



**Ronald Rojas Hacha**

**Eletroflotação de partículas finas de hematita em  
célula modificada de Partridge Smith usando  
*Rhodococcus opacus* como biorreagente**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Maurício Leonardo Torem

Rio de Janeiro  
Agosto de 2016



**Ronald Rojas Hacha**

**Eletroflotação de partículas finas de hematita em  
célula modificada de Partridge Smith usando  
*Rhodococcus opacus* como biorreagente**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Maurício Leonardo Torem**

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Francisco José Moura**

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

**Dr. Antonio Gutiérrez Merma**

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

**Dra. Flávia Paulucci Cianga Silvas**

Instituto Tecnológico Vale – ITV

**Prof. Julio Carlos Afonso**

Departamento de Química Analítica – UFRJ

**Prof. Marcio da Silveira Carvalho**

Coordenador (a) Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de agosto de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Ronald Rojas Hacha**

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Nacional de San Agustín de Arequipa (Peru) em 2004. Obteve o título de Engenheiro Químico pela Universidade Nacional de San Agustín de Arequipa em 2007. Obteve o título de Mestre no Departamento de Engenharia Química e de Materiais pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2010, tendo como área de concentração: Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa.

#### Ficha Catalográfica

Rojas, Ronald Hacha

Eletroflotação de partículas finas de hematita em célula modificada de Partridge Smith usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente / Ronald Rojas Hacha; orientador: Maurício Leonardo Torem. – 2016.

174 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de materiais – Teses. 3. Eletroflotação. 4. *Rhodococcus opacus*. 5. Bioflotação. 6. Hematita. 7. Partículas finas. I. Torem, Maurício Leonardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais Agustino e Alejandrina,  
pela vida, amor e educação; e aos meus  
irmãos pelo amor e amizade.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades e me mostrar o caminho nas horas incertas.

Agradeço ao Professor Doutor Maurício Leonardo Torem, meu orientador, pela confiança, paciência e compreensão oferecidas durante a orientação.

Meu agradecimento especial à CNPq e PUC-Rio pelo apoio financeiro durante o meu curso de Doutorado

Agradeço ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, aos Doutores Rainer Neuman, Hudson Couto, Antonieta Middea e aos técnicos Josimar, Edivaldo, Gilvã e Patrick.

Agradeço aos meus colegas da PUC-Rio, professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio pelos ensinamentos, orientações e sugestões para minha formação e crescimento profissional.

Agradecimento especial aos amigos Antonio Gutierrez e Vanessa Coelho pela amizade, compreensão, intercâmbio de idéias e colaboração para a elaboração deste trabalho.

## Resumo

Rojas, Ronald Hacha; Torem, Mauricio Leonardo. **Eletroflotação de partículas finas de hematita em célula modificada de Partridge Smith usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente.** Rio de Janeiro, 2016, 174p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho é realizado o estudo do processo de eletroflotação de partículas finas de hematita em célula modificada de Partridge Smith usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente. Uma amostra mineral com 96% de hematita foi usada neste estudo. Além disso, três frações granulométricas foram escolhidas, sendo estas: -53+38; -38+20 e -20  $\mu\text{m}$ . As variáveis estudadas no processo de eletroflotação foram: o pH, a concentração de reagente, a densidade de corrente e a utilização de bolhas de hidrogênio e oxigênio separadamente. Foram realizadas medições de potencial Zeta e análises por espectroscopia no infravermelho visando avaliar a interação antes e após o contato entre os reagentes e a superfície do mineral. Também foi realizada a medição do diâmetro de bolha de hidrogênio e oxigênio no aparelho *Bubble sizer* com o intuito de obter um melhor entendimento da influência do diâmetro de bolha na eletroflotação com estes dois gases. O diâmetro médio de bolha ( $d_{32}$ ) encontrado ficou na faixa de 40 - 60  $\mu\text{m}$  para as bolhas de hidrogênio e 50 - 70  $\mu\text{m}$  para as bolhas de oxigênio. Finalmente, foram realizados os ensaios de eletroflotação de hematita com *R. opacus* e Oleato de sódio. Segundo os resultados obtidos, a redução do tamanho de partícula favoreceu a flotabilidade da hematita, este fato pode ser atribuído ao tamanho das bolhas produzidas no processo e as características do *R. opacus* de formar flocos mediante interações de Van der Waals. Por outro lado, o aumento da concentração de reagente (*R. opacus* e oleato de sódio) favoreceu a flotabilidade de hematita. Os valores de pH ótimos encontrados para a flotação de hematita foram entorno de 6 e 7 para o *R. opacus* e o oleato de sódio, respectivamente. A flotabilidade máxima de hematita obtida com o *R. opacus* para bolhas de hidrogênio foi em torno de 80%; por outro lado, a flotabilidade obtida com bolhas de oxigênio foi de aproximadamente 65%. O oleato de sódio apresentou um melhor desempenho alcançando uma flotabilidade máxima de aproximadamente 98% para bolhas de hidrogênio e em torno de 90% para bolhas de oxigênio. As características da superfície bacteriana e, principalmente, o diâmetro de bolha menor a 100  $\mu\text{m}$  apresentaram-se como os fatores determinantes no alto valor de flotabilidade das partículas finas de hematita. Desta forma, o processo de eletroflotação com

o uso de *R. opacus* como coletor mostra-se como uma potencial alternativa tecnológica, principalmente, no que diz respeito ao aspecto ambiental devido à biodegradabilidade do microrganismo.

## **Palavras-chave**

Eletroflotação; *Rhodococcus opacus*; bioflotação; hematita; partículas finas.

## Abstract

Rojas, Ronald Hacha; Torem, Mauricio Leonardo (Advisor). **Electroflotation of hematite fine particle in cell modified Partridge Smith using *Rhodococcus opacus* as bioreagent.** Rio de Janeiro, 2016, 174p. PhD thesis - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work aims to evaluate the electroflotation of hematite fine particles in a modified Partridge Smith cell using *Rhodococcus opacus*. A hematite sample with grade 96% was used in this study; additionally, three granulometric fractions were selected: -53+38; -38+20 and -20 micrometers. The variables studied were pH, reagent concentration and current density. Zeta potential measurements and analysis by infrared spectroscopy were carried out to assess the interaction before and after reagents interaction. In order to gain a better understanding of the bubble diameter influence in the process, measurements of the diameter of hydrogen and oxygen bubbles were done. The average bubble diameter ( $d_{32}$ ) was found in the range of 40 to 60 micrometers for the hydrogen bubbles and of 50 to 70 micrometers for the oxygen bubbles. Finally, electrocoagulation assays the hematite with *R. opacus* and sodium oleate were carried out. The reduction in particle size favored the floatability of hematite; this fact can be related to the bubble size generated in the process and the ability of *R. opacus* to form floccules through the interaction of Van der Waals. On the other hand, the increase of reagent concentration (*R. opacus* and sodium oleate) favored the floatability of hematite. Suitable pH values for hematite flotation were found around 6 and 7 for *R. opacus* and sodium oleate, respectively. Maximum hematite floatability with *R. opacus* using hydrogen bubbles was around 80% and around 65% with oxygen bubbles. Sodium oleate presented a better performance reaching a maximum floatability of approximately 98% for hydrogen bubbles and around 90% for oxygen bubbles. The characteristics of the bacterial surface and the bubble size were determinant factors in the hematite floatability. Therefore, the electroflotation process using *R. opacus* as collector is a potential technology regarding environmental issues found with the synthetic reagents.

## Keywords

Electroflotation; *Rhodococcus opacus*; bioflotation; hematite; fine particles.

# Sumário

1	Introdução	20
2	Justificativa e relevância do trabalho	23
3	Objetivos	24
3.1.	Objetivo geral	24
3.2.	Objetivos específicos	24
4	Revisão bibliográfica	25
4.1.	Minério de Ferro	25
4.1.1.	Processamento do minério de Ferro	27
4.2.	Processo de flotação	29
4.2.1.	Probabilidade de flotabilidade	30
4.2.2.	Carga superficial de uma partícula	33
4.2.3.	Termodinâmica das interfaces	35
4.2.4.	Influência do tamanho de partícula na flotação	44
4.2.5.	Influência do tamanho de bolha na flotação	46
4.3.	Processo de eletroflotação	47
4.3.1.	Processo eletrolítico de formação de bolhas	47
4.3.2.	Fatores que influenciam a produção e tamanho de bolhas	58
4.3.3.	Vantagens e desvantagens da eletroflotação	60
4.4.	Uso de microrganismos no processamento industrial	62
4.4.1.	Características dos microrganismos	63
4.4.2.	Bioflotação	71
4.4.3.	Estudos de eletroflotação	73
5	Materiais e métodos	76
5.1.	Materiais usados no estudo	76
5.1.1.	Mineral	76
5.1.2.	Eletrodos	77
5.1.3.	Reagentes	78
5.1.4.	Biorreagente	79
5.2.	Medição do diâmetro de bolha no processo de eletroflotação	81

5.2.1. Linha experimental	81
5.2.2. Metodologia	83
5.3. Eletroflotação de hematita	85
5.3.1. Linha experimental de eletroflotação	85
5.3.2. Metodologia	86
5.4. Medições de potencial Zeta	87
5.5. Espectroscopia no infravermelho - FTIR	88
6 Resultados e discussões	89
6.1. Análise química e mineralógica da hematita	89
6.2. Efeito do tipo de eletrólito na resistência ôhmica	90
6.3. Produção e diâmetro de bolha no processo de eletrólise	91
6.3.1. Medição do diâmetro de bolha	91
6.4. Potencial Zeta	110
6.5. Espectroscopia no Infravermelho - FTIR	113
6.6. Ensaio de eletroflotação	118
6.6.1. Arraste mecânico	118
6.6.2. Eletroflotação de hematita usando <i>Rhodococcus opacus</i>	119
6.6.3. Eletroflotação de hematita usando oleato de sódio	133
6.6.4. Desempenho do tipo de coletor	139
7 Conclusões	145
8 Referências bibliográficas	148
9 Anexos	162

## Lista de figuras

Figura 1 – Carga superficial do óxido de ferro ou hidróxido por meio da reação com a água (Stumm, 1992).	35
Figura 2 – Ilustração esquemática da estrutura de formação da dupla camada elétrica. (Junior e Varanda, 1999).	40
Figura 3 – Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio (Shergold, 1984).	43
Figura 4 – Influência do tamanho de partícula na recuperação mineral no processo de flotação de minério de chumbo na etapa <i>rougher</i> em Broken Hill Sul Ltd (Trahar, 1981).	45
Figura 5 – Energias que envolvem o processo de eletrólise da água (Neagu <i>et al.</i> , 2000).	50
Figura 6 – Modelo de nucleação da fenda: A) Mecanismo de estabilização do núcleo. B) O núcleo começa a crescer dentro da bolha quando a pressão no líquido circundante é reduzida (Maris, 2006).	53
Figura 7 – Modelo de nucleação heterogênea para dois tipos de superfícies (Adapatado de Brennen, 2014).	54
Figura 8 – Forças que interagem sobre uma bolha durante o crescimento. (Adaptado de Lumanauw, 2001).	56
Figura 9 – Influência do tipo de material de eletrodo no tamanho de bolha (Mamakov, 1975).	58
Figura 10 – Micrografias (A, B) e esquema da estrutura da bactéria (C, D). Gram-positiva (A, C); Gram-negativa (B, D). (Adaptado de Mesnage <i>et al.</i> , 1998; Beveridge, 1999).	64
Figura 11 – Modelo de organização da envoltura celular da <i>Rhodococcus</i> (Sutcliffe, <i>et al.</i> , 2010).	71
Figura 12 – Fluxograma detalhado da preparação da amostra mineral.	77
Figura 13 – Eletrodos de platina. A) Eletrodo I; B) Eletrodo II.	78
Figura 14 – Cultivo da cepa em meio sólido. A) Inóculo da bactéria B) Placa Petri com <i>R. opacus</i> após o cultivo de 72 h.	79
Figura 15 – Crescimento do <i>Rhodococcus opacus</i> em incubadora Shaker (CIENTEC CT-712).	80
Figura 16 – Biorreagente final. A) Concentrado bacteriano após centrifugação B) Concentrado bacteriano final após a esterilização.	80

Figura 17 – Fluxograma experimental da linha de medição do diâmetro de bolha.	82
Figura 18 – Linha experimental para a medição do diâmetro de bolhas de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .	83
Figura 19 – Linha experimental de eletroflotação, célula Partridge-Smith modificada.	85
Figura 20 – Formação das bolhas de gás via eletrólise em semicélulas de eletroflotação. 1: bolhas de H <sub>2</sub> ; 2: bolhas de O <sub>2</sub> ; 3: ponte salina; 4: cátodo; 5: ânodo.	86
Figura 21 – Aparelho de potencial Zeta-Malvern Zetasizer Nano.	88
Figura 22 – Espectrofotômetro FT-IR Scientific Nicolet 6700 FT-IR.	88
Figura 23 – Difratoograma de raios x da amostra mineral de hematita (H).	89
Figura 24 – Efeito do tipo de eletrólito na resistência ôhmica e na densidade de corrente.	90
Figura 25 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	92
Figura 26 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 5; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	92
Figura 27 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 7; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	93
Figura 28 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 9; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	94
Figura 29 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 11; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	94
Figura 30 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	95
Figura 31 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 5; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	95
Figura 32 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 7; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	96

Figura 33 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 9; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	96
Figura 34 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 11; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	97
Figura 35 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio no processo de eletrólise da água. Sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	97
Figura 36 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	98
Figura 37 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 6.69 mA/cm <sup>2</sup> .	99
Figura 38 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 8.31mA/cm <sup>2</sup> .	99
Figura 39 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	100
Figura 40 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 6.69 mA/cm <sup>2</sup> .	101
Figura 41 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 8.31mA/cm <sup>2</sup> .	101
Figura 42 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Concentração de sulfato de sódio: 0,05 M.	102
Figura 43 – Efeito da concentração de eletrólito no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio no processo de eletrólise da água. Densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	103
Figura 44 – Efeito da concentração de eletrólito no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água.	104
Figura 45 – Efeito da concentração de eletrólito no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água.	105
Figura 46 – Efeito do espaçamento e diâmetro de fio da malha do eletrodo no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. Concentração de eletrólito: 0,05M, Densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> .	106

Figura 47 – Efeito do espaçamento e diâmetro de fio da malha do eletrodo no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água.	107
Figura 48 – Efeito do espaçamento e diâmetro de fio da malha do eletrodo no diâmetro das bolhas de oxigênio processo de eletrólise da água.	107
Figura 49 – Taxa de gás gerado no processo de eletrólise. Concentração de eletrólito: 0,2 M, pH: 7.	108
Figura 50 – Número de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas no processo de eletrólise. Concentração de eletrólito: 0,05 M; pH: 7.	109
Figura 51 – Número de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas no processo de eletrólise. Densidade de corrente: 5,28 mA/cm <sup>2</sup> ; pH: 7.	110
Figura 52 – Perfil de potencial Zeta da hematita em diferentes concentrações de eletrólito indiferente.	111
Figura 53 – Perfis de potencial Zeta da hematita antes e após a interação com o <i>Rhodococcus opacus</i> e oleato de sódio. Concentração de eletrólito (NaCl):10 <sup>-3</sup> M.	113
Figura 54 – Espectro de FTIR de absorbância da Hematita.	114
Figura 55 – Espectro FTIR de absorbância do <i>Rhodococcus opacus</i> .	115
Figura 56 – Espectro FTIR de absorbância do Oleato de sódio.	116
Figura 57 – Espectros FTIR de absorbância da hematita após a interação com o <i>R. opacus</i> e o oleato de sódio.	117
Figura 58 – Arraste mecânico em função do pH de diferentes frações granulométricas. A) bolhas de hidrogênio. B) bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	118
Figura 59 – Efeito do pH na eletroflotação de hematita com bolhas de hidrogênio e oxigênio. Concentração de <i>R. opacus</i> : 200 mg/L; Tamanho de partícula: -38+20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	120
Figura 60 – Efeito da concentração de <i>R. opacus</i> na eletroflotação de hematita com bolhas de hidrogênio e oxigênio. Tamanho de partícula: -38+20 µm; pH: 6; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	121
Figura 61 – Efeito da concentração de <i>R. opacus</i> na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -53+38 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	122
Figura 62 – Efeito da concentração de <i>R. opacus</i> na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -38+20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	123
Figura 63 – Efeito da concentração de <i>R. opacus</i> na eletroflotação de hematita. A) bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	124

