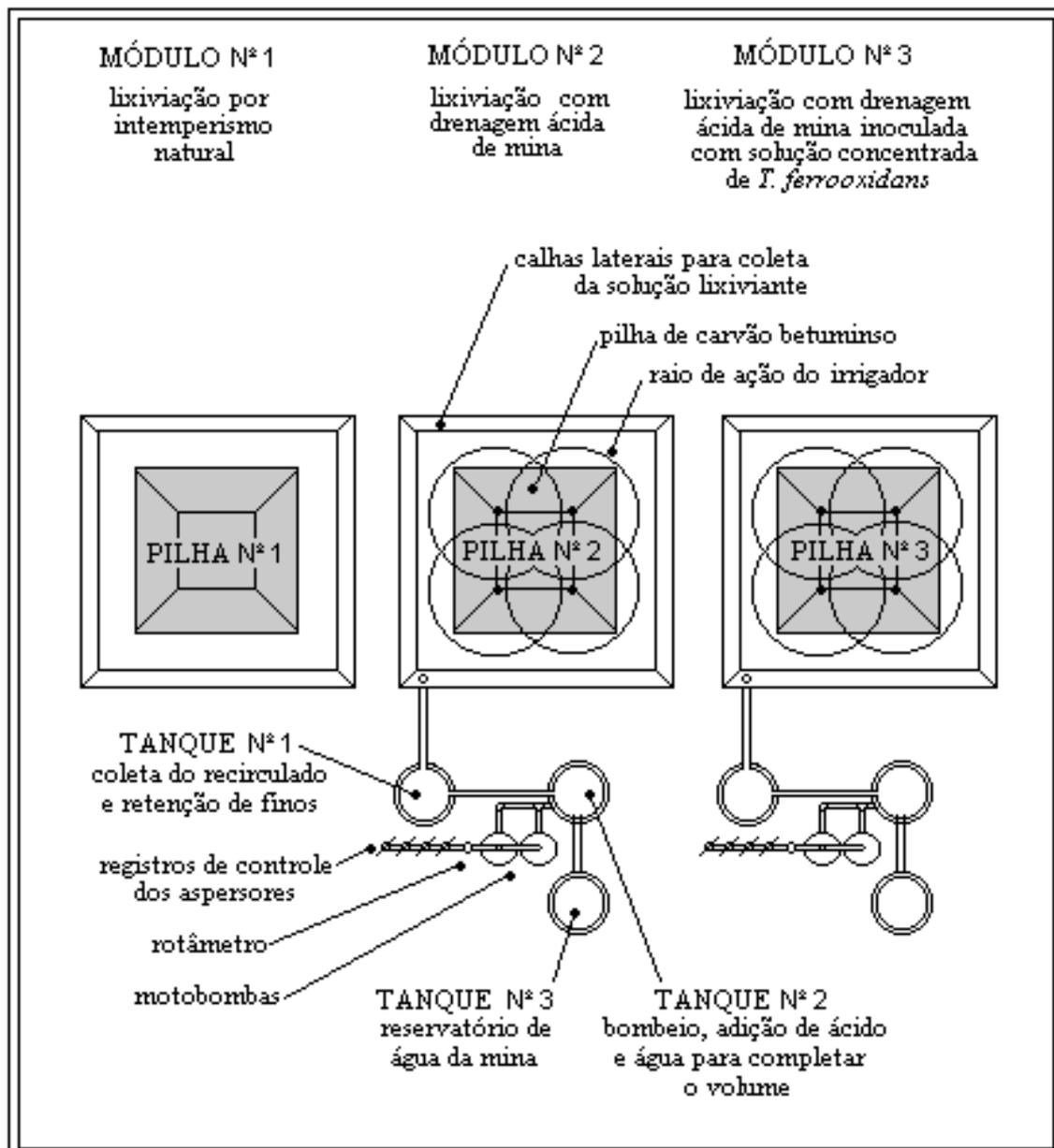
Neste trabalho é avaliado a dessulfurização microbiológica empregada como técnica para reduzir os teores de enxofre em carvões minerais de uso comercial através de três formas de tratamento realizadas em escala piloto. As formas de lixiviação empregadas foram a biolixiviação dos carvões por intemperismo natural, biolixiviação por aspersão com drenagem ácida de mina e biolixiviação por drenagem ácida de mina inoculada com soluções concentradas de microrganismos capazes de acelerar o processo de solubilização do enxofre presente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos em escala piloto para determinar a viabilidade dos processos em escala industrial foram desenvolvidos numa área próxima ao lavador de beneficiamento de carvão, no pátio da Mina São Geraldo, pertencente ao Grupo Empresarial C.C.U., no município de Siderópolis/SC.

