Determinação dos Coeficientes Cinéticos da Biolixiviação do Carvão Mineral Através da Termodinâmica de Reação

Alexandre Mater - Acadêmico do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina.

Henry Xavier Corseuil Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-ENS da UFSC - PhD em Engenharia Ambiental pela The University of Michigan (EUA).

Endereço - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-Universidade Federal de Santa Catarina, C.P. 476, Fone (048) 231-9597, Trindade, CEP: 88070-910, Florianópolis, SC.

Resumo

Este trabalho analisou a aplicação do modelo bioenergético (McCarty, 1975), e a sua viabilidade na determinação dos coeficientes cinéticos no processo de desulfurização microbiológica do carvão mineral. Os coeficientes determinados teoricamente apresentaram valores de Y=0,159 mg S/mg de células formadas, e max=1,117 *dia*-1 . Para a confirmação do modelo termodinâmico, foi feito o uso de estudos experimentais em escala de bancada com reatores onde o substrato usado foi o carvão proveniente da região mineradora de Santa Catarina, utilizado pela indústria termoelétrica Jorge Lacerda. Nos experimentos foram adicionados uma percentagem de CO2, conforme reação estequiométrica geral obtida com o modelo. Os resultados experimentais indicaram que o coeficiente max obtido é o mesmo obtido com o modelo teórico dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Palavras Chave: Desulfurização, Biolixiviação, Termodinâmica, *Thiobacillus*, Biogeoquimica, Carvão, Chuva Ácida.

Introdução

A região sul de Santa Catarina ocupa uma área de aproximadamente 10% da área total do Estado e compreende 34 municipios com uma população estimada de 800.000 habitantes. Nos últimos 50 anos, a exploração inadequada do carvão provocou uma degradação ambiental de proporções incalculáveis. Esta degradação foi reconhecida pelo Governo Federal através do Decreto Federal nº 85206 de 25/09/1980, que considerou a região como 14a Área Crítica Nacional em relação a degradação Ambiental.

Em 15/04/1991 o Excelentissimo Senhor Presidente da República assinou o decreto de criação do Projeto de Recuperação da Qualidade de Vida na Região Sul de Santa Catarina, PROVIDA - SC, com a finalidade de promover a recuperação da qualidade ambiental da região. Dentre as decisões politicas propostas no PROVIDA - SC para recuperação econômica da região está a definição de linhas de pesquisa que busquem usos alternativos para o carvão, seus sub-produtos e rejeitos.

O carvão mineral extraido em Santa Catarina (e também no Rio Grande de Sul) é de baixa qualidade contendo elevados teores de enxofre. Projetos de melhoria da qualidade ambiental da região sul do estado somente atenderão os seus objetivos se além da recuperação das áreas degradadas novas tecnologias sejam desenvolvidas para que o uso do carvão não continue a prejudicar o meio ambiente.

As técnicas microbiológicas para a extração de compostos metálico sulfetados de minérios basicamente utilizam-se de bactérias quimioautotróficas do gênero *Thiobacillus*. (Colmer et al, 1949),(Devasia et al, 1993), (Dugan et al, 1983), (Silverman et al, 1959) Existem diversos estudos que efetuaram a avaliação experimental dos parâmetros biocinéticos da lixiviação microbiológica do sulfeto de ferro presente no carvão; estes coeficientes geralmente apresentam uma grande variação de valores, devido especialmente aos fatores fisicos envolvidos no processo (Ohmura et al,1993), (Silverman et al, 1967), (Hoffman et al, 1981).

O objetivo deste trabalho é aplicar o modelo bioenergético de McCarty, (1975) no cálculo da cinética de desulfurização microbiológica do carvão mineral extraido em Santa Catarina. Os resultados teóricos do modelo foram confirmados através de estudos laboratoriais.

Desenvolvendo as Reações Estequiométricas

A teoria de estimativa de reação estequiometrica de sistemas biológicos baseados em princípios bioenergéticos é conhecida a bastante tempo (McCarty, 1975). Uma relação entre a energia livre de reação e o máximo rendimento celular foi demonstrado por McCarty (1975), bem como sua validade para bactérias heterotróficas e autotróficas.