Figura 64 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de <i>R. opacus</i> : 100mg/L.	125
Figura 65 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de <i>R. opacus</i> : 200mg/L	126
Figura 66 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de <i>R. opacus</i> : 300mg/L.	127
Figura 67 – Efeito da densidade de corrente na flotabilidade de hematita com bolhas de hidrogênio. Concentração de <i>R. opacus</i> : 300 mg/L; fração - 20 µm.	128
Figura 68 – Efeito da densidade de corrente na flotabilidade de hematita com bolhas de oxigênio. Concentração de <i>R. opacus</i> : 300 mg/L; fração -20 µm.	129
Figura 69 – Efeito do tipo de bolha e concentração de <i>R. opacus</i> na eletroflotação de hematita. Tamanho de partícula: -38+20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	131
Figura 70 – Efeito do tipo de bolha e da concentração de <i>R. opacus</i> na eletroflotação de hematita. Tamanho de partícula: -20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	131
Figura 71 – Efeito do tipo de bolha e tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de <i>R. opacus</i> : 200mg/L.	132
Figura 73 – Efeito da concentração de oleato de sódio na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -53+38 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	134
Figura 74 – Efeito da concentração de oleato de sódio na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -38+20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	135
Figura 75 – Efeito da concentração de oleato de sódio na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> .	136
Figura 76 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de oleato de sódio: 50mg/L.	137
Figura 77 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de oleato de sódio: 100mg/L.	138
Figura 78 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de oleato de sódio: 200mg/L.	138

Figura 79 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de H <sub>2</sub> . Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; tamanho de partícula: -38+20 µm.	140
Figura 80 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de O <sub>2</sub> . Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; tamanho de partícula: -38+20 µm.	141
Figura 81 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de H <sub>2</sub> . Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; tamanho de partícula: -20 µm.	142
Figura 82 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de O <sub>2</sub> . Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; tamanho de partícula: -20 µm.	142
Figura 83 – Efeito do tipo de coletor e tamanho de partícula na eletroflotação de hematita com bolhas de H <sub>2</sub> . Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de coletor: 200mg/L.	144
Figura 84 – Efeito do tipo de coletor e tamanho de partícula na eletroflotação de hematita com bolhas de O <sub>2</sub> . Densidade de corrente: 22,18 mA/cm <sup>2</sup> ; Conc. de coletor: 200mg/L.	144

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação de depósitos de minério de ferro.	25
Tabela 2 – Características dos principais minerais de ferro.	26
Tabela 3 – Valores de $A'$ e $n'$ para diferentes tipos de fluxo.	31
Tabela 4 – Valores de $pK_1$ e $pK_2$ para alguns óxidos de ferro.	35
Tabela 5 – Classificação de partículas pelo tamanho.	46
Tabela 6 – Tamanhos de bolhas produzidos em diferentes processos de flotação.	61
Tabela 7 – Aplicação de diferentes microrganismos em processamento industrial.	63
Tabela 8 – Principais grupos funcionais presentes na parede celular de bactérias.	65
Tabela 9 – Bandas de absorção obtidas mediante as análises de FTIR e seus possíveis grupos correspondentes. Realizado no <i>R. opacus</i> .	66
Tabela 10 – Deslocamento do PIE após a interação do microrganismo com o mineral.	67
Tabela 11 – Ângulo de contato após a interação com microrganismo.	68
Tabela 12 – Classificação científica da espécie <i>R. opacus</i> .	69
Tabela 13 – Flotabilidade de minerais após a interação com microrganismos.	73
Tabela 14- Frações granulométricas usadas em diferentes estudos.	77
Tabela 15 – Características dos eletrodos usados	78
Tabela 16 – Reagentes utilizados e suas características.	78
Tabela 17 – Meio de cultura <i>Yeast Malt Glucose</i> – YMG.	79
Tabela 18 – Condições operacionais usadas na medição do diâmetro de bolha.	84
Tabela 19 – Condições operacionais empregadas na eletroflotação de hematita.	87
Tabela 20 – Composição química do mineral determinado por FRX.	89

## Lista de símbolos

$\alpha$ :	alfa	
$\theta$ :	ângulo de contato	graus
$a_i$ :	atividade	
$E_1$ :	barreira de energia	
$W$ :	barreira de nucleação	
$q$ :	carga da partícula	
$N$ :	carga ou valência do íon adsorvido	
$P'$ :	coleta	%
$R$ :	constante universal dos gases	8,314 J/mol °K
$a$ :	constante de crescimento de bolha	
$F$ :	constante de Faraday	96,5KJ/mol
$D$ :	constante dielétrica	
$k$ :	constante de difusão	
$K_B$ :	constante de Boltzmann	1,380648.x10 <sup>-23</sup> J/K
$A'$ e $n'$ :	constantes para diferentes fluxos	
$k_1$ e $k_2$ :	constantes de equilíbrio	
CMC:	concentração micelar crítica	mg/L
$\delta$ :	delta	
DCE:	dúpla camada elétrica	
$\Gamma_i$ :	densidade de adsorção	kJ/mol
$d_b$ :	diâmetro médio da bolha	$\mu\text{m}$
$d_{32}$ :	diâmetro médio de Sauter	$\mu\text{m}$
$K'_k$ :	energia cinética	J
$\gamma$ :	energia livre superficial de adsorção	kJ/mol
$\gamma_{ads}^o$ :	energia livre padrão de adsorção	kJ/mol
$\gamma_{electros}^o$ :	energia livre padrão referente às forças eletrostáticas	kJ/mol
$\gamma_{quím}^o$ :	energia livre padrão referente às ligações químicas	kJ/mol
$\gamma_{CH_2}^o$ :	energia livre associada às cadeias de hidrocarbonetos	kJ/mol
$\gamma_{H_2O}^o$ :	energia livre padrão referente à solvatação	kJ/mol
$\gamma_{elect}^o$ :	energia livre padrão elétrica	kJ/mol
$\gamma_s$ :	energia superficial do sólido	kJ/mol
$G$ :	energia livre de Gibbs	kJ/mol
$A$ :	energia livre de Helmholtz	kJ/mol
$E_{act}$ :	energia de ativação	
$H$ :	entalpia	kJ/mol
$S$ :	entropia	kJ/mol
$S_s$ :	entropia superficial	kJ/mol
$\varepsilon_{real}$ :	eficiência real de uma célula eletroquímica	%
$\varepsilon_{max}$ :	eficiência máxima de uma célula eletroquímica	%
$d$ :	espessura da zona de influência da carga de partícula	nm
$f$ :	fator de esfericidade	
$F_d$ :	força de arraste	N

$F_s$	força devido à tensão superficial	N
$F_i$	força inercial	N
$F_p$	força devido à pressão do gás	N
$F_b$	força de empuxo	N
$\gamma$	gama	
$\gamma_{GL}$	interface gás/líquido	
$\gamma_{SL}$	interface sólido/líquido	
$\gamma_{LG}$	interface líquido/gás	
$I$	intensidade	A
IDP:	íons determinadores de potencial	
Re:	número de Reynolds	
$n$	número de elétron	
$N'$	número de bolhas	
$\beta$	parâmetro adimensional do raio da bolha	
$\mu$	potencial químico	J/mol
$\psi_s$	potencial no plano de Stern	mV
$Z$	potencial Zeta	mV
PCZ:	ponto de carga zero	mV
PIE:	ponto isoelétrico	mV
$E_{cel}^o$	potencial padrão da célula	V
$E_m$	potencial térmico neutro	J
$P_c$	probabilidade de colisão	
$P_a$	probabilidade de adesão	
$P_d$	probabilidade de destacamento	
$P$	pressão	Pa
$R_p$	raio da partícula	$\mu\text{m}$
$r_c$	raio crítico	$\mu\text{m}$
$R'$	resistência ôhmica	$\Omega\cdot\text{m}$
EPS	substâncias poliméricas extracelulares	
$\eta$	sobrepotencial	V
$t_c$	tempo de contato	s
$t_i$	tempo de indução	s
$t_s$	tempo de deslizamento	s
$r$	taxa de reação	
$J$	taxa de nucleação	L/s
$\sigma$	tensão superficial	
$Q_G$	taxa de gás	L/s
$T$	temperatura	$^{\circ}\text{K}$
$u_b$	velocidade de ascensão da bolha	m/s
$V$	volt	
$V'$	volume	ml
$V_o$	volume molar	22,4 L/mol

# 1 Introdução

O crescimento da exploração da indústria mineradora e os avanços feitos na tecnologia de moagem vêm permitindo a recuperação de minérios de baixos teores e com minerais finamente disseminados. Essa disseminação requer um processo intensivo de moagem para a liberação dos minerais de interesse e tornar possível a sua separação seletiva. Este processo de moagem leva à geração de partículas finas (F) e ultrafinas (UF) e conseqüentemente obriga à necessidade do seu processamento.

O tamanho de partícula é uma variável muito importante no desempenho operacional do processo de flotação. Conseqüentemente, a flotação depende fortemente da seleção da distribuição granulométrica adequada do material a ser processado. A flotação de partículas finas (-100+10  $\mu\text{m}$ ) e ultrafinas (-10  $\mu\text{m}$ ) é muito crítica, o que resulta em uma recuperação muito baixa, tornando o processo mais dependente do tamanho de bolha aplicado e da hidrofobicidade das partículas (Gontijo *et al.*, 2007).

A baixa recuperação na flotação de partículas finas e ultrafinas é provocada por diversos fatores, dentre eles, a baixa probabilidade de colisão e adesão bolha-partícula, a dificuldade de superar a barreira energética (arraste mecânico - *entrainment* e *entrapment*), a elevada adsorção de reagentes, a baixa seletividade, a oxidação superficial e as alterações mineralógicas (Trahar e Warren, 1976; Weber e Paddock, 1983; Trahar, 1981; Schulze *et al.*, 1989; Yoon, 2000; Rubio *et al.*, 2004; Waters *et al.*, 2008; Shahbazi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2015). Pease *et al.* (2006) descreveram outros problemas adicionais observados na flotação de partículas finas e ultrafinas:

- ✓ Apresentam área superficial por unidade de massa, o que acarreta em maior consumo de reagentes;
- ✓ Apresentam baixo *momentum*, o que facilita o arraste hidrodinâmico pelas linhas de fluxo de água e diminui a probabilidade de colisão com as bolhas de ar;
- ✓ São mais afetadas pelo mecanismo de *slime coating* (recobrimento por lamas) devido à sua alta área superficial, tornando-as mais reativas, ou ao seu baixo momentum.

- ✓ São mais afetadas pelos íons presentes em solução na água de processo.
- ✓ Apresentam cinética de flotação mais lenta do que as partículas de maior tamanho, podendo flotar com bolhas grandes, porém o uso de bolhas pequenas aumenta a cinética de flotação.

O tamanho de bolha é outra variável que influencia na eficiência do processo de flotação. Quanto menor o tamanho das bolhas melhor a recuperação de finos devido à maior área superficial da bolha (Ralston e Dukhin, 1999; Miettinen *et al.*, 2010; Yao *et al.*, 2016). Os fenômenos de colisão, adesão e transporte fazem parte do processo de flotação e estão relacionados aos tamanhos das bolhas. Assim, Cho e Laskowski (2002), observaram que:

- ✓ A probabilidade de colisão aumenta com a redução do diâmetro da bolha;
- ✓ A probabilidade de adesão aumenta quando a bolha apresenta boa estabilidade, que resulta em uma boa fixação da partícula durante a coleta;
- ✓ O transporte será bem-sucedido se a bolha mantiver a estrutura do agregado. Este processo depende diretamente da estabilidade da bolha, pois quanto menor mais estável o agregado.

Com o intuito de dar solução ao problema da baixa flotabilidade das partículas F e UF várias tecnologias de flotação têm sido desenvolvidas visando aumentar a eficiência de colisão bolha/partícula. Dentre as varias tecnologias destaca-se a eletroflotação.

O processo de eletroflotação baseia-se na utilização de bolhas de hidrogênio e de oxigênio formados por eletrólise da água. Estes dois gases podem ser utilizados separadamente ou em conjunto. Diferentes autores (Sarkar, 2010; Gupta e Ali, 2012; Vu *et al.*, 2014; Baierle *et al.*, 2015) descrevem a complexidade no domínio do processo de eletroflotação; esta tecnologia implica no controle de diferentes fatores na produção e no tamanho de bolhas, tais como: densidade de corrente, material e tipo de eletrodo, concentração de eletrólito e pH do sistema (Ketkar *et al.*, 1991; Chen, 2004; Jimenez *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2011; Ren *et al.*, 2014a).

A eletroflotação possui três grandes características frente às demais técnicas de flotação: o tamanho de bolhas extremamente pequeno (5 - 95  $\mu\text{m}$ ), as diferentes quantidades de microbolhas e a seleção do eletrodo permitem configurar o sistema para um processo específico. Essas vantagens, quando comparadas com outros processos convencionais de flotação, favorecem a

flotabilidade de partículas finas principalmente pela geração de bolhas menores que 100 µm (Ren *et al.*, 2014b). O processo de eletroflotação atende aos aspectos principalmente relacionados à probabilidade de colisão e adesão partícula/bolha, o que aumenta a recuperação de partículas finas. Este processo torna-se uma alternativa biotecnológica quando microrganismos são usados como biorreagentes na separação de partículas finas.

A composição da parede celular de alguns microrganismos possibilita a adesão sobre a superfície mineral, dessa forma a superfície mineral pode tornar-se hidrofóbica ou hidrofílica (Raichur *et al.*, 1996). Diferentes autores (Subramanian *et al.*, 2003; Mesquita *et al.*, 2003; Merma *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014) atribuem o grau de hidrofobicidade à maior proporção dos grupos dos ácidos graxos, proteínas e ao caráter ácido/básico da parede celular. A hidrofiliabilidade é atribuída à maior proporção de polissacarídeos na parede celular (Deo e Natarajan, 1997; Kim *et al.*, 2015; Lopez *et al.*, 2015; Sanwani *et al.*, 2016). Estes microrganismos podem ser utilizados diretamente na forma de células ou como subprodutos (polissacarídeos, lipídeos e proteínas). A velocidade de biodegradabilidade dos biorreagentes é outra característica importante em relação aos reagentes convencionais de flotação.

Atualmente, a utilização de microrganismos na indústria mineral é aplicada em processos de biolixiviação e bio-oxidação de minérios de baixo teor, são processos comercialmente já estabelecidos. A utilização de microrganismos em outros processos tais como, na remoção de efluentes aquosos, biorremediação de solos e bioflotação de minerais vem sendo profundamente estudada em laboratório visando a sua utilização em escala industrial.

Neste trabalho, os aspectos fundamentais característicos ao processo de eletroflotação de partículas de hematita com *Rhodococcus opacus* são abordados de forma abrangente visando um melhor entendimento e aperfeiçoamento do processo, dado que esta tecnologia envolve conhecimento de caráter multidisciplinar e em pleno desenvolvimento.

## 2 Justificativa e relevância do trabalho

O processo de eletroflotação é uma técnica limpa e fornece resultados em curto tempo, sendo necessário apenas o investimento na etapa de construção da célula de eletroflotação e da escolha dos eletrodos. Esta tecnologia vem sendo estudada com muita ênfase no tratamento de efluentes (Shen *et al.*, 2003; Chen, 2004; Gao *et al.*, 2005; Mansour e Kesentini, 2008; Merzouk *et al.*, 2010; Adjeround *et al.*, 2015; Baierle *et al.*, 2015). Poucos estudos (Raju e Khangaonkar, 1984; Ketkar *et al.*, 1991; Sarkar *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2011; Ren *et al.*, 2014) têm sido realizados na área de flotação mineral. Este processo é capaz de produzir bolhas de hidrogênio e oxigênio menores a 100 µm, este fato o diferencia das outras técnicas de flotação convencional, possibilitando assim a flotação de partículas finas e ultrafinas.