Os testes de lixiviação foram realizados em três módulos como mostra o esquema exposto na Figura 1. Os módulos de lixiviação foram projetados e construídos de forma a permitir a biolixiviação de materiais sulfetados dispostos em pilhas constituídas cada qual de 30 toneladas de carvão, montadas em forma semelhante a pirâmide truncada com 6 X 6 metros de arestas na base e 1,20 metros de altura, com inclinação nas arestas laterais de 45 graus. A estação piloto compreendia ainda sistemas de bombeio, aspersão e recirculação da lixívia e de tanques para armazenamento da solução lixivante, ocupando uma área total de 640 m².

Figura 1: Esquema da planta de lixiviação microbiológica de carvão mineral.



Na construção das pilhas foi utilizado um lote com 90 toneladas do carvão energético 4500. Na Tabela 1 pode-se verificar as características do carvão antes do início do experimento, sendo este lote, uma amostra dos carvões fornecidos rotineiramente ao Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, Tubarão, SC, apresentando os parâmetros granulométricos exigidos pela ELETROSUL.

Tabela 1: Características Médias dos Carvões de Ensaio. (Dados referentes a análise do dia 03/04/1997, do carvão utilizado para construção das pilhas na planta de lixiviação microbiana). Fonte: Centro Industrial Rio Deserto - CIRDE.

CARACTERÍSTICAS	VALOR MÉDIO (%)
Carbono Fixo	33,17
Matéria Volátil	22,7
Cinza	44,06
Enxofre Total	2,17
Enxofre Pirítico	1,34
Enxofre Sulfático	0,10
Enxofre Orgânico	0,72
Umidade Higroscópica	0,68
Poder Calorífico Superior	4469 Kcal/Kg

Durante o período de funcionamento da planta piloto de lixiviação microbiológica, os parâmetros operacionais dos processos foram monitorados por meio de análises tanto da fase líquida (lixívia recirculante) como da fase sólida (carvão componente das pilhas) do sistema. A solução lixivante foi controlada por análise diárias de pH, potencial redox, temperatura e vazão, análises semanais de acidez, ferro total, sulfatos, fosfato total, nitrato e cloreto, e análises quinzenais para quantificação de *Thiobacillus ferrooxidans* pelo método NMP. No carvão testado, foram analisados a cada 15 dias os teores de enxofre total, pirítico, sulfático e orgânico.

As análises microbiológicas foram efetuadas no LIMA/UFSC de acordo com a norma técnica CETESB L5.217 (1991) para determinação do número mais provável pela técnica de tubos múltiplos. As demais análises foram realizadas no Centro Industrial Rio Deserto (CIRDE-CCU). Para quantificação dos teores de enxofre pirítico, sulfático, orgânico, total e cinzas do carvão, foram utilizadas as técnicas ABNT 8297 e ASTM 2492. Os resultados obtidos nestas análises, segundo o controle de qualidade do CIRDE-CCU, podem estar sujeitos a uma margem de variação de $\pm 0,10$ no teor de enxofre apresentado. Os demais parâmetros da lixívia foram analisados de acordo com as técnicas do “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”. As amostras da lixívia recirculada no sistema para quantificação bacteriana e demais parâmetros de controle do processo foram coletadas em quatro pontos com três alturas diferenciadas dentro dos tanques N^o 1 e 2 e misturadas de forma a obter-se uma representação média do conteúdo presente no sistema. As amostras para análises do carvão em processo de biolixiviação foram coletadas por amostrador de sólidos tipo trado helicoidal, sendo composta uma amostra mista de 4 pontos em planta, em alturas variando entre 0,10 a 1,00 metro a partir do topo para o interior da pilha. Estas amostras eram obtidas em locais alternados e homogeneizadas por quarteamento.