A equação estequiométrica total (R) combina três reações (equação 1), e é a soma das semi reações: Rd (semi reação do doador de elétrons), Ra (semi reação para o receptor de elétrons), e Rc (semi reação para sintese celular bacteriana) multiplicado pelas respectivas frações energéticas, do doador de elétrons usado para energia, fe, e a fração de sintese, fs (McCarty,1975), e ainda fe+fs=1; as semi reações Ra e Rc tem que ser invertidas antes da adição. O modelo usa as seguintes semi-reações e suas energias livres de formação (equações 2,3,4 e 5).

Considerando o valor de fe=0,79 (McCarty, 1975) obtem-se a seguinte equação (equação 6).

Baseado nesta reação, o coeficiente de rendimento Y, para a oxidação por bactérias autotróficas é de 0,159 *mg* de célula/*mg* de substrato oxidado.

Coeficiente de Máxima Razão de Crescimento Especifico (max)

O modelo permite ainda o cálculo do coeficiente max. Para uma estimativa de max através da termodinâmica do processo de biolixiviação, temos a equação (equação 7).

Onde: A= razão de elétrons equivalente de substrato usado para energia por elétrons equivalente de células formadas. Como apresentado anteriormente, fe=0,79 (McCarty, 1975), então A=3,762.
Temos (equação 8).

onde: Ym= coeficiente de rendimento em gramas de bactéria por moles de elétrons transferidos para energia,Km=taxa de transporte de elétrons (elétrons-mol transferidos para energia por grama de bactéria por dia), e b=coeficiente de decaimento endógeno (*dia-1*) ainda (equação 9).
onde c é o número de células formadas por elétron-mol de substrato sintetizado. Da equação de síntese celular (8) c=123/28 ou 4,03 gramas por elétron-mol.

O coeficiente Km é geralmente assumido na faixa de 1 à 3 elétrons-mol por grama de bactéria por dia a 30C (McCarty, 1975), neste caso, Km foi assumido como sendo 2,0 elétrons-mol/g-dia a 30C. Este valor deve ser corrigido para 20C que é a temperatura usada nos experimentos laboratoriais.

A mudança na constante de reação com a temperatura pode ser expressa matematicamente pela equação de Arrhenius (equação 10). Onde d ln k/dT representa a mudança no logaritmo natural da constante com a temperatura, R é a constante universal dos gases e Ea é a energia de ativação (*kCal mol*). Como, este processo sofre uma variação de temperatura próxima à variação de temperatura ambiente,e então Ea/RT2T1 pode ser considerada igual a uma constante , então a fórmula para dependência da temperatura fica (equação 11).

A Energia de Ativação (Ea) da reação catalisada microbiologicamente, calculada através de métodos eletrométricos é de 14,046 *Kcal/mol*, (Pesic,1989) e usando uma variação de temperatura na faixa de 5 a 20C, temos =0,945.

Para 20C Km=1,136 elétrons-mol por grama de bactéria por dia, Ym=1,071 e max=1,117 *dia-1*. Foi assumido ainda, que b=0,1 *dia*-1 . Estes resultados teóricos são a seguir confirmados experimentalmente.

Metodologia

Para a validação do modelo teórico de degradação, foi utilizado um sistema de reatores com carvão mineral onde foram variados os parâmetros de funcionamento, como diferentes concentrações da biomassa inicial, e necessidade de suplemento carbonáceo através de gás carbônico. O carvão utilizado foi beneficiado pela Usina Jorge Lacerda (SC) e apresenta uma granulometria passante em peneira mesh #200 com uma concentração média de sulfetos em torno de 2%.

Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 250 *ml* onde foi colocada uma quantidade de carvão em meio aquoso com sais basais (densidade de polpa de 20%) (Motta et al, 1991). Os reatores eram mantidos em temperatura constante de 20C em um banho termostatizado com bandeja oscilatória. O oxigênio necessário para o funcionamento dos reatores era proveniente de compressor e o gás carbônico utilizado foi obtido pela Liquid Carbonic S.A. (fig 1). Para a avaliação da lixiviação microbiológica foi usada a determinação do ferro total através de análise com técnicas de absorção atômica (espectrofotômetro de absorção atômica *Varian mod AA - 175*).

A biomassa autotrófica inicial inoculada (5 *mg/l*) foi proveniente de um enriquecimento em minério de pirita moído a mesh #200, sendo que a biomassa necessária para o enriquecimento foi obtida em rios da região mineradora do Estado de Santa Catarina. As determinações do montante de biomassa foram efetuadas por contagem em tubos múltiplos com diferenciação dos

tubos positivos por reação em tiocianato de amônia.

