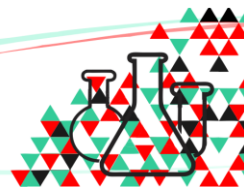




CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE METAIS: UMA ABORDAGEM DA MODELAGEM POR ESPAÇO DE ESTADOS DE UM REATOR PARA O PROCESSO CONTÍNUO

F. P. SILVA¹, T. C. O. SAMPAIO¹, A. G. CRUZ¹, R. M. AGUIAR¹ e M. G. F. MORAES¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
E-mail para contato: silva_fp@eq.ufrj.br

RESUMO – A mineração representa, atualmente, cerca de 4% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional. Diversos produtos são obtidos a partir destas atividades e abastecem as indústrias de geração de energia, de bens de consumo, metalúrgica, entre outras. Além disso, metais como cobre, cobalto, ouro e urânio possuem alto valor agregado, o que coloca este setor num patamar de extrema importância. Embora seja assim, a exploração de minérios de baixos teores ainda requer investimento em novas tecnologias, como é o caso da biolixiviação, processo onde um microrganismo auxilia na extração de metais minérios ou resíduos ricos em metal, levando sulfetos a sulfatos e produzindo ácido sulfúrico que solubiliza, inclusive, o metal disponível. Devido à necessidade da compreensão da aplicação da modelagem dinâmica de processos na indústria mineradora, o presente trabalho modela um reator CSTR para operar continuamente um processo de lixiviação bacteriana, avaliando perturbações do tipo degrau unitário na Concentração de substrato (S), células (X) e produto (P). Através de uma rotina no *software* MATLAB®, as funções de transferência do processo foram obtidas e utilizadas para verificar a influência de perturbações degrau unitário quando aplicadas às variáveis de entrada na saída do processo.

1. INTRODUÇÃO

A mineração pode ser definida como a extração, elaboração e beneficiamento de minerais. Atualmente, com uma exploração que resulta numa produção que compõe algo em torno de 4% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro e produtos que abastecem as indústrias de geração de energia, bens de consumo, metalúrgica, entre outras, a indústria extrativa mineral é um dos setores estratégicos mais relevantes (SANTOS, 2010; DNPM, 2015).

De acordo com Silva (2014), uma das grandes preocupações tem sido a exploração de minérios de baixos teores. Neste cenário, surge a lixiviação bacteriana, ou biolixiviação, técnica onde utilizam-se microrganismos na extração a partir destes minérios e/ou resíduos oriundos de mineração (WATLING, 2008; SOBRAL *et al.*, 2011). No processo, oxidam-se sulfetos a sulfatos e produz-se ácido sulfúrico como consequência. Apresentando como vantagens a menor demanda de energia, economia de insumos utilizados, diminuição na geração de efluentes e maior eficiência de extração de metais deste tipo de minério (GERICKE *et al.*,

2011), a biolixiviação pode acontecer em depósitos ou tanques agitados (KARAVAIKO *et al.*, 1988).

Conforme Schippers (2007), os microrganismos que realizam o processo podem ser classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem como mesófilos (até 40°C) e termófilos moderados (40-55°C) e extremos (55-80°C), sendo as espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*, as bactérias mesófilas mais frequentemente isoladas em ambientes de lixiviação. Falando-se especificamente da *Acidithiobacillus ferrooxidans*, é sabido que ela tem resistência natural a uma gama de íons metálicos e cresce à temperatura ambiente, obtendo energia a partir da oxidação de compostos de enxofre e íons ferrosos a íons férricos (DONATI *et al.*, 2007), trabalhando bem na faixa de pHs entre 1,0-4,0 (WATLING, 2008).