Por outro lado, o emprego de microrganismos com características surfactantes tem despertado grande interesse na flotação mineral devido ao fato destes microrganismos poderem substituir surfactantes sintéticos convencionais e por apresentarem outras características que representam vantagens sobre os surfactantes sintéticos: são facilmente degradáveis na água e no solo, possuem baixa toxicidade e são obtidos a partir de substratos renováveis.

Microrganismos e/ou seus produtos metabólicos podem aderir-se às superfícies minerais de forma direta como indiretamente: o mecanismo direto envolve a adesão direta das células microbianas às partículas minerais, enquanto o mecanismo indireto refere-se aos produtos do metabolismo ou frações solúveis da célula que agem como reagentes ativos na superfície. A interação microrganismo/mineral leva a modificações na química de superfície da partícula mineral, tornando-a hidrofílica ou hidrofóbica (Mesquita *et al.*, 2002).

Portanto, a utilização de *R. opacus* como biorreagente no processo de eletroflotação de partículas finas de hematita apresenta-se como uma tecnologia inovadora e sustentável a ser estudada e aplicada na área de bioprocessamento mineral.

### 3 Objetivos

#### 3.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o uso do *Rhodococcus opacus* na eletroflotação de partículas finas e ultrafinas de hematita utilizando microbolhas de hidrogênio e oxigênio separadamente.

#### 3.2. Objetivos específicos

- ✓ Caracterização da amostra mineral, da estirpe microbiana e oleato de sódio;
- ✓ Análise das propriedades eletroforéticas do mineral, da cepa microbiana e oleato de sódio;
- ✓ Análise dos componentes presentes no mineral, *R. opacus* e oleato de sódio empregando a técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR);
- ✓ Projeto e desenvolvimento de uma célula binária de eletroflotação adequada para o uso de técnicas eletroquímicas na flotação mineral.
- ✓ Medição do tamanho de bolha e quantificação da taxa de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas no processo;
- ✓ Avaliação dos parâmetros operacionais relevantes e identificação das condições operacionais mais favoráveis à aplicação do processo de eletroflotação de partículas finas de hematita;
- ✓ Comparação de processos de eletroflotação com o uso de *R. opacus* e oleato de sódio realizados nas mesmas condições operacionais.

## 4 Revisão bibliográfica

### 4.1. Minério de Ferro

Os minérios de ferro ocorrem numa grande variedade de ambientes geológicos, dando origem a depósitos minerais de diferentes portes, formas, origens, constituições mineralógicas e características físico-químicas. A diversidade da natureza geológica desses minérios deve ser muito bem reconhecida pelos profissionais das múltiplas especialidades para a realização de uma boa pesquisa, bom planejamento de lavra, processamento, metalurgia e enfim para tirar o melhor aproveitamento na valorização do jazimento mineral (Marsden, 1982). Os diferentes tipos de depósitos de ferro são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de depósitos de minério de ferro.

---

#### **I - Depósitos Sedimentares e Metassedimentares**

---

A) Minérios de Formações ferríferas pré-cambrianas com *chert*

Taconitos Magnéticos

Jaspelitos

Itabiritos

Sideríticos

B) Minérios de *Ironstones*

C) Minérios de ferro clásticos

---

#### **II - Depósitos Magmáticos**

---

A) Minério tipo Kiruna

B) Depósitos de titanita magnetítica

---

#### **III - Minérios de Metassomatismo de contato**

---

#### **IV - Minérios maciços em formações ferríferas com chert**

---

#### **V - Depósitos residuais**

---

A) Depósitos do tipo Lago Superior

B) Minério do tipo OXIBIF

C) Cangas e minérios de terraços fluviais

D) Minérios marrons

E) Minérios lateríticos

---

Fonte: Marsden, 1982.

Em termos tecnológicos e econômicos, notadamente no contexto brasileiro (mas também no contexto internacional), pode-se dizer que as mais importantes dessas classes de minério reportam-se aos minérios itabiríticos e jaspelíticos, associados a formações ferríferas proterozóicas, dobradas, redobradas e falhadas em vários ciclos tectônicos e enriquecidos por processos de lixiviação intempérica (Dorr, 1969). As formações ferríferas pré-cambrianas com *chert* correspondem a uma família de rochas de origem sedimentar química, finamente laminada ou acamadadas, contendo um elevado teor de ferro, além de sílica coloidal, carbonatos e silicatos. A origem dessas formações é controversa apesar de amplamente discutida na literatura. Depósitos de grande porte dessa natureza são encontrados no Brasil, Austrália, USA, Canadá e Oeste Africano (James, 1954; Davy, 1983).

### Principais minerais de Ferro

O elemento ferro representa aproximadamente 5% da crosta terrestre; é um constituinte comum de centenas de minerais e rochas e, em pequenas quantidades, possui distribuição praticamente universal. A Tabela 2 apresenta os principais minerais de ferro e algumas de suas características (Seely e Gordon, 1998).

Tabela 2 – Características dos principais minerais de ferro.

Mineral	Sistema cristalino	Fórmula química	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fe (%)
Magnetita	Cúbico hexoctahedral	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,1 – 5,2	72,36
Hematita	Trigonal-hexagonal Scalenoledral	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	69,94
Maghemita	Cúbico-tetartoidal	γ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	69,94
Ferrhidrita	Hexagonal escalenoledral	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .0,5(H <sub>2</sub> O)	3,8	66,21
Goethita	Ortorrômbico dipiramidal	α- FeO(OH)	3,3 – 4,3	62,85
Ferroxihita	Hexagonal	δ- FeO(OH)	4,2	62,85
Lepidocrocita	Ortorrômbico dipiramidal	γ- FeO(OH)	4	62,85
Pirrotita	Monoclínico prismático	FeS	4,6 – 4,7	62,33
Akaganeíta	Monoclínico prismático	Fe(O,OH,Cl)	3	55,75
Limonita	Ortorrômbico dipiramidal	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	3,6 – 4	60,00
Siderita	Hexagonal escalenoledral	FeCO <sub>3</sub>	3 – 3,9	48,20
Pirita	Cúbico diploidal	FeS <sub>2</sub>	5 – 5,2	46,55
Marcasita	Ortorrômbico dipiramidal	FeS <sub>2</sub>	4,9	46,55

Fonte: Webmineral. Acesso em: 20/04/2016.

## Hematita

Apesar da ampla distribuição dos minerais de ferro, apenas poucas classes minerais são consideradas economicamente exploráveis. Um desses minerais é a hematita, um dos minerais mais importantes devido a sua larga ocorrência em vários tipos de rochas e suas origens diversas. Ocorre como mineral primário associado a depósitos de veios, rochas ígneas, metamórficas e sedimentares e também como produto de alteração da magnetita (Dana e Hulburt, 1976; Derr *et al.*, 1992).

No Brasil, a hematita é um dos principais minerais presente nos minérios de ferro. As principais regiões produtoras de minério de ferro são: o Quadrilátero Ferrífero, a Província Mineral de Carajás e a região de Corumbá; contêm depósitos em rochas constituintes de FFB (formas ferríferas bandadas), chamadas no país de itabirito (Carvalho *et al.*, 2014).

### 4.1.1. Processamento do minério de Ferro

A escolha do processo de concentração de minério de ferro a ser aplicado vai depender de vários fatores, por exemplo, teor do minério, teor do concentrado que se desejam obter, composição química, associação mineralógica, características físico-químicas, tamanho de partícula e grau de liberação.

A Separação ou concentração de minerais exige que haja uma diferença física e/ou físico-química entre o mineral de interesse e os minerais de ganga. Duas propriedades físicas são as mais utilizadas na separação de minerais: densidade e susceptibilidade magnética. Quando não existir tais diferenças entre os minerais que se quer separar, existirá a necessidade de métodos de concentração mais complexos, como é o caso do processo de flotação (Fuerstenau *et al.*, 2007).

Os minérios de ferro de alto teor, que atendem naturalmente às especificações químicas do mercado consumidor, seguem geralmente as etapas de fragmentação, classificação por tamanho (processo a úmido) e desaguamento. As operações de classificação a úmido e desaguamento favorecem a remoção das lamelas argilosas, onde se concentram as impurezas indesejáveis, principalmente fósforo e alumina. Para a concentração de minérios de baixos teores de ferro são utilizados, em geral, métodos de separação

gravimétrica, separação magnética, separação eletrostática e flotação (Araujo *et al.*, 2003).

A seguir serão apresentados alguns dos mais importantes processos de concentração de minérios de ferro:

**a) Processo de concentração gravimétrica:** pode ser definida como um processo nos quais partículas de diferentes densidades, tamanhos e formas são separadas uma das outras por ação da força de gravidade ou por forças centrífugas. Os principais mecanismos atuantes no processo de concentração gravimétrica são os seguintes: (i) aceleração diferencial; (ii) sedimentação retardada; (iii) velocidade diferencial em escoamento laminar; (iv) consolidação intersticial; (v) ação de forças cisalhantes. Neste processo se utiliza de um meio fluido (água ou ar) para efetivar a concentração, os equipamentos tradicionalmente utilizados são os jigues, mesas vibratórias, espirais, cones e calhas (Lins, 2010).

**b) Processo de separação magnética:** é um método consagrado na área de concentração de minérios, a propriedade determinante neste processo é a suscetibilidade magnética. Baseado nesse fato, os minerais podem ser divididos em três grupos, de acordo com o seu comportamento quando submetidos a um campo magnético (natural ou induzido): ferromagnéticos (forte atração), paramagnéticos (média e fraca atração) e diamagnéticos (nenhuma atração). Os processos podem ser desenvolvidos via seca ou via úmida. Os equipamentos comumente utilizados são os tambores, correias, rolos, carrosséis e filtros (Sampaio *et al.*, 2010).

**c) Processo de concentração eletrostática:** é um processo de concentração de minérios que se baseia nas diferenças de algumas das propriedades dos minérios, tais como: condutibilidade elétrica, susceptibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais, forma geométrica, densidade, entre outras. Para promover a separação, é necessária a existência de dois fatores elétricos: (i) carga elétrica superficial das partículas ou polarização induzida, que lhes permitam sofrer a influência do campo elétrico; e (ii) um campo elétrico de intensidade suficiente para desviar uma partícula eletricamente carregada, quando em movimento na região do campo (Arvidson e Barnea, 1982).

A separação eletrostática está condicionada, entre outros fatores, ao mecanismo do sistema que produz as cargas superficiais nos diversos minerais a serem separados e à granulometria de liberação, que deve proporcionar uma partícula com massa suficiente para que haja uma atração efetiva por parte do campo elétrico aplicado. Para os equipamentos, ditos modernos, tal granulometria mínima situa-se em torno de 20  $\mu\text{m}$  (Arvidson e Barnea, 1982). Os

equipamentos comumente utilizados são os separadores eletrodinâmicos que operam com elevadas tensões e os separadores eletrostáticos de placas condutoras; compostos de duas placas, uma carregada negativamente e outra positivamente, com elevado gradiente de campo entre elas.

**d) Processo de concentração por flotação:** o processo baseia-se em induzir diferenças no comportamento de umectação (molhabilidade) em partículas de certos minerais que se deseja separar dos minerais de ganga, por meio da adição de agentes químicos com funções específicas. O processo é realizado em um equipamento que aera uma polpa previamente condicionada, separam-se minerais hidrofóbicos, coletados na espuma, dos minerais hidrofílicos, que afundam (Finch e Smith, 1979).

## 4.2. Processo de flotação

A flotação é um processo de separação que explora as diferenças nas propriedades de superfície entre as várias espécies minerais presentes no minério (Araujo e Peres, 1995). Em tal processo, partículas hidrofóbicas colidem e aderem às bolhas e são removidas do meio aquoso, enquanto partículas hidrofílicas permanecem suspensas no sistema, visto que colidem com as bolhas, mas não aderem às mesmas (Laskowski, 1986). O sistema de flotação contempla a presença de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelo material a separar, a fase líquida é a água e, finalmente, a fase gasosa é representada geralmente pelo ar e em outros casos gases como oxigênio e hidrogênio.

A liberação é um fator essencial que afeta fortemente a recuperação e o teor de produtos no processo de flotação. Se houver liberação inadequada, a separação será limitada. Na prática, os processos de cominuição são usados para redução mineralógica de matérias primas para o estado de partículas (King, 2001). No processamento mineral, a liberação dos constituintes valiosos de interesse dos constituintes dos resíduos é obtida através de operações de fragmentação (britagem e moagem), podendo ser intercaladas ou com etapas de separação por tamanho de partícula (Herbest *et al.*, 2003).

A seletividade é outro fator importante que influencia o processo de flotação, este fator baseia-se no fato de que a superfície de diferentes espécies minerais podem apresentar distintos graus de hidrofobicidade. O conceito de hidrofobicidade de uma partícula está associado à sua umectabilidade ou

"molhabilidade" pela água. Partículas mais hidrofóbicas são menos ávidas por água (substância apolares). O conceito oposto à hidrofobicidade é designado como hidrofiliidade (substância polar) (Whelan e Brown, 1956).

O processo de hidrofobização ocorre através da utilização de reagentes surfactantes que se adsorvem na superfície das partículas minerais. A adsorção pode ser considerada como partição preferencial dos adsorventes (surfactantes e espécies inorgânicas) na região interfacial (interface sólido/líquido) resultante de mudanças de energia favoráveis. Assim, quando uma espécie surfactante se adsorve sobre uma bolha ou partícula, a remoção de cadeias hidrocarbonadas da água permite que os dipolos da água e os íons dissolvidos interajam uns com os outros sem que uma espécie não polar as separe. Tal adsorção resulta em condições favoráveis de flotação com respeito à bolha e às partículas sólidas (Somasundaran *et al.*, 1964; Fuerstenau e Somasundaran, 2003).

Portanto, o sucesso do processo de flotação depende de diferentes fatores, tais como o tamanho de bolha, tamanho de partícula, velocidade da bolha, velocidade da partícula, densidade de polpa. Dependem também da química de superfície como, por exemplo, o pH da suspensão, a carga superficial (potencial Zeta), hidrofobicidade (ângulo contato) e forças de tensão superficial (Harvey *et al.*, 2005; Hunter *et al.*, 2008; Farrokhpay, 2011).

#### **4.2.1. Probabilidade de flotabilidade**

O sucesso do processo de flotação depende da eficiência da colisão e da adesão das partículas minerais às bolhas. Quando a colisão ocorre a partícula se aproxima e desliza em torno da bolha. O tempo de contato entre a partícula e bolha é chamado tempo de contato ( $t_c$ ). A partícula então precisa quebrar o filme líquido em torno da bolha e promover o contato de três fases (sólido/líquido/gás). O tempo para este contato é chamado tempo de indução ( $t_i$ ). Se o tempo de contato é maior do que o tempo de indução a adesão bolha-partícula ocorre (Tortorelli *et al.*, 1997).

A probabilidade de coleta ( $P'$ ) das partículas de interesse depende da colisão bolha-partícula; porém, nem todas as colisões entre partículas e bolhas resultam em coleta. Somente as partículas com maior grau de hidrofobicidade aderem à superfície das bolhas de ar. Assim, a probabilidade de uma partícula ser coletada por uma bolha de ar na polpa pode ser relacionada com o produto

da probabilidade de cada um dos subprocessos envolvidos na flotação conforme descrito por Yoon (Equação 1):

$$P' = P_c P_a (1 - P_d) \quad (1)$$

onde:  $P_c$ : probabilidade de colisão;  $P_a$ : probabilidade de adesão e  $P_d$ : probabilidade de destacamento.