A determinação do sulfeto total superficial foi efetuada por lixiviação em meio ácido (HNO3 1*N*), com leitura do ferro total lixiviado e posterior conversão estequiométrica para sulfetos.

Os coeficientes foram determinados estatisticamente por meio do software de análise gráfica e estatística *Microcal-origin*.

Os microrganismos normalmente usados para a degradação de enxofre pirítico são autotróficos, usando o gás carbônico como sua fonte de carbono. Este requerimento faz um adequado fornecimento de CO2 essencial para o crescimento celular (Liu et al 1988). Assim, a razão mássica entre CO2 e O2 deve ser de aproximadamente 1,65/6,26=0,2635 ou uma relação volumétrica de 0,19 de CO2 / O2.

Os valores de equilíbrio de solubilidade de O2 e CO2 na água podem ser calculados usando a lei de Henry. Para ter a razão entre a taxa transferência de CO2 pela de O2 pode ser obtida pela divisão das respectivas taxas de transferência gasosa (equações 12 e 13).

Se a relação entre dióxido de carbono e oxigênio for mantida constante na relação estequiométrica calculada, é esperada que nenhuma inibição por diferenças de taxa de transferência deva ser observada.

Resultados e discussão

A extração química do ferro total presente na superfície do carvão, usado para determinar a massa total de sulfeto passível de lixiviação microbiológica apresentou, em densidade de polpa de 20% um valor de 820 *mg/l*.

Nas reações microbiológicas realizadas em reatores batch alimentados com suplemento carbonáceo, foi obtida uma extração de 100% do enxofre superficial em período de retenção entre 5 e 6 dias, com biomassa de 5 *mg/l*, temperatura de 20*C*, densidade de polpa de 20% e carvão em granulometria passante na peneira mesh #200,

Os coeficientes foram obtidos através de regressão não linear (Robinson and Tiedje, 1983). Apartir de dados experimentais foi calculado o valor da constante de saturação (Ks) e de máxima utilização do substrato (k). (fig. 2). Os valores de Ks variam de 1617 *mg/l* (nos reatores convencionais) até 625 *mg/l* (nos reatores com suplemento)., para os reatores alimentados com o suplemento.

A taxa de utilização de substrato (k) foi verificada experimentalmente, assumindo valores de 5,44 para os reatores convencionais e de 6,85 para os reatores com suplemento. Nos reatores onde foi incorporado o gás carbônico, o montante lixiviado em 6 dias se aproxima do conteúdo total superficial de sulfetos. No caso dos reatores onde CO2 não foi adicionado existe uma limitação no processo (no mesmo período de tempo obtem-se extração de ~70%).

A figura 3 é um resumo dos valores dos coeficientes calculados com base termodinâmica e a sua posterior inferência experimental.

Conclusões

O modelo termodinâmico apresentado por McCarty tem também validade para bactérias lixiviantes do carvão, como ficou comprovado por aferição em laboratório, pois os resultados obtidos experimentalmente são iguais (com 95% de limite de confiança) aos resultados teóricos. A introdução de dióxido de carbono é necessária para que haja um incremento nas taxas de biolixiviação e torne o processo competitivo industrialmente, sendo que com a sua introdução pode-se obter uma máxima extração superficial de enxofre. O tempo de detenção hidráulica a que o minério deve ser submetido para que exista a lixiviação em altas concentrações microbianas, 5 dias é bastante reduzido, o que sugere a viabilidade econômica do processo de desulfurização microbiológica. A utilização desta técnica em nível industrial poderá permitir o surgimento de um elo não poluidor entre duas indústrias potencialmente poluidoras: a da extração do minério e as indústrias de geração energética.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo Governo do Estado de Santa Catarina, através do FUNCITEC, e pelo Departamento de Apoio a Pesquisa - DAP - da Universidade Federal de Santa Catarina

Referências Bibliográficas

Bailey, A.D. and Hansford, G.S. (1993), **Factors Affecting Bio-Oxidation of Sulfide Minerals at High Concentrations os Solids: A Rewiew**, *Biotec. Bioeng.*,**42**,1164.

Colmer, A.R., Temple, K.L.and Hinkle, M.E. (1949), **An Iron Oxidizing Bacterium From the Drainage of Some Bituminous Coal Mines**, *Journal of Bacteriology*,**59**,310.