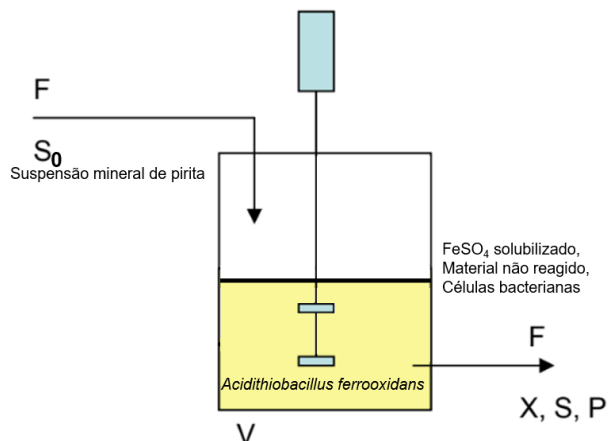
Na literatura, a modelagem dinâmica desses processos, para fins de análise e controle não é tão estudada. Utilizando parâmetros cinéticos e valores de regime de processo descritos por Pesic (1989) e Tavares (2015), a avaliação da dinâmica desse processo foi obtida. Assim, o objetivo do presente trabalho se dá pela modelagem por espaço de estados e avaliação da dinâmica da biolixiviação em reator CSTR da pirita utilizando a *A. ferrooxidans*.

2. METODOLOGIA

2.1. O processo

Foi utilizado como referência o processo descrito por d'Hugues *et al.* (2008). Considerou-se que o mesmo ocorre dentro de um reator CSTR (Figura 1). A concentração de células de *A. ferrooxidans* é inicialmente 3,33 g células·L⁻¹. No reator, há entrada contínua de pirita (FeS₂) na granulometria de 53-63 µm suspensa no meio de cultivo, formando-se uma polpa. Volume (V) mantido constante em 15,0 L a uma vazão de entrada (F) da polpa de inicialmente 2,78 10⁻⁴ L·s⁻¹, também constante. A concentração de minério na corrente de alimentação (S₀) possui valor inicial de 133,33 g·L⁻¹. Processo à temperatura ambiente e constante, com pH controlado entre 1,5-1,8. Concentração do substrato (FeS₂) é indicada por S. Todo substrato consumido vai a produto porém, parte não reagida sai na corrente de saída. Sulfato de ferro (II) (FeSO₄) é o produto de interesse, sendo P a sua concentração.

Figura 1 – Processo de lixiviação bacteriana ou, simplesmente, biolixiviação.



2.2. Balanços materiais para o reator

Para os balanços de massa por componente (BMCs) do bioprocesso, faz-se necessário utilizar um balanço de massa para as células (BMX), um para o substrato (FeS_2) (BMS) e outro para o produto principal (FeSO_4) (BMP), a fim de simplificação dos cálculos.

Considerando V constante, e a taxa de crescimento de células $r_X = \mu X$, sendo o termo μ a taxa de crescimento específico da bactéria provindo da equação de Monod (BORZANI *et al.*, 2001) e a taxa de consumo de substrato $-r_S = k X S_0 p_{O_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ (PESIC *et al.*, 1989), as Equações (1), (2) e (3) mostram os BMX, BMS e BMP, respectivamente.

$$\frac{d(XV)}{dt} = -(F X) + r_X V \rightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max} S}{(k_S + S)} X - \frac{F}{V} X \quad (1)$$

$$\frac{d(SV)}{dt} = (S_0 - S) * F - (-r_S) \rightarrow \frac{dS}{dt} = (S_0 - S) \frac{F}{V} - \left[k X S_0 p_{O_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

$$\frac{d(PV)}{dt} = -F P + r_P V \rightarrow \frac{dP}{dt} = \left[k X S_0 p_{O_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] - \frac{F}{V} P \quad (3)$$

Na determinação dos parâmetros nas condições do processo e outras constantes envolvidas nas equações, foi utilizado dados disponíveis na literatura, contidos na Tabela 1.

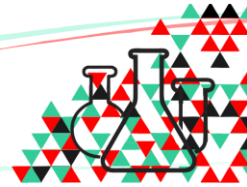
Tabela 1 – Parâmetros e constantes envolvidas nas equações de taxa

Parâmetros do processo	Nome	Valor	Unidade	Referência
S_0	Concentração de substrato inicial	133,3	g. L ⁻¹	Pesic <i>et al.</i> (1989)
k	Velocidade específica de reação	$4,50 \times 10^7$	L.g ⁻¹ .s ⁻¹	Pesic <i>et al.</i> (1989)
p_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	0,21	-	Pesic <i>et al.</i> (1989)
E_a	Energia de Ativação	$-58,77 \times 10^3$	J.mol ⁻¹	Pesic <i>et al.</i> (1989)
T	Temperatura	298,15	K	Pesic <i>et al.</i> (1989)
μ_{\max}	Taxa máxima de crescimento bacteriano	$2,50 \times 10^{-5}$	s ⁻¹	Tavares <i>et al.</i> (2015)
k_S	Constante de saturação	2	g.L ⁻¹	Tavares <i>et al.</i> (2015)