### Probabilidade de colisão

A probabilidade de uma colisão de bolha-partícula depende do tamanho de partícula ( $D_p$ ), e do tamanho da bolha ( $D_b$ ). Também depende das condições de escoamento de líquido, viscosidade da polpa e densidade da partícula e da polpa. Cálculos teóricos para alguns tipos de fluxo bem definidos produziram a Equação 2 para a probabilidade de colisão (Yoon, 2000).

$$P_c = A' \left( \frac{D_p}{D_b} \right)^{n'} \quad (2)$$

onde os coeficientes  $A'$  e  $n'$  são mostrados na Tabela 3 para três regimes de escoamento diferentes. Estes coeficientes foram considerados para um fluxo em torno de uma bolha simétrica. Na prática, o fluxo em torno das bolhas é sempre assimétrico, porém os valores apresentados nesta Tabela podem ser usados para uma indicação da probabilidade de colisão (Yoon, 2000).

Tabela 3 – Valores de  $A'$  e  $n'$  para diferentes tipos de fluxo.

Tipo de fluxo	Número de Reynolds	$A'$	$n'$
Stokes (Gaudin, 1957)	$0 < Re < 300$	1,5	2
Intermediário (Weber e Paddock, 1983)	$300 < Re < 10^4 - 10^5$	$1,5 \left[ 1 + \frac{(3/16)(Re - 300)}{1 + 0,249 Re^{0,56}} \right]$	2
Potencial (Sutherland, 1948).	$Re > 10^5$	3	1

Re: Número de Reynolds da bolha.

### Probabilidade de adesão

A probabilidade de adesão bolha-partícula depende fortemente da hidrofobicidade das partículas. Após entrar em contato com a bolha, a partícula

começa a deslizar sobre a superfície da bolha e reside nela durante um tempo finito que é geralmente denominado tempo de deslizamento ( $t_s$ ). A magnitude deste período de deslizamento é determinada pela velocidade com que o líquido arrasta o sólido ao longo da superfície da bolha (Yoon, 2000).

O tempo necessário para que ocorra a adesão é chamado de tempo de indução ( $t_i$ ). Yoon e Luttrell (1989) calcularam o tempo de deslizamento da partícula sobre a bolha. A adesão partícula-bolha ocorrerá quando o tempo de deslizamento for maior do que o tempo de indução. Assim, a partícula terá o tempo necessário para afinar e provocar a ruptura do filme líquido entre bolha e partícula. Utilizando este critério foi apresentada a seguinte equação para a  $P_a$  :

$$P_a = \sin^2 \left[ 2 \tan^{-1} \exp \left( \frac{-(45 + 8 \text{Re}^{0.72} u_b t_i)}{15 D_b (D_b / D_p + 1)} \right) \right] \quad (3)$$

onde:  $u_b$  é a velocidade de ascensão da bolha. Esta expressão pode ser aplicada para uma faixa de Reynolds intermediário. O tempo de indução ( $t_i$ ) é fortemente dependente da hidrofobicidade da partícula e pode ser determinada de forma rotineira em laboratório, utilizando um dispositivo relativamente simples (Yordan e Yoon, 1986). A Equação 3 pode ser útil para determinar a  $P_a$  de valores de  $t_i$  determinada sob várias condições de reagentes.

### Probabilidade de destacamento

Partículas minerais, principalmente de maiores diâmetros, podem ser destacadas nos sistemas de flotação. Quando o contato das três fases é formado, o agregado só pode ser separado por algum fator externo, como a energia de um campo turbulento. Um agregado bolha-partícula que entra em um redemoinho turbulento rodará com uma frequência apropriada ao tamanho do mesmo e, se a energia cinética da partícula excede o trabalho de adesão, a partícula destacará (Schulze, 1992).

Segundo Yoon e Mao (1996) a probabilidade de destacamento ( $P_d$ ) pode ser expressa mediante a Equação 4:

$$P_d = \exp \left( - \frac{\gamma_{GL} \pi R_p^2 (1 - \cos \theta)^2 + E_1}{E_k} \right) \quad (4)$$

onde:  $\gamma_{GL}$  é a interfase gás/líquido;  $R_p$  é o raio da partícula;  $E_1$  é a barreira de energia e  $E_k'$  é a energia cinética.

A Equação 4 sugere que uma partícula poderá ser destacada de uma bolha se sua energia cinética for maior do que a soma do trabalho de adesão e a energia de separação. A função exponencial foi usada porque as múltiplas pequenas partículas na superfície da bolha teriam valores de  $E_k'$  distribuídos (Yoon e Mao, 1996).

#### **4.2.2. Carga superficial de uma partícula**

A carga superficial das partículas minerais é originada pela imersão de um sólido em uma solução aquosa o que produz uma região elétrica heterogênea na interface sólido/líquido. Um excesso de carga (positiva ou negativa) aparentemente fixa na superfície sólida é equilibrada por uma região difusa de igual carga, porém, polo contrário (contraíons), esta interação das interfaces é chamada de dupla camada elétrica (Fuerstenau e Pradip, 2005).

O surgimento da carga superficial é ocasionado pela ruptura das ligações químicas dos minerais pelo processo de fragmentação, ocasionando o aparecimento de cargas superficiais em meio aquoso pela subsequente adsorção de íons presentes nesse meio. Outros mecanismos de adsorção e geração de carga na superfície de partículas ocorrem pela adsorção e dessorção de íons na rede cristalina, dissolução não estequiométrica ou por defeitos na rede cristalina (Leja, 1982). Além disso, a intensidade da carga superficial resultante é função do grau de acidez ou basicidade do grupamento da superfície e do pH da solução (Zhao *et al.*, 1994).

##### **4.2.2.1. Carga superficial dos óxidos de ferro**

As cargas superficiais dos minerais desempenham um papel fundamental na flotação de minério de ferro, uma vez que a adsorção de coletores de quartzo e óxidos de ferro é de natureza eletrostática. A adsorção de depressores, tais como amido e dextrina, em quartzo e óxidos de ferro são afetados pelas forças eletrostáticas entre as moléculas de polímero e as partículas minerais. Além disso, as lamas que têm um efeito prejudicial na flotação de minério de ferro,

também são influenciadas pelas interações eletrostáticas entre as lamelas e as partículas minerais grosseiras. Em geral, as interações eletrostáticas entre reagente/partícula e partícula/partícula são questões fundamentais no estudo da flotação de minérios de ferro. Por outro lado, as propriedades de superfície da hematita são determinadas pela presença de grupos funcionais sobre as superfícies da hematita. Em geral, os diferentes grupos funcionais podem ser encontrados nas superfícies da hematita quando imersos em solução aquosa (Ma, 2012).

Nesse sentido, o caráter da carga superficial dos óxidos de ferro é determinado pela concentração relativa de  $H^+$  e  $OH^-$  em solução, como mostrado nas Equações 5 e 6:



As constantes de equilíbrio são dadas pelas Equações 7 e 8:

$$K_1 = \frac{\{\equiv FeOH\} \cdot [H^+]}{\{\equiv FeOH_2^+\}} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{\{\equiv FeO^-\} \cdot [H^+]}{\{\equiv FeOH\}} \quad (8)$$

Enquanto que os grupos  $\equiv FeO^-$  são responsáveis pela carga negativa das superfícies dos óxidos de ferro, os grupos  $\equiv FeOH_2^+$  são responsáveis pela carga positiva. Os grupos  $\equiv FeO^-$  e  $\equiv FeOH_2^+$  podem coexistir na superfície dos óxidos de ferro. Quando a densidade dos grupos  $\equiv FeO^-$  for maior do que a densidade dos grupos  $\equiv FeOH_2^+$  a carga líquida total da partícula do óxido de ferro será negativa. Quando a densidade dos grupos  $\equiv FeO^-$  e  $\equiv FeOH_2^+$  são iguais à carga total da partícula de óxido de ferro será zero. Nesse sentido, quando a densidade dos grupos  $\equiv FeO^-$  for menor do que os grupos  $\equiv FeOH_2^+$ , a carga total da partícula de óxido de ferro será positiva. Por conseguinte, a magnitude relativa das constantes de equilíbrio  $K_1$  e  $K_2$  nas Equações 7 e 8 determina a carga total da superfície do óxido de ferro. A Tabela 4 apresenta

valores de  $pK$  para alguns óxidos de ferro. Stumm (1992) apresentou uma esquematização do comportamento das cargas superficiais da hematita em meio aquoso em pH ácido, neutro e básico corroborando a explicação antes detalhada (Figura 1).

Tabela 4 – Valores de  $pK_1$  e  $pK_2$  para alguns óxidos de ferro.

Mineral	$pK_1$	$pK_2$	Referência
Hematita	5,8	11,1	James e Parks, 1982
	6,7	10,1	Breeuwsma e Lyklema, 1973
Goethita	7,09	11,11	Lumsdom e Evans, 1994
	6,7	9,0	Muller e Sigg, 1992
Magnetita	5,6	-	Regazzoni <i>et al.</i> , 1983
	5,6	-	Astumian <i>et al.</i> , 1981

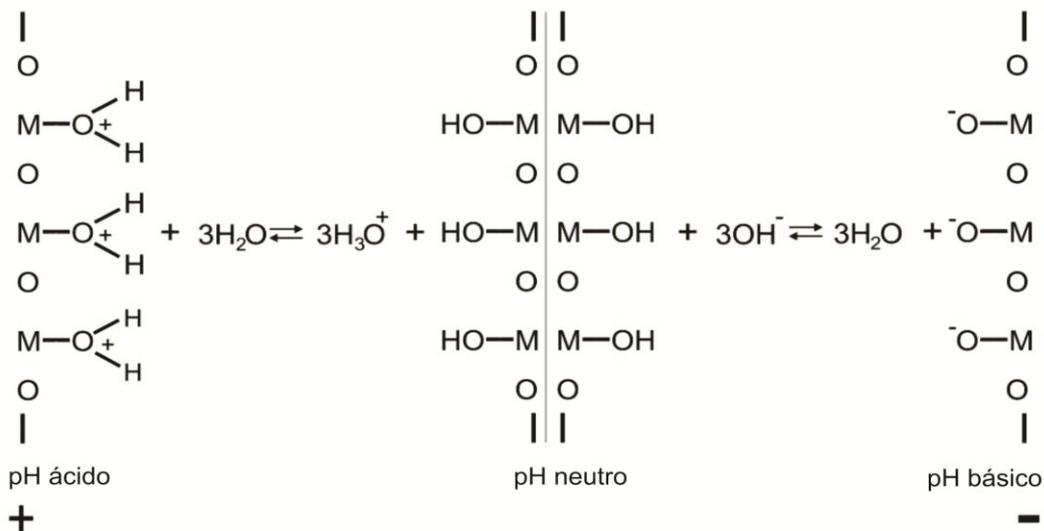


Figura 1 – Carga superficial do óxido de ferro ou hidróxido por meio da reação com a água (Stumm, 1992).

#### 4.2.3. Termodinâmica das interfaces

O processo de concentração por flotação é caracterizado pelo envolvimento das fases sólida, líquida e gasosa. Desse modo, para a compreensão do processo de flotação, é necessário conhecer as propriedades físico-químicas de superfície, estabelecendo a natureza e a ligação entre as interfaces: líquido/gás, sólido/líquido e sólido/gás.

#### 4.2.3.1. Processo de adsorção nas interfaces

O conceito de energia livre superficial fornece uma base satisfatória para explicar a maioria dos fenômenos que são pertinentes ao processo de flotação. A adsorção de uma interface é descrita pela equação de adsorção de Gibbs. A equação representa quantitativamente a variação da tensão superficial devido à adsorção de um ou de vários componentes de acordo com a Equação 9:

$$d\gamma = -S_s dT - \sum_{i=1}^i \Gamma_i d\mu_i \quad (9)$$

onde:  $\gamma$  é a energia livre superficial por unidade de área;  $T$  é a temperatura absoluta;  $S_s$  é a entropia superficial por unidade de área;  $\mu_i$  é o potencial químico das várias espécies em solução;  $\Gamma_i$  é a densidade de adsorção da espécie  $i$  na interface.

#### 4.2.3.2. Interface líquido/gás

A adsorção da interface líquido/gás no processo de flotação depende da composição química dos surfactantes. Os compostos tensoativos possuem uma natureza anfifílica, conseqüentemente, apresentam uma porção hidrofóbica e hidrofílica, resultando no acúmulo da interface gás/líquido, e esse acúmulo provoca a redução da tensão superficial, a diminuição da tensão interfacial irá depender da concentração do surfactante até atingir a concentração micelar crítica (CMC).

A partir da Equação de Gibbs (9), considerando uma temperatura constante temos a Equação 10:

$$d\gamma = -\sum_{i=1}^i \Gamma_i d\mu_i \quad (10)$$

O potencial químico de uma espécie em solução é relacionado com a atividade  $a_i$  mediante a Equação 11:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (11)$$

Derivando o potencial químico tem-se a Equação 12:

$$d\mu_i = RTd(\ln a_i) \quad (12)$$

Substituindo a Equação (12) na Equação (10) tem-se a Equação 13:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_i} \quad (13)$$

A Equação 13 representa a densidade de adsorção na interface líquido/gás. Se um íon ou molécula é adsorvida na interface líquido/gás, diz-se que tem uma densidade de adsorção  $\Gamma_i$  positiva e, portanto, é um material hidrofóbico. Por outro lado, se o íon ou molécula não é adsorvido na interface diz-se que tem uma densidade de adsorção negativa e desta forma é um material hidrofílico.

#### 4.2.3.3. Interface sólido/líquido

A interface sólido/líquido é importante nos processos de concentração por flotação, floculação, aglomeração, separação gravimétrica, moagem e filtragem. A adsorção de íons nesta interface depende de fatores como a composição química, estrutura da superfície mineral e dupla camada elétrica. Os mecanismos de adsorção na superfície mineral podem ser de natureza química ou física (Gregg *et al.*, 1967). A Equação de Stern-Grahame define a densidade de adsorção da espécie  $i$  no plano de Stern (Equação 14).

$$\Gamma_i = 2R_i a_i \exp\left(\frac{-\Delta\gamma_{ads}^o}{RT}\right) \quad (14)$$

onde:  $R_i$  é o raio do íon adsorvido;  $a_i$  é a atividade da espécie  $i$  na solução;  $\Delta\gamma_{ads}^o$  é a energia livre padrão de adsorção e  $R$  a constante dos gases.

A energia livre padrão de adsorção ( $\Delta\gamma_{ads}^o$ ) é a força impulsora da adsorção e é dividida em diversas interações que contribui na adsorção, pode ser definida conforme a Equação 15:

$$\Delta\gamma_{ads}^o = \Delta\gamma_{eletr}^o + \Delta\gamma_{quím}^o + \Delta\gamma_{CH_2}^o + \Delta\gamma_{H_2O}^o + \dots \quad (15)$$

onde:  $\Delta\gamma_{eletr}^o$  é a contribuição eletrostática;  $\Delta\gamma_{quím}^o$  é a energia das ligações químicas (covalentes);  $\Delta\gamma_{CH_2}^o$  é a energia das associações das cadeias de hidrocarbonetos e  $\Delta\gamma_{H_2O}^o$  é a energia referente à solvatação do íon na superfície mineral.

No caso da adsorção ser unicamente do tipo eletrostático a  $\Delta\gamma_{ads}^o$  será representada conforme a Equação 16:

$$\Delta\gamma_{ads}^o = \Delta\gamma_{elect}^o = NF\psi_s \quad (16)$$

Considerando o potencial no plano de Stern igual ao potencial Zeta então tem-se a Equação 17:

$$\Delta\gamma_{ads}^o = \Delta\gamma_{elect}^o = NFZ \quad (17)$$

onde:  $N$  é a carga ou valência do íon adsorvido;  $F$  é a constante de Faraday;  $\psi_s$  é o potencial no plano de Stern e  $Z$  é o potencial Zeta.