Devasia, P., Natarajan, K.A., Sathyanarayana, D.N. and Ramanda Rao, G., (1993), **Surface Chemistry of *Thiobacillus ferrooxidans* Relevant to Adesion on Mineral Surfaces.** *Appl. Environ. Microbiol.*,**59**,4051.

Dugan, P.R. and Apel, W.A., (1983), **Bacteria and Acidic Drainage From Coal Refuse: Inhibition by Sodium Lauryl Sulfate and Sodium Benzoate**, *Applied and Environmental Microbiology*,**46**,279.

Dugan, P.R. ,(1987), **Increased Value of Refined High Sulfur Coal**, *Mining Engineering*, **39**, 804.

Hoffmann, M.R., Faust, B.C., Panda, F.A., Koo, H.H.,Tsuchiya, H.M. (1981) **Kinetics of the Removal of Iron Pyrite from Coal by Microbial Catalysis**.*Appl. Environ. Microbiol.*, **42**,259.

Kilgroe, J.D., Strauss, J. ,(1985), **Coal Clening Options for SO2 Emission Reduction**.*U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. Air and Energy Engineering Research Laboratory.*

Liu, M.S., Branion, R.M.R. and Duncan D.W. (1988) **The Effects of Ferrous Iron, Dissolved Oxygen, and Inert Solids Concentrations on the Growth of *Thiobacillus ferrooxidans***,*The Canadian Journal of Chemical Engineering*,**66**,445.

McCarty, P.L. (1975), **Stoichiometry of Biological Reactions**, *Progress in Water Tecnology*,**7**, 157.

Motta, D.M.L.M. e de Luca S.J., (1991), **Avaliação Preliminar da Biolixiviação de Carvão e Rejeitos**, *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2**,142.

Ohmura, N., Kitamura, K. and Saiki, H. (1993), **Selective Adesion of *Thiobacillus ferrooxidans* to Pyrite**,*Appl. Environ. Microbiol.*,**59**,4044.

Robinson, J.A. and Tiedje J.M. (1983), **Non Linear Estimation of Monod Growth Kinetic Parameters from a single Substrate Depletion Curve**.*Appl. Environ. Microbiol.*,**45** ,1453.

Silverman, M.P. (1967), **Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation**, *Journal of Bacteriology*, **94**,1046.

Silverman, M.P. and Lundgren, D.G., (1959), **Studies on the Chemoautotrophic Iron Bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, An Improved medium and a Harvesting Procedure for Securing High Cells Yelds**, *Journal of Bacteriology*,77,642.