As determinações de pH temperatura e potencial Redox em campo foram obtidas a partir de leitura direta, com o auxílio de um medidor de pH digital Orion, modelo 7020. Nas análises de pH, foi utilizada uma sonda Ingold modelo B718, tipo combinado, e nas de potencial Redox, uma sonda Analion, modelo Rox 674, também do tipo combinado. A acidez foi determinada por titulação potenciométrica com hidróxido de sódio. Foi necessário adicionar algumas gotas de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) e ferver a amostra antes da determinação por causa das grandes concentrações de metais hidrolizáveis presentes. As análises de sulfatos e ferro total foram feitas pelo método turbidimétrico, utilizando-se um espectrofotômetro digital modelo B242 da Micronal.

Uma cepa de *T. ferrooxidans* foi obtida de rejeitos piritosos de carvão do lavador primário da Mina São Geraldo da Companhia Carbonífera Rio Deserto em Siderópolis, lavando-se repetidas vezes 500 gramas da pirita em 3,0 litros água destilada condicionada a pH 2,0 pela adição de H₂SO₄ 1N, sob forte agitação. Para que o caldo bacteriano cultivado pudesse ser aplicado em pilhas de 30 toneladas foi necessário o cultivo e concentração de grandes quantidades de bactérias. Para este fim, utilizou-se um sistema constituído de dois reservatórios de polietileno, operando com 300 litros de solução a pH 2,5, meio de cultura 9K (menos o sulfato ferroso) proporcional aos volumes empregados, 20 Kg de pirita e injeção de CO₂ e ar. As bactérias eram concentradas por meio de equipamento de ultrafiltração (Millipore P17511), para posterior aplicação na pilha de biolixiviação n° 3.

As pilhas de carvão foram numeradas de 1 a 3, sendo cada uma operada da seguinte forma:

- Na pilha N° 1 nenhum tratamento foi aplicado, ficando esta sujeita apenas a ação do intemperismo natural, servindo como uma prova em branco para o experimento. ;
- A pilha N° 2 foi aspergida com água de drenagem ácida, proveniente do interior da mina São Geraldo e recirculada no sistema;
- A pilha N° 3 foi aspergida com a mesma água de drenagem ácida inoculada com soluções concentradas de bactérias.

As três pilhas de carvão foram depositadas sobre um terreno de 15 por 35 metros, o qual foi terraplenado obedecendo uma inclinação de 5° para proporcionar o escoamento dos líquidos aspergidos no sentido da coleta. Após o acerto do terreno, este foi recoberto com 30 centímetros de argila compactada e revestido com lona plástica para impermeabilizar a base de cada pilha, possibilitando o escoamento e recuperação do líquidos aspergido sobre as pilhas. Em torno das pilhas foram instaladas calhas para coleta e transporte da solução lixiviada. As calhas laterais foram cavadas em forma de meia canaleta, com 10 centímetros de raio, impermeabilizadas da mesma forma que o restante do terreno e conectadas a um reservatório de retenção de finos por um tubo de 40 mm.

RESULTADOS

Os resultados das transformações ocorridas nas pilhas n° 1,2 e 3 são apresentados nas figuras 2, 3 e 4, respectivamente.

No módulo N° 1, onde foi aplicado a lixiviação por intemperismo natural, não ocorreu diminuição dos teores de enxofre total e pirítico até o 60° dia. A partir desta data ocorreram reduções até o 126° dia e deste ponto em diante os valores permaneceram praticamente sem alteração até o final do experimento. As remoções apresentadas foram de 26 % para o enxofre total e 31 % para o enxofre pirítico. O enxofre orgânico apresentou diminuição de 17%.

No módulo N° 2, onde foi aplicado a lixiviação com drenagem ácida de mina, a redução dos teores de enxofre também começou somente após o 60° dia. As remoções finais foram de 29 % para o enxofre total e de 30 % para o enxofre pirítico. O enxofre orgânico apresentou diminuição de 26 %.