Desta forma a Equação de Stern-Grahame (14) considerando o potencial Zeta ficará conforme a Equação 18:

$$\Gamma_i = 2R_i a_i \exp\left(\frac{NFZ}{RT}\right) \quad (18)$$

Quando ocorre a formação de hemimicelas a equação da densidade de adsorção rescreve-se conforme apresentado na Equação 19:

$$\Gamma_i = 2R_i a_i \exp\left(\frac{NFZ + \Delta\gamma_{CH_2}^o}{RT}\right) \quad (19)$$

#### 4.2.3.3.1. Dupla camada elétrica

A interface sólido/líquido pode ser descrita através do modelo da dupla camada elétrica (DCE), constituída de uma camada compacta (próximo à partícula) e uma camada difusa (em direção ao seio da solução) conforme esquematizado na Figura 2. A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. Esta é uma primeira etapa necessária para compreender muitas observações experimentais referentes às propriedades eletrocinéticas e estabilidade de sistemas coloidais com partículas carregadas (Bueno *et al.*, 2008).

A formação da dupla camada elétrica na interface sólido/líquido ocorre pela atração de íons de carga elétrica contrária à carga do sólido, denominados contraíons, visando desta forma o equilíbrio da carga na interface. A DCE da partícula mineral geralmente refere-se ao perfil de concentração de íons que se desenvolvem em torno de uma partícula mineral carregada numa solução de eletrólito. A adsorção de íons presentes no meio aquoso sobre a superfície dos sólidos é classificada em específica e não específica (Sposito, 1998).

Segundo Fuerstenau e Pradip (2005) a DCE na interface sólido/líquido desempenha um papel abrangente em muitas operações de processamento mineral. No processo de flotação, a DCE é de vital importância para entender alguns efeitos físico-químicos de superfície encontrados neste sistema e incluem:

- ✓ A floculação e a dispersão de suspensões minerais são controladas por interações da dupla camada elétrica, fenômenos de dispersão também são de crucial importância no processo de flotação;
- ✓ O sinal e a magnitude da carga superficial da partícula mineral controla a adsorção física dos agentes de flotação;
- ✓ Uma carga superficial elevada pode inibir a quimissorção de coletores.

A adsorção de coletores na interface sólido/líquido é controlada em muitos casos pela DCE. Portanto, os fatores responsáveis pela carga superficial da partícula mineral estão relacionados, não somente, com o tipo de mineral e sua estrutura cristalina, como também, com o comportamento dos íons que são adsorvidos na sua superfície. A compreensão do processo de adsorção dos diferentes reagentes usados no processo de flotação é de fundamental

importância, pois a compreensão da natureza e da forma da adsorção podem gerar consequências práticas no processo como melhora de seletividade, recuperação e eventualmente otimização da rota de processamento (Fuerstenau e Han, 2002).

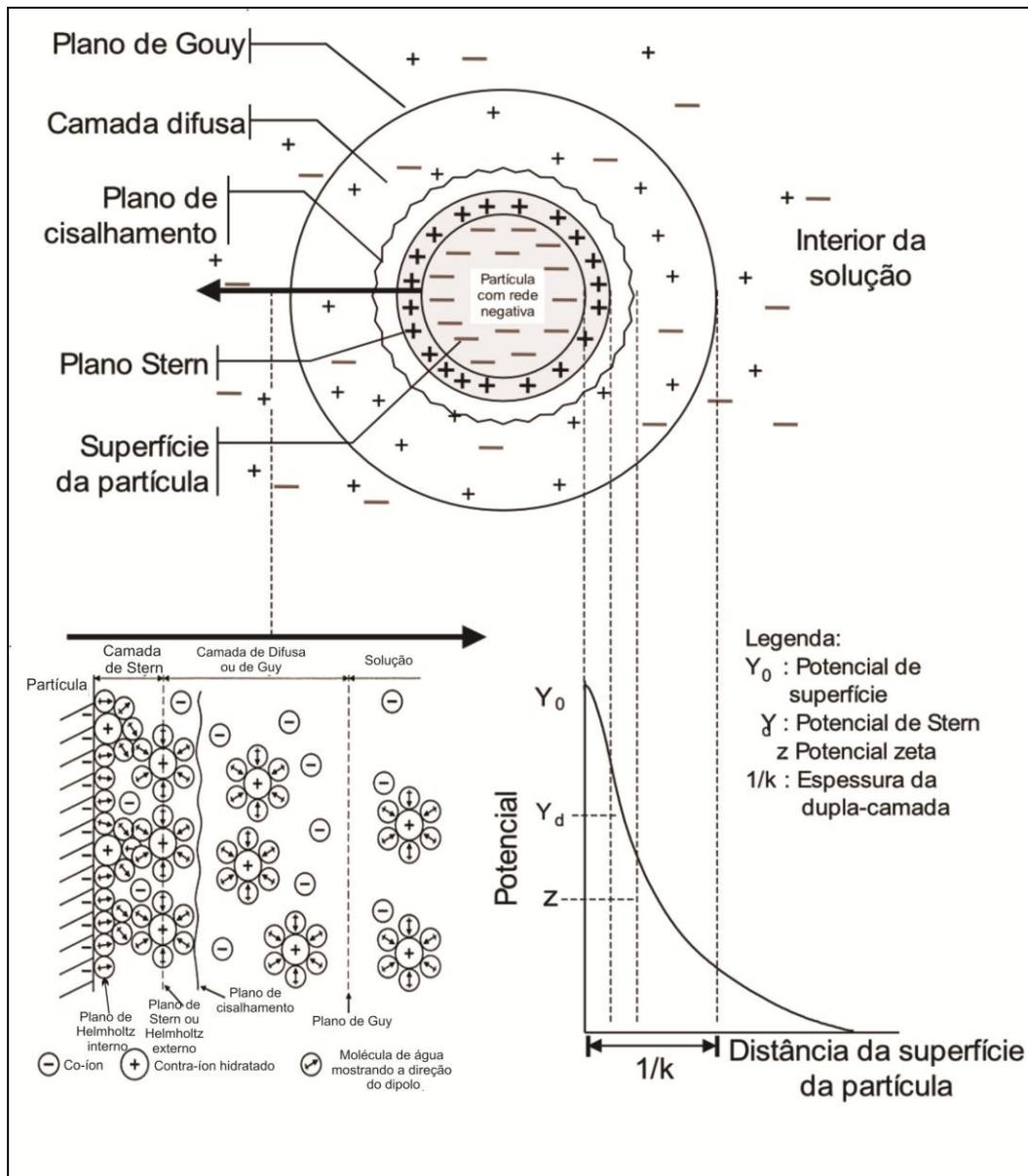


Figura 2 – Ilustração esquemática da estrutura de formação da dupla camada elétrica.

(Junior e Varanda, 1999).

#### 4.2.3.3.2. Potencial Zeta

A medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido no qual se desenvolve é chamada de Potencial Zeta e mede o potencial de uma partícula em movimento livre em um líquido. Quando a

partícula coloidal é submetida a uma diferença de potencial, ela migra para o polo de sinal contrário à sua carga primária. Os contraíons que se encontram na camada compacta estão fortemente atraídos à partícula e são capazes de migrarem junto com ela. Mas nem todos os que estão na camada difusa possuem esta capacidade. Pode-se imaginar um plano no interior da camada difusa que corresponde ao limite desta capacidade de acompanhamento da partícula, isto é, as cargas que estão até este plano são capazes de acompanhar a partícula e as que estão fora não. Este plano é chamado de plano de cisalhamento (Hunter, 1981).

O potencial máximo de repulsão eletrostática ocorre exatamente na superfície da partícula; é ele que tem que ser neutralizado para a desestabilização da partícula, mas é muito difícil de ser medido. O que pode ser medido é o potencial manifestado no plano de cisalhamento, que é o chamado potencial Zeta, porque corresponde ao potencial das cargas que estão dentro do plano de cisalhamento e pode ser medido por eletroforese, uma vez que estas cargas migrarão com a partícula para o polo de sinal contrário (Shaw e Costello, 1991).

O potencial Zeta é um importante parâmetro a ser medido com auxílio da eletrocinética. As técnicas mais usadas na determinação do potencial Zeta são a eletroforese e o potencial de escoamento. A técnica de eletroforese consiste em medir a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma suspensão aquosa (as partículas eletricamente carregadas, suspensas em uma polpa, movimentam-se sob a ação de um campo elétrico aplicado). O potencial Zeta é dado pela Equação 20:

$$Z = \frac{4\pi dq}{D} \quad (20)$$

onde  $q$  é a carga da partícula,  $d$  é a espessura da zona de influência da carga da partícula e  $D$  é constante dielétrica do líquido.

O ponto de carga zero (PCZ) é uma descrição fundamental de uma superfície e é mais ou menos o ponto em que a concentração total de sítios superficiais aniônicos é igual ao total concentração de sítios superficiais catiônicos. O PCZ é definido como o logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial (IDP) correspondente à carga real de superfície nula ( $\sigma_0=0$ ). É determinado por medida direta da adsorção dos IDP.

O ponto isoelétrico (PIE) é correspondente à carga líquida nula no plano de cisalhamento ( $\sigma_z=0$ ) na presença de eletrólitos indiferentes; define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do potencial Zeta na presença de um eletrólito indiferente. Considerando um sistema em que íons  $H^+$  e  $OH^-$  sejam os íons determinantes do potencial (IDP), o PIE é aquele para o qual o potencial Zeta é zero (Hunter, 1981).

Observa-se muitas vezes na literatura o uso de PCZ e PIE como quaisquer condições de carga zero; contudo, esses conceitos são distintos. Apenas quando não ocorre adsorção específica o PCZ é igual ao PIE. O PIE é bem definido para minerais cujos IDP são  $H^+$  e  $OH^-$ .

#### 4.2.3.4. Contato de três fases

O sistema inicial de flotação é composto principalmente por dois tipos de interfaces: sólido/líquido e líquido/gás. A formação do agregado partícula-bolha compreende a destruição dessas interfaces para formação de uma nova interface, a sólido/gás. Esse fenômeno só é viável se for termodinamicamente favorável e, para tanto, é necessário que haja uma redução na energia livre do sistema. A Equação (21) de Dupré representa essa situação:

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} - \gamma_{LG}) \quad (21)$$

Só é possível formar essa nova interface se a superfície do mineral, que inicialmente era hidrofílica, for transformada em uma superfície hidrofóbica, o que normalmente é feito pela adição de reagentes. O ângulo de contato é uma ferramenta para determinar o caráter hidrofóbico de uma partícula, podendo ser representado esquematicamente pela Figura 3 e relaciona-se com a Equação de Young (22).

A Equação de Young (22) estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas, onde o ângulo de contato  $\theta$  depende da tensão superficial ou energia livre superficial,  $\gamma$ , das três interfaces (Finch e Smith, 1979):

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (22)$$

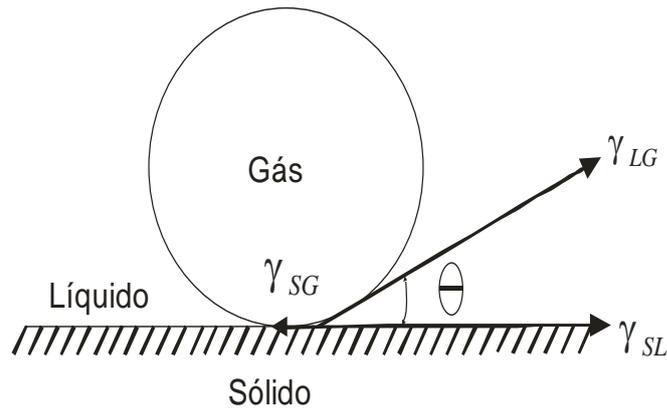


Figura 3 – Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio (Shergold,1984).

onde  $\theta$  é o ângulo de contato e  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LG}$  as energias interfaciais nas interfaces sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás. Para que a flotação ocorra deve criar-se uma interface sólido/gás com a destruição simultânea das interfaces sólido/líquido e líquido/gás de igual área. Para que aconteça a adesão de uma partícula mineral a uma bolha de ar têm-se as seguintes interfaces apresentadas na Equação 23:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} < \gamma_{LG} \quad (23)$$

A mudança na energia livre ( $\Delta G$ ) associada com a criação da interface sólido/gás, se obtém a partir da Equação 23 e é apresentada na Equação 24:

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (24)$$

A  $\Delta G$  é citada às vezes como o trabalho de adesão entre a bolha e a superfície mineral ou como a tenacidade de adesão. Para que a flotação seja possível, uma interface sólido/gás deve ser formada. Nesta condição, a energia livre do sistema será menor do que zero.

Combinando a Equação de Young (22) com a forma apropriada da Equação de Dupré (21), obtém-se a equação de Young-Dupré (Equação 25), a qual fornece o critério termodinâmico para a flotação:

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad (25)$$

A Equação 25 é usada com frequência para analisar o processo de flotação: quanto mais negativa a  $\Delta G$  maior será a probabilidade da flotação da partícula.

Além da condição termodinâmica, as Equações de Young (22) e de Young-Dupré (25) introduzem o conceito que a flotabilidade de um sólido é controlada pela energia superficial. Dessa forma, o processo de flotação pode ser visto como a arte e a ciência de converter os sólidos de energia superficial alta em sólidos de energia superficial baixa (hidrofóbicos). Assim, as moléculas do surfactante interagem com o sólido, além das interações com as outras interfaces disponíveis, causando uma diminuição da energia superficial do sólido,  $\gamma_s$ , sendo que esses valores devem ser menores que os obtidos na interface líquido/gás,  $\gamma_{LG}$  (Monte e Peres, 2010).

#### **4.2.4. Influência do tamanho de partícula na flotação**

O tamanho de partícula é uma variável importante no processo de flotação. Nenhum processo pode concentrar satisfatoriamente todos os tamanhos de partícula mineral; nesse sentido, a escolha de um processo de concentração será determinada pelo tamanho de partícula ou faixa granulométrica a ser processada. No processo de flotação, a recuperação de uma determinada faixa de tamanho de partícula depende do sistema mineral usado (Figura 4). Além disso, fatores operacionais influenciam na recuperação e eficiência do processo, como por exemplo, equipamento operacional, concentração de reagentes, hidrodinâmica do sistema, distribuição granulométrica e tempo de residência (Trahar, 1981).

A baixa recuperação na flotação de partículas finas e ultrafinas é provocada pela baixa probabilidade de colisão e adesão bolha-partícula, dificuldade de superar a barreira energética entre elas, arraste mecânico (*entrainment* e *entrapment*), recobrimento por lamas (*slimes coating*), elevada adsorção de reagentes, baixa seletividade, alta área superficial por unidade de massa, baixa cinética de flotação, oxidação superficial e alterações mineralógicas (Trahar e Warren, 1976; Weber e Paddock, 1983; Trahar, 1981; Schulze *et al.*, 1989; Yoon, 2000; Pease *et al.*, 2006; Waters, 2008; Shahbazi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2015).