Figura 1

Figura 2

Figura 3

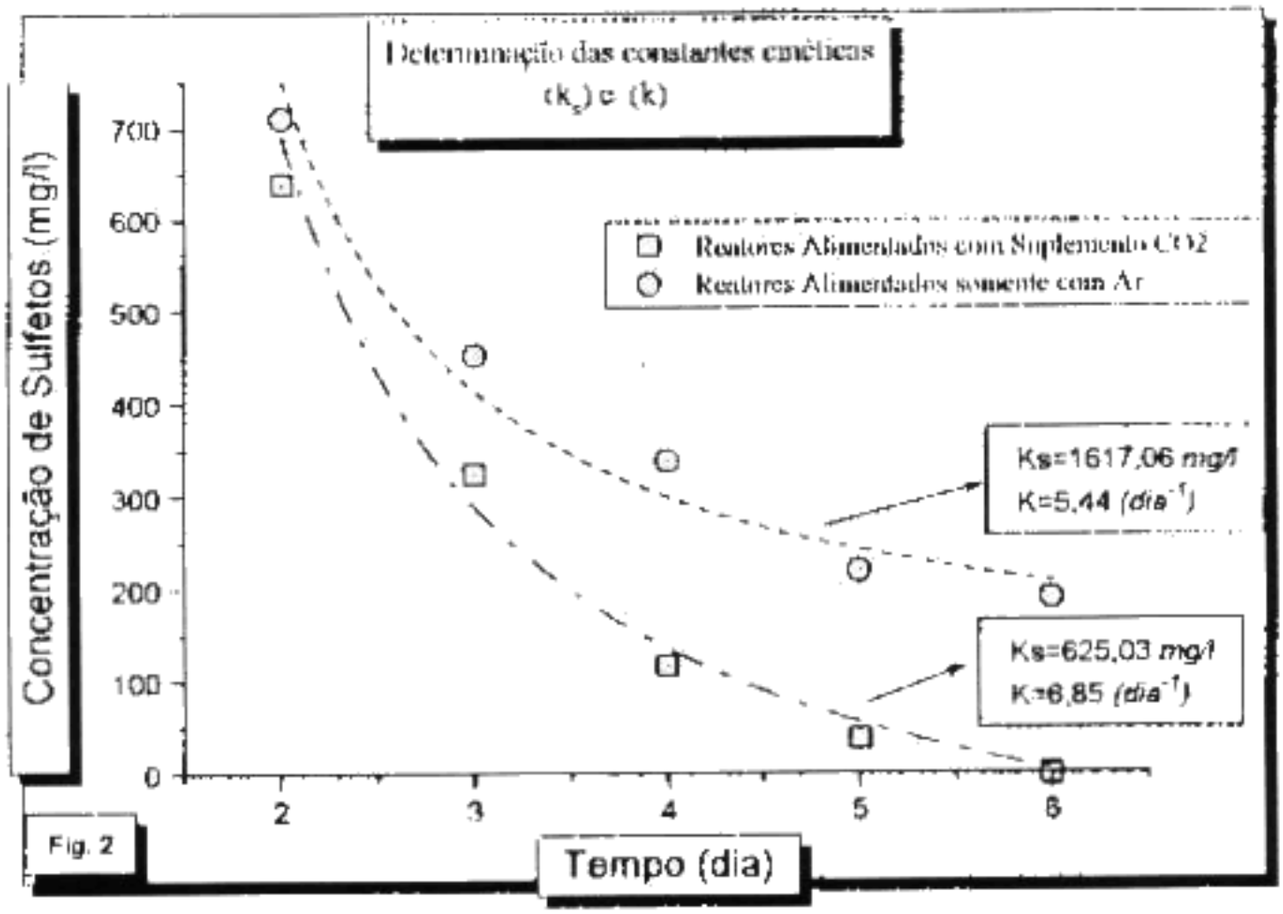

Figura 2 - Resultados experimentais com e sem introdução de CO_2

Resumo dos Coeficientes Biocinéticos (C.L. =0,95)				
Condição	k_d (dia^{-1})	$K_{s\,(exp.)}$ (mg/l)	$k_{(teo.)}$ (dia^{-1})	$k_{(exp.)}$ (dia^{-1})
Ar	0,1	1617 ±45	7,04	5,44 ±0,37
Ar+CO_2	0,1	625 ±10	7,04	6,85 ±0,25