2.3. Modelagem do reator por espaço de estados

Para a modelagem por espaço de estados, fez-se a linearização dos termos não lineares dos BMCs, sendo as variáveis de estado do processo X , S e P e as variáveis de entrada S_0 e F . As Equações (4) e (5) são representações do modelo dinâmico na forma matricial via espaço de estados sendo (4) a equação do estado e (5) a equação da saída.

$$\dot{\underline{x}} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u}) \approx (\bar{\underline{A}}\underline{x} + \bar{\underline{B}}\underline{u}) \quad (4)$$



$$\underline{y} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u}) = (\bar{\bar{C}}\underline{x} + \bar{\bar{D}}\underline{u}) \quad (5)$$

As matrizes $\bar{\bar{A}}$ e $\bar{\bar{B}}$ são matrizes jacobianas, formadas pelas derivadas parciais dos BMCs em relação às variáveis de estado e às variáveis de entrada, respectivamente, avaliadas no estado estacionário (SS) inicial. O SS inicial foi determinado resolvendo-se o sistema algébrico resultante das equações (1) a (3) quando os termos de acúmulo são nulos. Adotando-se BMX, BMS e BMP por, respectivamente f_1 , f_2 e f_3 , $\bar{\bar{A}}$ e $\bar{\bar{B}}$ são definidas pelas Equações (6) e (7). As variáveis de saída foram definidas como iguais aos estados ($\underline{y} = \underline{x}$) e, portanto, $\bar{\bar{C}}$ é a matriz identidade e $\bar{\bar{D}}$ é matriz nula.

$$\bar{\bar{A}} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f_1}{\partial X}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_1}{\partial S}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_1}{\partial P}\right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_2}{\partial X}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_2}{\partial S}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_2}{\partial P}\right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_3}{\partial X}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_3}{\partial S}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_3}{\partial P}\right)_{SS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu - \frac{F}{V} & \frac{\mu_{max} \cdot k_s}{(k_s + S)^2} & 0 \\ -\left[k X S_0 p_{O_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right] & -\frac{F}{V} & 0 \\ \left[k X S_0 p_{O_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right] & 0 & -\frac{F}{V} \end{bmatrix}_{SS} \quad (6)$$

$$\bar{\bar{B}} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f_1}{\partial S_0}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_1}{\partial F}\right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_2}{\partial S_0}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_2}{\partial F}\right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_3}{\partial X}\right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_3}{\partial F}\right)_{SS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{X}{V} \\ \frac{F}{V} & \frac{S_0 - S}{V} \\ 0 & -\frac{P}{V} \end{bmatrix}_{SS} \quad (7)$$

Com as matrizes definidas, foram obtidas a matriz $\bar{\bar{G}}(s)$ de funções de transferência (FT), utilizando o *software* MATLAB[®] e estudou-se dinâmica frente a perturbações do tipo degrau em S_0 e F quando aplicadas às saídas do processo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