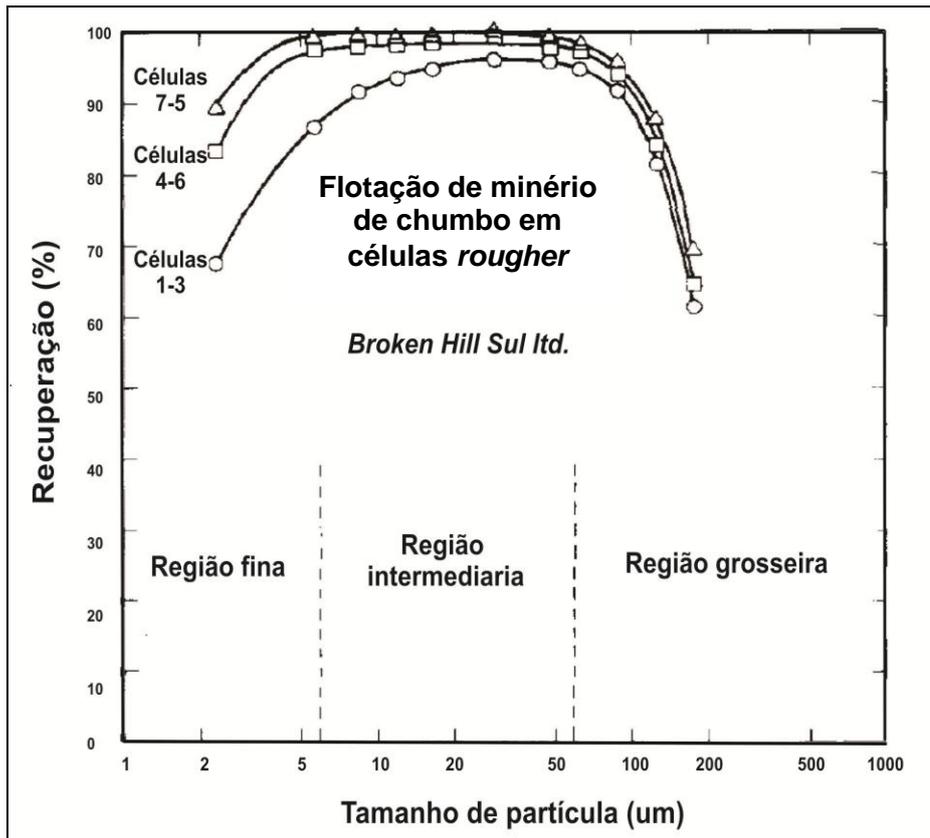


Figura 4 – Influência do tamanho de partícula na recuperação mineral no processo de flotação de minério de chumbo na etapa *rougher* em Broken Hill Sul Ltd (Trahar, 1981).

Fuerstenau (1980) estudou os efeitos da baixa massa e *momentum* das partículas finas em sistemas de flotação e demonstrou que as partículas sofrem o arraste hidrodinâmico pelas linhas de fluxo de água o que diminui a probabilidade de colisão com as bolhas de espuma.

Bazin e Proulx (2001) realizaram estudos de flotação de partículas grosseiras comprovando a maior superfície específica das partículas finas em comparação às partículas grosseiras; neste estudo, o consumo de coletor requerido para produzir um dado grau de cobertura de superfície foi muito maior nas partículas finas quando comparadas com as partículas grosseiras. No estudo realizado uma mistura de partículas finas e grossas foi colocada em contato com uma dada dosagem de coletor, grande parte do coletor foi consumida pelas partículas finas, não permitindo uma hidrofobização adequada da superfície das partículas grosseiras. Com isso, a eficiência de flotação destas partículas foi baixa.

Peres e Salum (2004) observaram que a perda de seletividade no processo de flotação é provocada pelas lamelas mediante o fenômeno denominado *slimes coating*, onde a atuação de forças intermoleculares de longo

alcance, similares às forças que determinam a interação partícula/bolha, promovem a aderência de lamas nas partículas maiores, mudando suas características superficiais.

Diferentes autores ao abordar a influência do tamanho de partícula na flotação, normalmente, definem o que é partícula fina ou grossa de forma indistinta, nesse sentido é importante ter cuidado quando se fala de finos e grossos. Apesar de discordâncias entre os diferentes autores para a classificação de tamanho de partícula, Sivamohan e Forssberg (1985) classificaram o tamanho de partícula de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 – Classificação de partículas pelo tamanho.

<b>Classificação</b>	<b>Tamanho (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Grossos	>500
Médios	<500
Finos	<100
Superfinos ou pré-colóides	<20
Ultrafinos ou quase-colóides	<10
Colóides	<1
Supercolóides	<0,2

Fonte: Sivamohan e Forssberg, 1985.

#### **4.2.5. Influência do tamanho de bolha na flotação**

A influência do tamanho de bolha repercute na eficiência dos processos de flotação. Quanto menor o tamanho das bolhas melhor a recuperação de finos devido à maior área superficial da bolha (Ralston e Dukhin, 1999). Alguns fenômenos são dependentes da estabilidade da bolha, a qual esta relacionada à tensão superficial na interface líquido/gás. O uso dos surfactantes (espumantes) ajuda a manter a estabilidade da bolha devido às moléculas dos espumantes se alojarem na interface e reduzirem a tensão superficial (Shi e Zheng, 2003).

Os fenômenos de colisão, adesão e transporte fazem parte do processo de flotação e estão relacionados aos tamanhos das bolhas. Cho e Laskowski (2002) observaram um aumento da probabilidade de colisão com a redução do diâmetro da bolha e também uma maior probabilidade de adesão e boa estabilidade do agregado bolha/partícula.

Por outro lado, a estabilidade do agregado bolha/partícula resultará no transporte bem sucedido, este processo depende diretamente da estabilidade da bolha, pois quanto menor o diâmetro da bolha, mais estável será o agregado bolha/partícula (Yoon, 2000).

O tamanho das bolhas está relacionado também aos fenômenos de formação da espuma. O agregado formado na zona de polpa é transportado para zona de espuma onde as partículas são recuperadas (Xu *et al.*, 2003). Quando o agregado atinge a zona de espuma, as bolhas estáveis passam a tomar uma nova forma, com tendência a esfericidade, devido à aglomeração de bolhas na zona de polpa. Muitas bolhas chegam a sofrer coalescência, fazendo com que algumas partículas que foram capturadas escapem da zona de fixação da bolha, escoando com as partículas hidrofílicas que foram transportadas pelo arraste mecânico. No entanto, entende-se que bolhas menores e estáveis promovem um corpo de espuma de melhor estabilidade (Aldrich e Feng, 2000).

### **4.3.**

#### **Processo de eletroflotação**

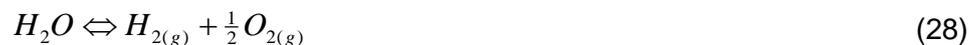
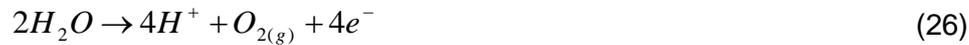
A eletroflotação é uma das variações do processo de flotação onde a fase gasosa é produzida pela eletrólise da solução aquosa. A técnica da eletroflotação mostra-se extremamente versátil e competitiva em relação às técnicas de sedimentação que requerem grandes áreas e volumes para operação. É também competitiva frente às outras técnicas de flotação como flotação por ar dissolvido e flotação por ar disperso, pois as unidades de eletroflotação são menores, mais compactas, necessitam de menor manutenção e custo operacional que outras unidades de flotação (Zouboulis e Matis, 1995).

#### **4.3.1.**

##### **Processo eletrolítico de formação de bolhas**

A eletroflotação é baseada na geração de bolhas de oxigênio e hidrogênio formados pela eletrólise da água. Além disso, a eletrólise é um processo eletroquímico que ocorre quando se aplica uma diferença de potencial elétrico a dois ou mais eletrodos submersos em uma solução em presença de eletrólitos condutores. Caracteriza-se pela ocorrência de reações eletroquímicas de oxirredução numa solução com eletrólitos e na superfície dos eletrodos. Com a passagem de corrente elétrica pelo sistema, há um fluxo de elétrons que se desloca do ânodo em direção ao cátodo. O ânodo é o eletrodo em que há remoção de elétrons ocorrendo oxidação das espécies, enquanto que o cátodo é o que recebe o fluxo de elétrons, onde ocorre a redução (Bagotsky, 2006). Este processo físico-químico de geração de gás a partir de eletrodos pode ser dividido em três fases: nucleação, crescimento e desprendimento.

O oxigênio é formado no ânodo (Equação 26), enquanto que o hidrogênio é formado no cátodo (Equação 27). A reação global da eletrólise da água é apresentada na Equação 28. Estes gases podem ser usados separadamente ou em conjunto no processo de eletroflotação.



### Cálculo da energia mínima para a eletrólise da água

A energia de célula mínima necessária para o início da eletrólise ( $E_{cel}^o$ ) é dada sobre condições padrão de pressão e temperatura constantes mediante a Equação da energia livre de Gibbs padrão para um trabalho elétrico conforme a Equação 29:

$$\Delta G^o = -nFE_{cel}^o \quad (29)$$

onde  $n$  é o número de elétrons transferidos e  $F$  é a constante de Faraday. As condições de uma célula eletroquímica fechada variam ligeiramente quando comparadas com as das condições padrão de uma célula aberta; então as condições da célula aberta onde a  $P$  e  $T$  são constantes pode-se considerar igual às da célula fechada onde a  $V$  e  $T$  são constantes; porque a variação do volume de uma célula é muito pequena quando comparado com a da pressão. Portanto,  $\Delta A^o$  (energia livre de Helmholtz) pode ser usada em vez da  $\Delta G^o$ . A energia necessária para um elétron superar a barreira de energia de Helmholtz é dada a partir da Equação 29 para a obtenção de  $E_{cel}^o$  conforme a Equação 30:

$$E_{cel}^o = \frac{-\Delta A^o}{nF} \quad (30)$$

Também são apresentadas as Equações para a energia livre Helmholtz (31) e energia livre de Gibbs (32).

$$\Delta A^{\circ} = \Delta H^{\circ} - TR\Delta\eta - T\Delta S^{\circ} \quad (31)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (32)$$

Os valores nas condições de 1 bar e 25 °C são:

$$\Delta H^{\circ} : 285,8 \text{ KJ/mol (equação 28)}$$

$$\Delta S^{\circ} (H_{2(g)}) : 130,6 \text{ KJ/mol;}$$

$$\Delta S^{\circ} (O_{2(g)}) : 205,1 \text{ KJ/mol;}$$

$$\Delta S^{\circ} (H_2O_{(l)}) : 70 \text{ J/mol;}$$

$$\Delta\eta : 1,5;$$

$$F : 96,5 \text{ KJ/mol;}$$

$$R : 8,314 \text{ J/mol } ^{\circ}\text{K;}$$

$$n : 2$$

Substituindo nas Equações 29, 30, 31 e 32 tem-se:

$$\Delta A^{\circ} = 233,1 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = 237,2 \text{ KJ/mol}$$

Portanto, a energia mínima necessária para uma célula eletrolítica aberta é 1,23 V e a energia mínima necessária para uma célula eletrolítica fechada é 1,21 V. Para que a reação de eletrólise possa começar é necessário superar a barreira de energia extra, esta energia é denominada energia de ativação,  $E_{act}$ . O número de moléculas capazes de superar esta barreira é o agente controlador da taxa de reação,  $r$ , e é dado pela relação estatística de Maxwell-Boltzmann a qual tem um comportamento exponencial:  $r \sim r_o \exp(-E_{act} / RT)$ . Assim, a energia de ativação expressa à velocidade com a qual uma reação ocorre. A eficiência máxima possível de uma célula eletroquímica fechada ideal é definida pela Equação 33:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\Delta H}{\Delta A} = -\frac{\Delta H}{nFE_{cel}} \quad (33)$$

A eficiência de uma célula eletroquímica é dada pela Equação 34:

$$\varepsilon_{real} = -\frac{\Delta H}{nE_{elect}} \quad (34)$$

onde  $\Delta E_{elect}$  é a tensão para acionar a célula eletroquímica em intensidade ( $I$ ) de acordo com a Equação 35:

$$\Delta E_{elect} = \Delta A + IR' + \sum \eta \quad (35)$$

onde:  $R'$  é a resistência ôhmica total na célula incluindo resistência externa do circuito, eletrólito, eletrodos e a membrana do material;  $\sum \eta$  é a soma dos sobrepotenciais (sobrepotencial de ativação para os dois eletrodos, e o sobrepotencial da concentração devido ao transporte de massa dos produtos gasosos longe das superfícies do ânodo e do cátodo). O balanço de energia por mol durante a eletrólise da água é mostrado na Figura 5. O sobrepotencial de ativação aumenta, com o incremento da densidade de corrente e pode ser reduzido utilizando eletrodos que têm uma ação catalítica, como é o caso dos eletrodos de platina.

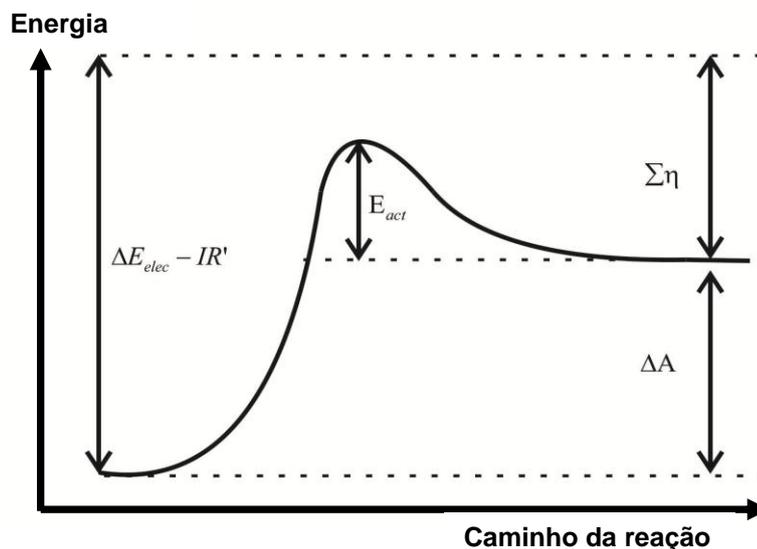


Figura 5 – Energias que envolvem o processo de eletrólise da água (Neagu *et al.*, 2000).

Para a eletrólise da água em condições ideais reversíveis, a eficiência máxima teórica com respeito à energia elétrica da fonte de tensão deve ser  $\varepsilon_{max}$ :

120 %. Portanto, o calor terá que fluir para dentro da célula a partir dos arredores. Quando o valor do denominador na Equação (33) se torna  $1,48 nF$  (sobrepotencial de 0,25 V), a célula eletroquímica deverá ter uma eficiência de 100%. Sob estas condições ( $\Delta S : 0$ ,  $\sum \eta : 0$  e  $\Delta G = \Delta H$ ) a célula não aquece ou arrefece e o valor de  $E_m = \Delta H / nF = 1,48$  V é denotado como o potencial termicamente neutro. A célula eletroquímica produz calor em potenciais acima de 1,48 V e converte calor em potenciais inferiores a esse valor, sob a condição de que a temperatura da célula possa ser mantida constante. Na prática, a queda de  $IR'$  pode ser 0.25 V. Assim, o sobrepotencial  $\eta$  deve ser mantido baixo, de modo a maximizar a eficiência e minimizar a produção de calor. Por outro lado, quanto menor for o sobrepotencial mais lento a reação irá ocorrer, por isso deve se ter um cuidado especial. Uma das melhores maneiras de aumentar a corrente sem aumentar o sobrepotencial é aumentar as áreas de contato entre os eletrodos e o líquido (Neagu *et al.*, 2000).

#### 4.3.1.1. Nucleação das bolhas na eletrólise da água

A nucleação é o mecanismo através do qual uma fase de transição começa a surgir no interior de outra. A fase de transição pode ser a formação de uma pequena bolha de um líquido ou de uma gotícula em gás saturado. Existem dois tipos principais de modelos de nucleação: nucleação homogênea e nucleação heterogênea.

##### Nucleação homogênea

A nucleação homogênea é o mecanismo pelo qual a formação de uma interface gás/líquido (bolha) ocorre no interior de uma fase líquida superaquecida (Church, 2002). Isto é uma consequência da distribuição de energia térmica entre as moléculas que compreende o volume do líquido. Portanto, algumas moléculas serão mais energéticas do que outras. Processos aleatórios, ocasionalmente, poderão produzir agrupamentos de moléculas de energia mais elevados. Se a energia média for suficientemente elevada, tal agrupamento de moléculas representa uma inclusão composta de gás e de vapor no seio do líquido (Brujan, 2011). Este fenômeno acontece na ausência de qualquer núcleo de gás ou de superfícies sólidas.