Figura 3 - Resultados teóricos e experimentais dos coeficientes biocinéticos

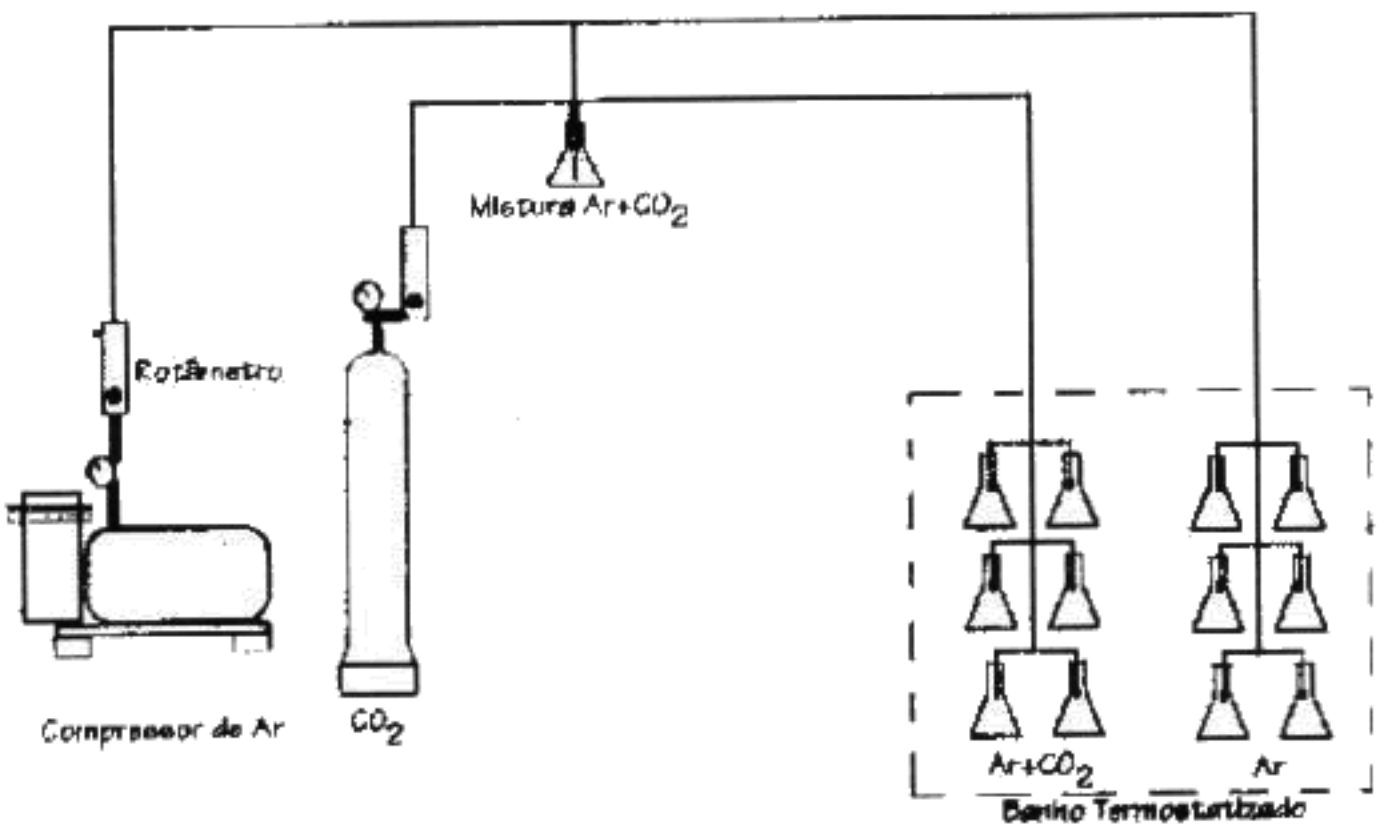

Figura 1 - Esquema do experimento montado

EQUAÇÕES CITADAS

R=Rd-fe Ra-fs Rc (1)

•Doador de elétrons (Rd) ΔGf^{o} (*Kcal/e⁻ mol*)

Enxofre:

$$\frac{1}{6}S+\frac{2}{3}H_2O=\frac{1}{6}SO_4^{2-}+\frac{1}{3}H^{+}+e \qquad -4,657 \qquad (2)$$

Piruvato:

$$\frac{1}{10}CH_3COCOO^{-}+\frac{2}{5}H_2O=\frac{1}{5}CO_2+\frac{1}{10}HCO_3^{-}+H^{+}+e^{-} \qquad -8,550 \qquad (3)$$

•Receptor de elétrons (Ra)

$$\frac{1}{2}H_2O=\frac{1}{4}O_2+H^{+}+e \qquad 18,675 \qquad (4)$$

•Síntese celular bacteriana (Rc)

$$\frac{1}{28}C_5H_7O_2N+\frac{11}{28}H_2O=\frac{1}{28}NO_3^{-}+\frac{5}{28}CO_2+\frac{29}{28}H^{+}+e^{-} \qquad (5)$$

$$\frac{1}{6}S+0,1375O_2+\frac{2}{3}H_2O+0,0075NO_3^{-}+0,0375CO_2\rightarrow\frac{1}{6}SO_{42}^{-}+\frac{1}{3}H^{+}+0,4775H_2O+0,0075C_5H_7O_2N \qquad (6)$$

$$fe=\frac{A}{(A+1)} \qquad (7)$$

$$\mu_{max}=Y_m\,K_m-b \qquad (8)$$

$$Y_m=c/A \qquad (9)$$

$$d\ln\left(\frac{k}{dT}\right)=\frac{Ea}{RT^2} \qquad (10)$$

$$K=K_1e^{(T_2-T_1)} \qquad (11)$$

$$\frac{r_{CO_2}}{r_{O_2}}=\frac{K_{L_{CO_2}}(C_{CO_2sat}-C_{CO_2})}{K_{L_{O_2}}(C_{O_2sat}-C_{O_2})} \qquad (12)$$

e então:

$$\left(\frac{r_{CO_2}}{r_{O_2}}\right)_{calculado}=0,068 \qquad (13)$$