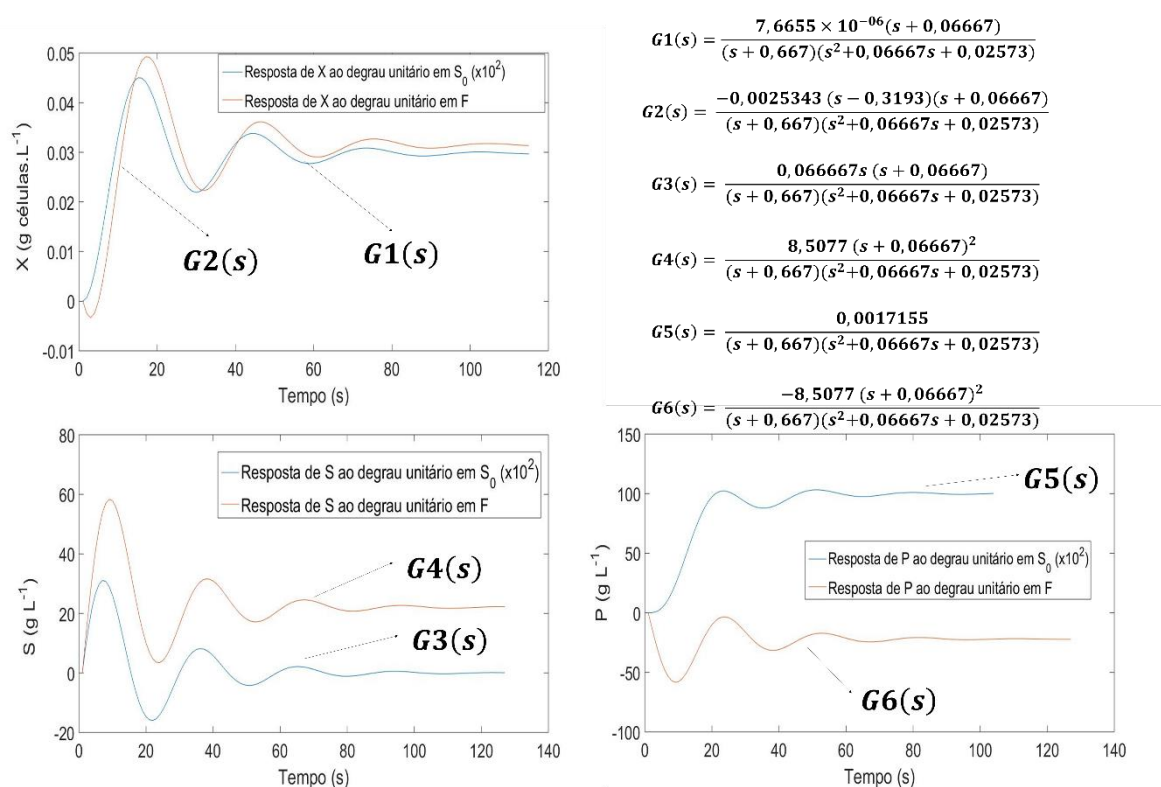
Com o auxílio da rotina implementada no MATLAB[®], as FT foram obtidas. A partir da transformação do espaço de estados para FT, foram encontradas as FT que refletem à dinâmica entre X , S e P com relação a S_0 e em F , em variáveis desvio. A perturbação degrau adotada para as variáveis de entrada foi dada no instante $t=0$. Na Figura 2 constam-se as respostas dinâmicas, bem como as FT obtidas para cada caso. As FT estão sendo identificadas de $G1(s)$ a $G6(s)$, onde $G1(s)$, $G3(s)$ e $G5(s)$ correspondem ao degrau unitário em S_0 e foram multiplicadas pelo fator 10^2 para se enquadrarem em cada gráfico, $G2(s)$, $G4(s)$ e $G6(s)$ dizem respeito à mesma perturbação em F .

É válido ressaltar que as FT encontradas na forma de polos-zeros, possuem equação característica $(s + 0,667)(s^2 + 0,06667s + 0,02573)$, possuindo um polo real negativo e dois polos complexos de parte real negativa, conferindo às respostas um caráter oscilatório que chegará a um novo patamar estável.

Analisando-se os resultados para X , primeiramente para a dinâmica em relação a S_0 , observa-se a presença de um zero negativo igual a um dos polos, de modo a se ter um cancelamento polo-zero, e o processo resultante se dá puramente por de segunda ordem

subamortecido. Em relação a F , a FT possui um zero positivo, indicando a existência de resposta inversa, observada pelo antagonismo entre dois fenômenos: um primeiro, de dinâmica mais rápida, associado ao fato de que, com aumento de F , há o efeito de diluição; outro, de dinâmica principal, fazendo com que X voltasse a aumentar pela maior disponibilidade de S .