Uma bolha de gás irá dissolver-se em uma solução subsaturada devido ao efeito de tensão superficial da solução saturada. Em soluções supersaturadas,

uma bolha pode estar em equilíbrio pela seguinte situação: a tendência de uma bolha é dissolver-se devido à tensão superficial, no entanto é oposta pela tendência da bolha crescer por difusão de gás internamente (Brujan, 2011). Este equilíbrio é instável; a bolha poderá crescer ou dissolver-se dependendo se a perturbação aumenta ou diminui o raio relativo ao raio de equilíbrio da bolha. Portanto, um líquido será livre de bolhas depois de um curto período de tempo. Isto não indica que as bolhas de gás não possam servir como núcleos de cavitação. No entanto, para que as bolhas de gás sirvam como núcleos de cavitação, estas devem ser estabilizadas a um tamanho pequeno o suficiente para impedir a sua ascensão para a superfície do líquido e ainda grande o suficiente de modo a que eles poderão crescer quando expostos a uma pressão negativa tão baixa quanto alguns bar. Em outras palavras, um mecanismo de estabilização para uma bolha de gás deve existir antes que ele possa atuar como um núcleo de cavitação (Brujan, 2011).

Termodinamicamente, o trabalho reversível para formar um embrião de uma nova fase no interior de um metaestável pré-existente compreende de duas contribuições. O primeiro está associado com o esforço de criar uma interface e, portanto, é proporcional à área superficial do embrião em desenvolvimento. O segundo está relacionado com a força motriz termodinâmica que tende a baixar a energia livre total do sistema pela formação da fase estável e é, portanto, proporcional ao volume do embrião. A competição entre estas duas contribuições dá origem a um embrião de tamanho crítico, de tal modo que os núcleos maiores crescem espontaneamente para a fase estável, enquanto embriões menores encolhem espontaneamente e desaparecem nos ambientes metaestáveis (Shen e Debenedetti, 2002).

A taxa de nucleação ( $J$ ) determina o número médio de núcleos formados em uma unidade de volume da fase metaestável por unidade de tempo, é proporcional à probabilidade de ter um núcleo crítico e pode ser descrito na forma de Arrhenius apresentada nas Equações 36 e 37.

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-W_{\min}}{k_B T}\right) \quad (36)$$

$$W_{\min} = \frac{4}{3} \pi r_c^2 \sigma \quad (37)$$

onde  $W_{\min}$  determina a barreira de nucleação, e é igual ao trabalho mínimo reversível requerido para formar um núcleo de tamanho crítico;  $\sigma$  é a tensão superficial;  $k_B$  é a constante de Boltzmann;  $J_o$  é um fator que não dependem do raio crítico ( $r_c$ ) e alterações apenas ligeiramente com a profundidade de penetração no estado metaestável.

### Nucleação heterogênea

Ocorre junto a uma superfície sólida mediante a formação de um embrião de vapor em uma interface sólido/líquido (em sulcos, ranhuras de uma superfície submersa em um líquido). A energia necessária para desencadear o processo de mudança de fase é menor quando comparado com a nucleação homogênea devido à presença de “sítios de nucleação”. A maioria de sólidos possuem superfícies muito irregulares, que consiste de ranhuras ou furos, e quando submersas em um líquido, uma fenda ou ranhura microscópica dessa superfície pode estabelecer um núcleo de gás mediante uma interface côncava para o líquido como é esquematicamente mostrado na Figura 6 (Maris, 2006).

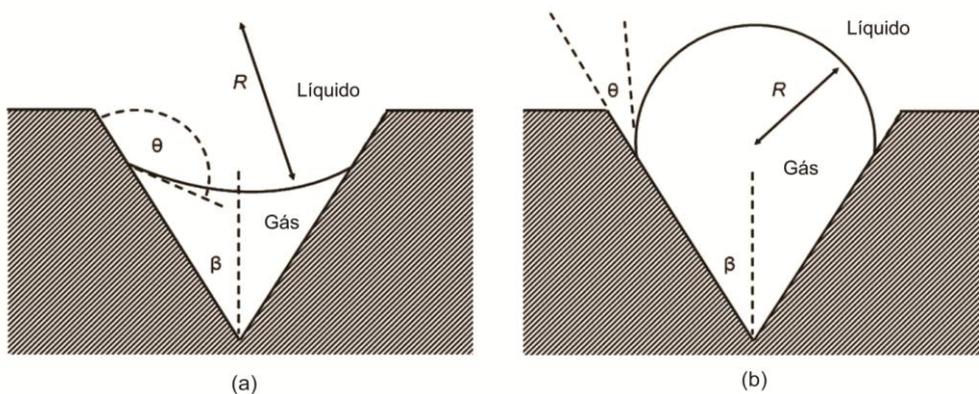


Figura 6 – Modelo de nucleação da fenda: A) Mecanismo de estabilização do núcleo. B) O núcleo começa a crescer dentro da bolha quando a pressão no líquido circundante é reduzida (Maris, 2006).

Devido à tensão superficial, a pressão do gás no núcleo pode ser inferior à pressão no líquido e, se o gás se difunde a partir do núcleo, desde que a linha de contato esteja fixada, a concavidade vai aumentar reduzindo a pressão de gás. Consequentemente, tal núcleo pode persistir sem dissolver-se por completo no líquido. A origem de tais núcleos foi explicada considerando o fluxo de um líquido sobre uma superfície hidrofóbica com fendas (Atchley e Prosperetti, 1989). Outra explicação da origem e da persistência dos núcleos é a ordenação adjacente das

moléculas do líquido às superfícies sólidas levando a uma hidrofobicidade local nas regiões de concavidade de outra forma na superfície não hidrofóbica (Mørch, 2009). A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo da nucleação heterogênea sobre dois tipos de superfícies.

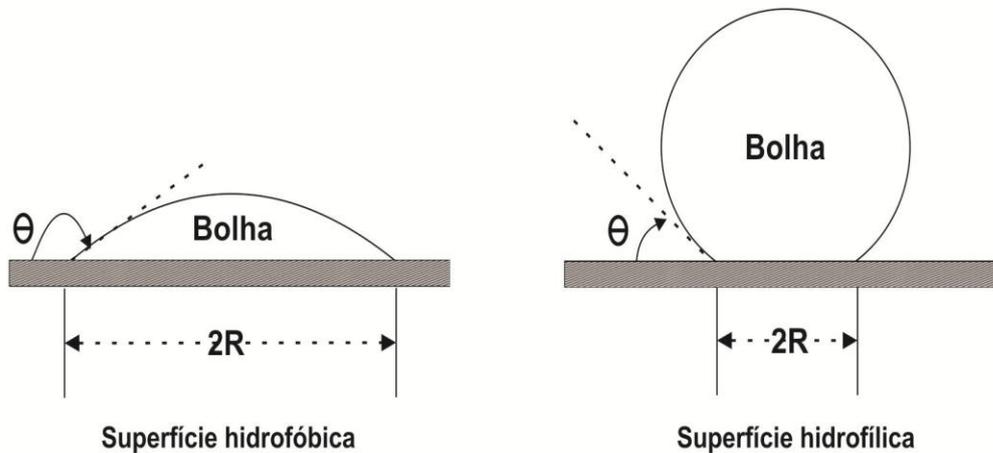


Figura 7 – Modelo de nucleação heterogênea para dois tipos de superfícies (Adaptado de Brennen, 2014).

#### 4.3.1.2. Crescimento das bolhas

Uma vez que o processo de nucleação foi completado, a bolha para de crescer e, ao final, se destaca do substrato (superfície sólida). A taxa de crescimento é influenciada por inúmeros fatores, tais como a taxa de difusão molecular para a interface da bolha, a inércia líquida, viscosidade e tensão superficial. Embora os fatores importantes que regem o crescimento inicial não estejam claros, é evidente que a difusão molecular, ao final, governa o crescimento final. Uma descrição teórica geralmente aceitável do crescimento de uma bolha requer o acoplamento das equações de continuidade, movimento, conservação das espécies de difusão e a transferência de calor (Jones *et al.*, 1999).

Inúmeros trabalhos experimentais e teóricos na formação e crescimento de bolhas levaram à previsão da forma,  $R \sim t^a$ , onde  $R$  é o raio da bolha e  $t$  indica o período de tempo do crescimento. No caso do expoente,  $a$ , uma ampla gama de valores foi reportada, refletindo a dificuldade da realização de estudos de crescimento de bolha bem controlados e também a possibilidade de diferentes

fatores, tais como a pressão de Laplace, forças viscosas e de inércia controlam o crescimento (Strengé, *et al.*, 1961; Burman, 1974; Bisperink e Prins, 1994).

Scriven (1959) apresentou uma solução muito útil para o problema da descrição do crescimento de bolhas abrangendo uma ampla gama de densidades de vapor/gás. A transição entre as fases de densidades diferentes produz no fluido circundante à bolha um movimento de convecção radial que modifica os campos de concentração e de temperatura e, portanto, o movimento da frente da bolha. Scriven (1959) estabeleceu que a influência de convecção radial na fase de crescimento esfericamente simétrica é controlada por difusão. A solução de Scriven é apresentada na Equação 38:

$$R = 2\beta\sqrt{kt} \quad (38)$$

onde:  $R$  é o raio da bolha;  $t$  é o tempo;  $\beta$  é um parâmetro adimensional de crescimento e  $k$  é um termo de difusão.

#### 4.3.1.3. Desprendimento das bolhas

Existem diferentes forças que agem sobre uma bolha em contato com um substrato durante o crescimento da bolha. Há uma série de forças que precisam ser consideradas, algumas auxiliam na aderência das bolhas à superfície e outras facilitam o desprendimento das bolhas (Lubetkin, 1994). A relação destas forças é mostrada na Equação 39:

$$F_d + F_s = F_i + F_p + F_b \quad (39)$$

onde a força de arraste  $F_d$  e força de tensão superficial  $F_s$  são as responsáveis pela aderência da bolha sobre a superfície do eletrodo, enquanto a força inercial  $F_i$ , pressão do gás  $F_p$  e a força de empuxo  $F_b$  são as forças responsáveis por puxar a bolha para fora do substrato (Figura 8).

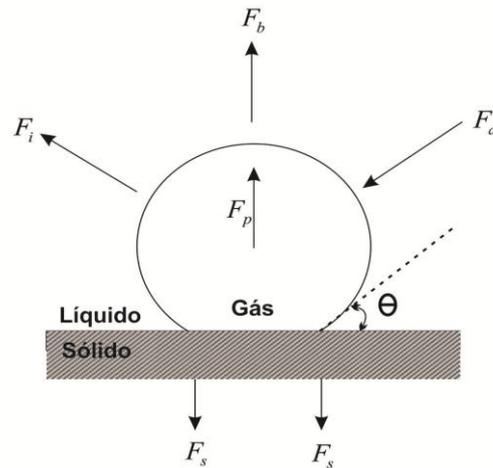


Figura 8 – Forças que interagem sobre uma bolha durante o crescimento. (Adaptado de Lumanauw, 2001).

A velocidade relativa entre o fluido circundante e a bolha causada pelo crescimento das bolhas produz uma força de arraste, que tende a retardar o efeito da força de empuxo ( $F_b$ ). Quando a interface de gás/líquido diminui de velocidade, a inércia do líquido tem uma tendência de levantar a bolha a partir do substrato. Em baixas taxas de crescimento, o equilíbrio estático resulta na Equação 40 (Lumanauw, 2001):

$$F_s = F_p + F_b \quad (40)$$

Além das forças avaliadas existem outros fatores que influenciam o desprendimento das bolhas. Jensen e Steinhardt (1984) observaram que as bolhas originadas nas cavidades não se desprendiam da superfície, estas deslizavam transversalmente pela superfície do eletrodo e colidiam com outras bolhas fixas, resultando no fenômeno de coalescência. Vogt (1984) também observou este fenômeno de coalescência das bolhas no seu estudo de geração de bolhas de gás, chegando a afirmar que o desprendimento total das bolhas de gás somente é possível em densidades de corrente elevadas.

Vogt (1985) observou que os fatores mais importantes no desprendimento das bolhas são a densidade de corrente, tipo de material, polaridade do eletrodo e tipo de eletrólito, os quais influenciam de forma indireta. Por outro lado, a condição do eletrodo, o seio do eletrólito e concentração de gás dissolvido na solução interfere de forma direta no desprendimento de bolhas. Estes efeitos governam a taxa de crescimento da bolha, além da densidade de bolhas aderidas ao eletrodo e o raio da partícula.

Jo *et al.* (2014) estudaram a nucleação de bolhas em superfícies horizontais lisas e em superfícies com características hidrofóbicas e hidrofílicas. A nucleação e o desprendimento de bolhas foram influenciados pela rugosidade do material. As características do tipo de superfície também influenciaram a nucleação e desprendimento de bolhas. A superfície hidrofóbica teve um maior desprendimento de bolhas em comparação com a superfície hidrofílica.

#### 4.3.1.4. Quantificação da taxa e medição do diâmetro das bolhas

No processo de eletrólise a taxa volumétrica de geração de gás é dada pela Equação 41:

$$Q_G = \frac{IV_o}{nF} \quad (41)$$

onde  $Q_g$  é a taxa de gás gerado ( $L.s^{-1}$ );  $I$  é a intensidade de corrente (A);  $V_o$  é o volume molar ( $22,4 L.mol^{-1}$ );  $n$  é o número de elétrons e  $F$  é a constante de Faraday.

Por outro lado, o número de bolhas produzidas no processo de eletrólise da água pode ser calculado mediante a Equação 42:

$$N' = \frac{fQ_g}{(\pi d_b^3 / 6)} \quad (42)$$

onde  $N'$  é o número de bolhas produzido;  $f$  é o fator de esfericidade da bolha e  $d_b$  é o diâmetro médio das bolhas.

O diâmetro de bolha é considerado um parâmetro importante no processo de eletroflotação. O diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ) é parâmetro, normalmente, utilizado para representar o diâmetro médio de bolhas. Tal parâmetro é definido pela Equação 43, onde  $d_i$  representa o diâmetro da esfera de igual volume que a bolha.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1} d_i^3}{\sum_{i=1} d_i^2} \quad (43)$$

### 4.3.2.

#### Fatores que influenciam a produção e tamanho de bolhas

Diferentes pesquisadores (Glembotsky *et al.*, 1973; Ketkar *et al.*, 1988; Venkatachalam *et al.*, 1992; Chen, 2010; Jimenez *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2011; Alam, 2015) comprovaram que o tamanho das bolhas produzidas por eletroflotação é influenciado por uma série de fatores, tais como: tipo, dimensões e rugosidade do eletrodo, pH do sistema, densidade de corrente e concentração do eletrólito suporte.

#### 4.3.2.1.

##### Tipo de eletrodo

O tamanho de bolhas produzidos no processo de eletrólise da água depende do tipo de material e posição do eletrodo. Estudos realizados por Venkatachalam *et al.* (1992) mostraram que o tipo de material do cátodo influencia no tamanho das bolhas de hidrogênio, e é extremamente evidente em meio ácido e menos acentuada em meio alcalino. Já em meio neutro, o material do cátodo não interfere no tamanho das bolhas de hidrogênio. O tamanho das bolhas geradas por eletroflotação é alterado com a mudança no material do eletrodo (Figura 9). Para eletrodos de platina de superfície lisa, o potencial de decomposição em solução aquosa ácida ou alcalina é de aproximadamente 1,5V. Este valor pode variar (geralmente aumenta) se outros materiais forem utilizados como eletrodos. Isto é devido ao sobrepotencial para geração de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> nos diferentes materiais, que está relacionado com a energia de ativação para transferência de carga (Sarkar, 2012).

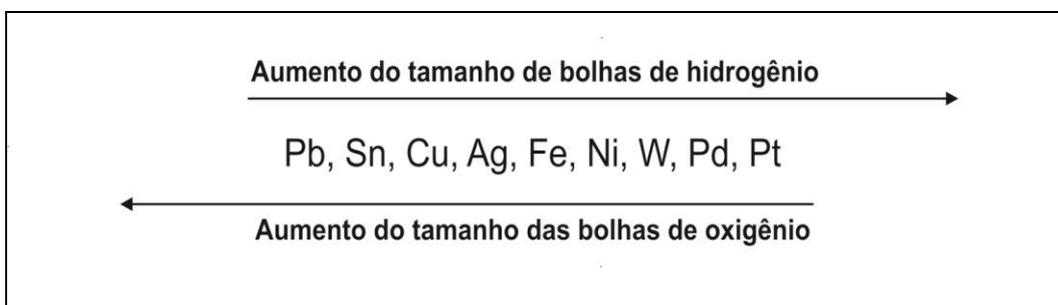


Figura 9 – Influência do tipo de material de eletrodo no tamanho de bolha (Mamakov, 1975).