Figura 2: Variação do enxofre total, pirítico, sulfático e orgânico do carvão do módulo nº 1

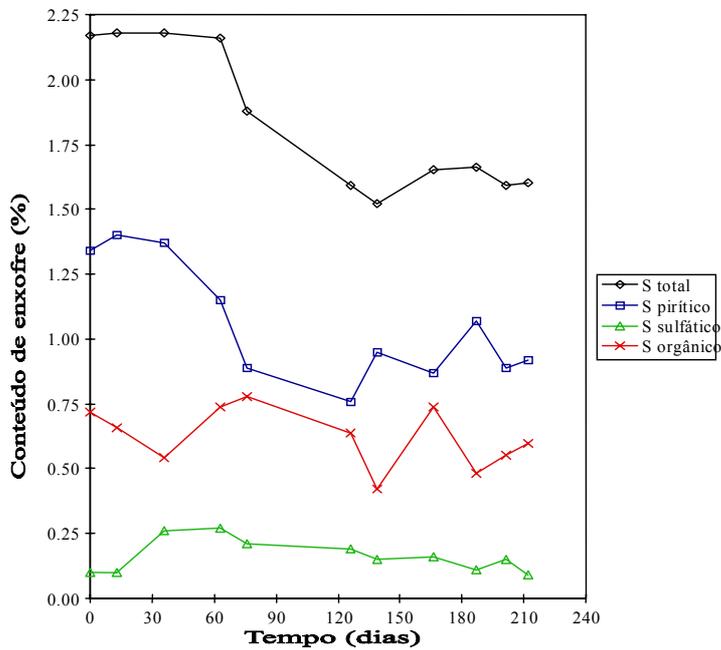
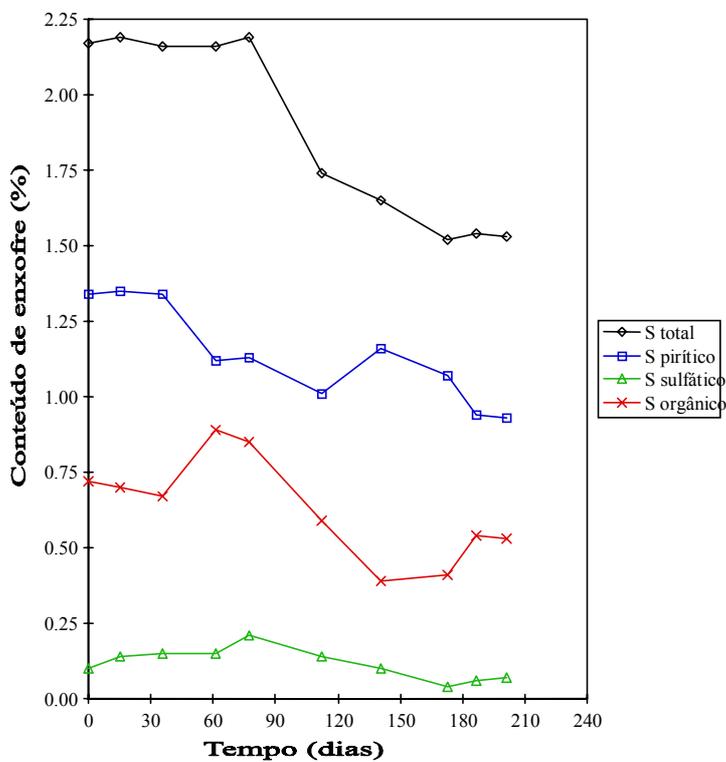
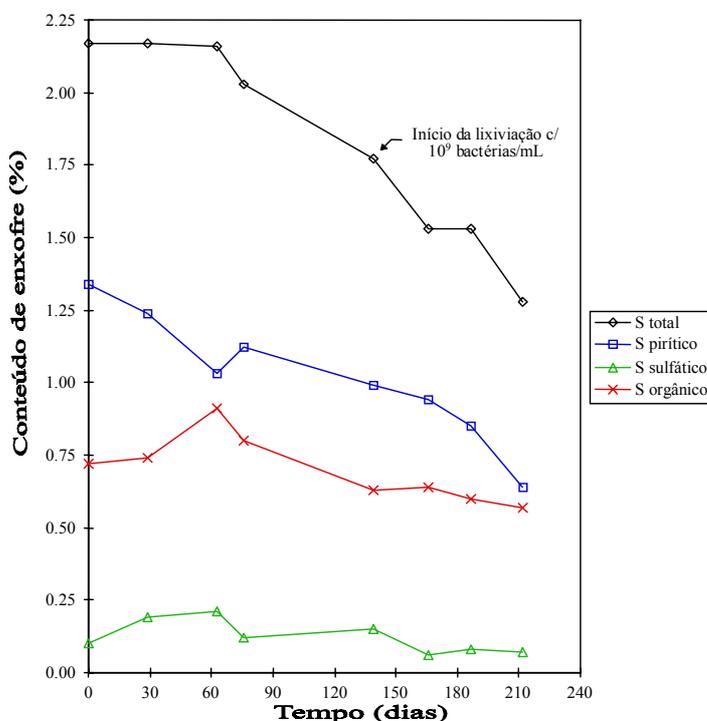