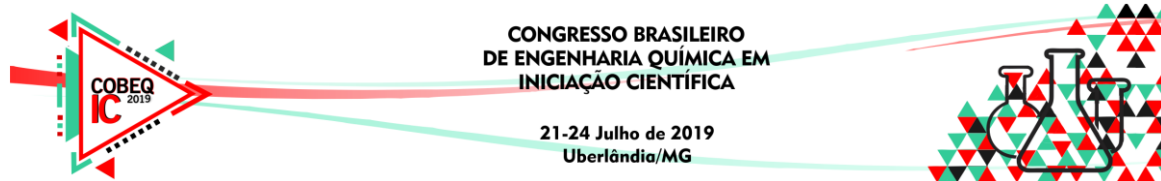
Figura 2 – Respostas de X , S e P ao degrau unitário, bem como as FT correspondentes.



No caso de S , para um degrau unitário em F , percebe-se um *overshoot* mais pronunciado do que o *overshoot* intrínseco de um processo de segunda ordem, visto a presença de dois zeros negativos repetidos (mesmo sendo um cancelado a um dos polos). Um degrau em S_0 mostra comportamento semelhante ao anterior. Para a dinâmica de P , com relação a S_0 , não se observa dinâmica no numerador, possuindo um caráter menos oscilatório (menos potencializado o efeito de *overshoot*) que os outros casos, podendo essa FT ser associada puramente a um processo de 1ª ordem em série a um de 2ª ordem subamortecido. Em relação a F , há existência de ganho negativo para P , indicando que um aumento da vazão, faz com que a produtividade diminua, visto menor tempo de residência dentro do reator; para esse caso, pela existência de zero negativo, o efeito de *overshoot* é também mais pronunciado.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi possível determinar um modelo que descrevesse a dinâmica de um reator CSTR para um processo contínuo de biolixiviação, linearizá-lo e representá-lo na



forma de espaço de estado, de modo a avaliar a dinâmica desse processo utilizando a abordagem por funções de transferência. A devida descrição da dinâmica das respostas de X , S e P a um degrau unitário em S_0 e F foi obtida. Como trabalhos futuros, sugere-se a comparação dos resultados obtidos a resultados para curvas de reação da planta (processo real), bem como investigação de possíveis estratégias de controle para esse processo.

5. REFERÊNCIAS

- BORZANI, Q.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. *Biotecnologia Industrial*, v. 2, Editora Edgar Blucher, 2001.
- D'HUGUES, P.; JOULIAN, C.; SPOLAORE, P.; MICHEL, C.; GARRIDO, F.; MORIN, D. Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: Population. *Hydrometallurgy*, v. 94, p. 34–41, 2008.
- DNPM (Brasília) – Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário 2015, v. 34, 2015.
- DONATI, E. R.; SAND, W. Microbial processing of metal sulfides. La Plata: Springer, Cap. 1, p. 3-33, 2007.
- GERICKE, M.; GOVENDER, Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickel–copper sulphide concentrates. *Minerals Engineering*, v. 24, p. 1106-1112, 2011.
- KARAVAIKO, G. I. Biogeotechnology of Metals-Manual. *Center for Internal Projects*, MOSCOW, 1988.
- PESIC, B.; OLIVER, D.J.; WICHLACZ, P. An Electrochemical Method of Measuring the Oxidation Rate of Ferrous to Ferric Iron with Oxygen in the Presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 33, p. 428-439, 1989.
- SANTOS, L. G. S.; OLIVEIRA, D. M. Biolixiviação: Utilização de Micro-organismos na Extração de Metais. Série Tecnologia Ambiental, *CETEM/MCTI*, 2010.
- SCHIPPERS, A.; SAND, W. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied And Environmental Microbiology*, v. 65, p. 319-321, 1999.
- SILVA, M. J. S. Materiais & Mineração. Aliança do Conhecimento. *Revista ABM Metalurgia*, v. 70, 2014.
- SOBRAL, L. G. S.; OLIVEIRA, D. M.; SOUZA, C. E. G. Biohydrometallurgical Processes: A practical Approach. *CETEM/MCTI*, 2011.
- TAVARES, H.; FELTRIN, A.; ANGIOLETTI, E.; MENDES, E.; MENDES, E. Análise de engenharia metabólica para o desenvolvimento e maximização quantitativa do tratamento de drenagem ácida de mineração para produção de Fe^{3+} e ácido sulfúrico, gerados pelo metabolismo da bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Ciência e Tecnologia*, 2015.
- WATLING, H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*, v. 91, p. 70-88, 2008.