Figura 3: Variação do enxofre total, pirítico, sulfático e orgânico do carvão do módulo nº 2



No módulo N^o 3, onde foi avaliado a lixiviação com inoculação de microrganismos obtidas nos experimentos, ocorreram diminuições de 41 % do enxofre total e 52 % do enxofre pirítico. O enxofre orgânico apresentou diminuição de 21 %.

Figura 4: Variação do enxofre total, pirítico, sulfático e orgânico do carvão do módulo n^o 3.



A diminuição dos teores de enxofre orgânico apresentadas pelas três formas lixiviação empregadas não é uma característica típica da ação dos *T. ferrooxidans*, podendo estar relacionada a atividade de outros microrganismos heterotróficos presentes no sistema e a autooxidação dos compostos orgânicos constituintes do carvão.

Comparando-se o desempenho dos três tratamentos em relação aos conteúdos de enxofre remanescente por meio de análises utilizando os métodos estatísticos ANOVA - fator único e TESTE-T, constatou-se que não se obteve diferenças significativas entre as três formas de tratamento aplicadas nestas condições. Mesmo com a aplicação, a cada quinze dias, de uma suspensão bacteriana concentrada capaz de proporcionar à solução lixiviante do módulo N^o 3 biomassa de até 10^9 bactérias/mL, os resultados de remoções ficaram aquém das expectativas.

Análises realizadas com amostras em diferentes faixas granulométricas demonstraram que os menores teores de enxofre encontravam-se na faixa abaixo de 6,35 mm, onde ocorreu a maior remoção, comprovando que em carvões com granulometria menor é maior a eficiência de remoção do enxofre no tratamento por biolixiviação.

Os resultados obtidos, de uma maneira geral, indicam que as três formas de lixiviação microbiológica provocam reduções nos conteúdos de enxofre do carvão testado. Porém, nas pilhas tratadas por intemperismo natural e lixiviação com drenagem ácida de mina, a diminuição estaciona após um certo tempo de tratamento, enquanto que na pilha inoculada com bactérias oxidantes do ferro e enxofre as concentrações de enxofre continuam sendo reduzidas. Apesar disto, a maior remoção apresentada pela inoculação

bacteriana ainda não justifica a implementação desta técnica para a dessulfurização do carvão mineral de Santa Catarina na forma que este vem sendo extraído, beneficiado e comercializado. Para que a inoculação microbiana justifique-se como tecnologia de biodessulfurização do carvão produzido atualmente, o período máximo de permanência das pilhas durante o tratamento não pode ser superior a duas semanas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CYBIS, L.F. Dessulfurização microbiana de carvões e rejeitos. Diss. Mestrado, IPH/UFRGS. 1987.
2. DE LUCA, S. J. Biolixiviação de carvão antracitoso. Relatório de Pesquisa-CNPQ, 1992.
3. FRIDMAN, S. V. Microrganismos, agente alternativo à recuperação de metais. Min. Metal., Rio de Janeiro, p. 29-36, 1983.
4. GARCIA JR.,O. Interação entre metais e microorganismos. Anais do Workshop sobre biorremediação, Campinas, São Paulo, pp.55-73, 1996.
5. MARQUES, D. M. L. M. & DE LUCA S. J. Avaliação preliminar da biolixiviação de carvão e rejeitos, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2:142-55, 1991.
6. MATER, A & CORSEUIL, H. X. Determinação dos coeficientes biocinéticos da biolixiviação do carvão mineral através da termodinâmica de reação. Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1995.