#### **4.3.2.2. Dimensões e rugosidade do eletrodo**

As características do eletrodo, tais como diâmetro e superfície do eletrodo influenciam na densidade de corrente e no diâmetro da bolha (Matov e Lazavenko, 1965). A curvatura das superfícies dos eletrodos (cátodo e ânodo) influencia na distribuição das bolhas de hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

Ketkar *et al.* (1988) estudaram a produção de bolhas de hidrogênio a partir de uma malha de arame de aço inoxidável com diâmetros diferentes, assim como a utilização de placas polidas. Eles relataram que a densidade de corrente, pH e diâmetro da bolha diminuíram com a diminuição do diâmetro do eletrodo.

Jiménez *et al.* (2010) investigaram o efeito da rugosidade do eletrodo sobre o tamanho da bolha de hidrogênio, eles observaram que um número maior de bolhas menores é produzido com um alto índice de rugosidade na superfície do eletrodo.

Por outro lado, Sun *et al.* (2011) estudaram o efeito da abertura de malha do eletrodo de aço inox no diâmetro das bolhas de hidrogênio. Nesse estudo foram usados diferentes eletrodos em formato de malhas (malhas de diferentes tipos de abertura). O aumento da abertura da malha acarretou em um incremento do diâmetro das bolhas de hidrogênio.

#### **4.3.2.3. pH**

No processo de eletroflotação o pH do sistema influencia no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. Glembotsky *et al.* (1973) observaram que a variação do tamanho das bolhas de gás de hidrogênio segue uma tendência oposta ao excesso de íons hidrogênio; isto é, bolhas de hidrogênio são menores em meio alcalino, em comparação com um meio neutro ou ácido. Bolhas de oxigênio atingem um tamanho mínimo em meio ácido, o aumento do diâmetro cresce com o aumento do pH. Descobertas similares também foram observadas por Janssen e Hoogland (1973); isto é, bolhas de hidrogênio são maiores quando são produzidos em médio ácido, enquanto bolhas de oxigênio são maiores em meio alcalino.

#### **4.3.2.4. Densidade de corrente**

Muitos trabalhos investigaram a influência da densidade de corrente sobre o tamanho da bolha. Tais estudos mostraram resultados conflitantes, por exemplo, Landolt *et al.* (1970), Sides (1986), Mansour *et al.* (2007) e Sarkar *et al.* (2010) relataram um aumento do diâmetro da bolha de hidrogênio provocado pelo aumento na densidade de corrente. Eles atribuíram isto a uma coalescência de bolhas em altas densidades de corrente.

Por outro lado, Rahmani *et al.* (2013) observaram que o aumento da densidade de corrente favoreceu no aumento de taxa de nucleação resultando na diminuição do diâmetro das bolhas provocando por uma maior taxa de desprendimento das bolhas.

Além disso, estudos realizados por Ketkar *et al.* (1991), Sun *et al.* (2011) e Alam (2015) mostraram que o aumento da densidade de corrente provocou a diminuição do tamanho das bolhas; eles observaram que os diâmetros das bolhas de hidrogênio e oxigênio diminuíram com o aumento da densidade da corrente, o que condiz com a teoria da nucleação e crescimento de uma nova fase sobre o eletrodo.

#### **4.3.3. Vantagens e desvantagens da eletroflotação**

O processo de eletroflotação possui várias vantagens com respeito ao processo de flotação convencional, estas são detalhadas a seguir:

a) Produção de microbolhas: bolhas de ar geradas na flotação convencional têm diâmetros acima de 500  $\mu\text{m}$  (Jameson e Allum, 1984). Estas bolhas não são úteis na flotação de partículas finas de diâmetro inferior a 20  $\mu\text{m}$  (Ketkar *et al.*, 1988). No processo de eletroflotação são geradas bolhas de gás extremamente finas. A Tabela 6 apresenta uma comparação dos tamanhos de bolhas formados em diferentes processos de concentração.

Tabela 6 – Tamanhos de bolhas produzidos em diferentes processos de flotação.

<b>Tipo de processo</b>	<b>Diâmetro de bolha (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Flotação mecânica	500-1800	Jameson e Allum, 1984
	530-1750	Turker <i>et al.</i> , 1994
	500-2900	Gorain <i>et al.</i> , 1995
Flotação em coluna	600-1500	Yianatos <i>et al.</i> , 1988
Flotação por ar dissolvido	10-120	Zabel, 1992
		Edzwald, 1995
Eletroflotação: bolha de $\text{H}_2$	5-65; 15-45	Chen <i>et al.</i> , 2002
Eletroflotação: bolha de $\text{O}_2$	15-95; 25-95	Janssen e Hoogland, 1973

b) Ausência de coalescência: além de uma dispersão fina, as bolhas produzidas no processo de eletroflotação são homogêneas em tamanho, uniformemente distribuídas no interior da célula, e não coalescem após o desprendimento do eletrodo (Mayer *et al.*, 1990; Sarkar, 2012; Conway *et al.*, 2013).

c) Flexibilidade na produção de bolhas de diferentes tamanhos e fluxos: mediante a variação da densidade de corrente é possível criar qualquer valor de concentração de bolhas de gás na célula de flotação. A relação do número de partículas sólidas e bolhas de gás por unidade de volume da célula de flotação por unidade de tempo é um fator importante para obter uma recuperação ótima como observado nos estudos de flotação, assim como em análises teóricas. Este é um problema difícil no processo de flotação convencional. O processo de eletroflotação permite a criação de tal condição. Durante a eletroflotação, é possível obter um ajuste contínuo das dimensões da bolha mediante a utilização de eletrodos de malha adequada, ajustando o pH, usando diferentes metais como eletrodos, usando diferentes geometrias de superfície desses eletrodos, variando a densidade de corrente, variando a temperatura e modificando a concentração da solução (Chen, 2010; Jiménez *et al.*, 2010; Sarkar, 2012).

d) Maior probabilidade de colisão bolha/partícula: bolhas produzidas nos processos convencionais de flotação possuem uma alta velocidade de ascensão à superfície provocando menos oportunidades de colisão com a partícula. Isso também cria turbulência na zona de espuma, a qual pode destruir a camada de espuma que está sendo construída. Em contraste, as bolhas produzidas na eletroflotação são bem menores acarretando uma velocidade de ascensão lenta e, portanto, o seu tempo de residência na célula é maior. Por conseguinte, há

uma maior possibilidade de colisão bolha-partícula (Sarkar, 2012; Jiménez *et al.*, 2010; Conway *et al.*, 2013; Ren *et al.*, 2014; Alam, 2015).

e) Atividade das bolhas: o papel dos gases que se formam no processo de eletroflotação torna-se mais significativo, uma vez que o oxigênio e hidrogênio no estado nascente são extremamente ativos. Este estado atômico é de curta duração, ainda assim é suficiente para produzir uma mudança significativa nas condições da superfície dos minerais, devido à adsorção desses gases mediante troca iônica, oxidação e redução, e outras reações eletroquímicas. Gases eletrolíticos provocam reações de oxidação-redução significativa sobre superfícies minerais em comparação com os gases moleculares (Sarkar, 2012; Conway *et al.*, 2013).

A principal desvantagem do processo de eletroflotação é o controle do pH, uma vez que os íons de  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  são continuamente liberados para o sistema. Os valores de pH em diferentes partes da solução dependem da quantidade da inter-mistura permitida. Assim, quando o gás de hidrogênio e oxigênio são separados durante a eletrólise, um novo valor de pH será obtido e a polpa pode tornar-se progressivamente mais ácida ou alcalina, isto vai depender da quantidade de hidrogênio ou oxigênio gerado. Estas alterações no pH podem afetar muitos dos parâmetros da eletroflotação, especialmente na interação coletor-mineral e no tamanho da bolha (Raju e Khangaonkar, 1984; Sarkar, 2012).

#### **4.4. Uso de microrganismos no processamento industrial**

O emprego de microrganismos no processamento mineral e em processos de remediação vem se tornando uma área cada vez mais estudada e explorada (Mesquita *et al.*, 2003). Diferentes aplicações, como biolixiviação e bio-oxidação de minérios de baixo teor, são processos comercialmente já estabelecidos (Wu *et al.*, 2016; Potysz *et al.*, 2016; Castro e Donati, 2016). Outros como aplicação de microrganismos na remoção de efluentes aquosos (Cayllahua e Torem, 2011; Veneu *et al.*, 2013; Swenson *et al.*, 2015), biorremediação de solos (Lien *et al.*, 2016; Schindler *et al.*, 2016) e bioflotação de minerais vêm sendo profundamente estudados visando a sua aplicação industrial (Merma *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2015; Lopez *et al.*, 2015; Sanwani *et al.*, 2016; Ramos-Escobedo *et al.*, 2016). A Tabela 7 apresenta uma lista de diferentes usos de microrganismos em processamentos industriais.

Tabela 7 – Aplicação de diferentes microrganismos em processamento industrial.

<b>Microrganismo</b>	<b>Processo</b>	<b>Referência</b>
<i>Rhodococcus opacus</i>	Sorção	Cayllahua e Torem, 2011
<i>Streptomyces lunalinharesii</i>	Sorção	Veneu <i>et al.</i> , 2013
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Lixiviação	Eisapour <i>et al.</i> , 2013
<i>Serratia marcescens</i>	Flotação	Yang <i>et al.</i> , 2014
<i>Mucor racemosus</i>	Sorção	Jabasingh <i>et al.</i> , 2015
<i>Rhodococcus ruber</i>	Flotação	Lopez <i>et al.</i> , 2015
<i>Pannonibacter phragmitetus</i>	Remediação	Wang <i>et al.</i> , 2015
<i>Rhodococcus opacus</i>	Flotação	Kim <i>et al.</i> , 2015
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Lixiviação	Govender <i>et al.</i> , 2015
	Lixiviação	Rodrigues <i>et al.</i> , 2016
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Lixiviação	Potysz <i>et al.</i> , 2016
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Lixiviação	Potysz <i>et al.</i> , 2016
<i>Acidianus copahuensis</i>	Lixiviação	Castro e Donati, 2016
<i>Staphylococcus carnosus</i>	Flotação	Ramos-Escobedo <i>et al.</i> , 2016
<i>Comamonas sp. JB</i>	Remediação	Jiang <i>et al.</i> , 2016
<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Remediação	Li <i>et al.</i> , 2016
<i>Withania somnifera</i>	Remediação	Das e Kumar, 2016
<i>Bacillus pumilus</i>	Flotação	Sanwani <i>et al.</i> , 2016
<i>Alicyclobacillus ferrooxidans</i>		

A utilização de microrganismos na indústria vem crescendo nos últimos anos devido ao fato de os mesmos possuírem inúmeras características que os qualificam para serem utilizados industrialmente, por exemplo, a característica anfipática da estrutura celular, poder de oxidação e redução, características de sorção, capacidade enzimática e principalmente a velocidade de biodegradabilidade, que os tornam capazes de serem aproveitados em diversas áreas do processamento industrial. Os microrganismos podem ser utilizados diretamente na forma de células ou como subprodutos sintetizados a partir dos mesmos (polissacarídeos, lipídeos e proteínas) (Subramanian *et al.*, 2003; Mesquita *et al.*, 2003).

#### **4.4.1. Características dos microrganismos**

Os microrganismos usados neste estudo são bactérias e estes são organismos unicelulares, procariotos, que podem ser encontrados na forma

isolada ou em colônias. São microrganismos constituídos por uma célula, sem núcleo celular com tamanhos que variam de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . De acordo com os componentes e a composição estrutural da parede celular, as bactérias podem ser divididas em dois grandes grupos: Gram-positivas e Gram-negativas.

Células Gram-positivas possuem uma parede relativamente simples em estrutura, composta por várias camadas de peptidoglicano ligado uns aos outros por ligações cruzadas formando uma rede rígida e forte. Além disso, eles possuem ligações químicas com ácidos teicóicos (Hogg, 2005) (Figura 10A e 10C).

Células Gram-negativas possuem uma quantidade muito menor de peptidoglicano do que as Gram-positivas. Isso faz com que sua parede celular não seja tão espessa e forte quanto as anteriores, mas sua estrutura é mais complexa devido a existência de uma membrana de lipoproteínas, polissacarídeos e fosfolipídios, que envolve sua parede celular. A essa membrana dá-se o nome de membrana externa (Hogg, 2005) (Figura 10B e 10D).

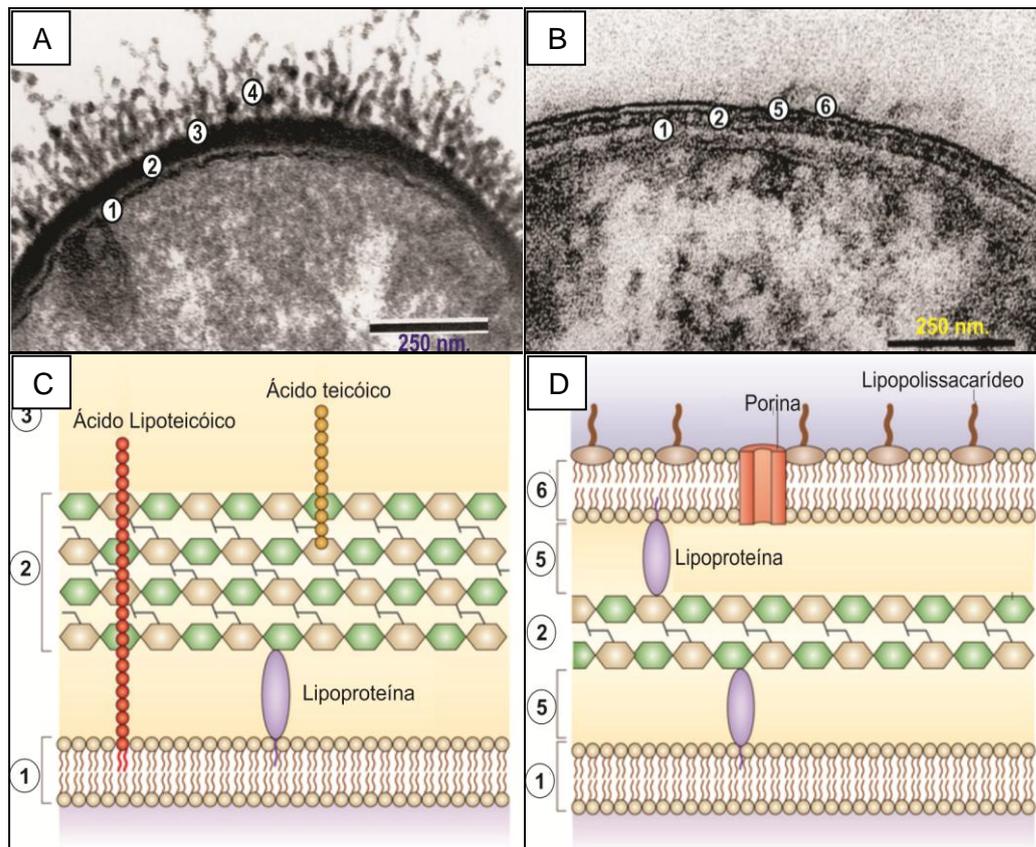


Figura 10 – Micrografias (A, B) e esquema da estrutura da bactéria (C, D). Gram-positiva (A, C); Gram-negativa (B, D). (Adaptado de Mesnage *et al.*, 1998; Beveridge, 1999).

1) membrana plasmática; 2) peptidoglicano; 3) proteínas; 4) fibrilas; 5) espaço periplásmico; 6) segunda membrana plasmática.

### Composição da estrutura bacteriana

A maioria dos microrganismos com características de biorreagentes são compostos na sua estrutura de membrana celular, parede celular ou algum outro envoltório de diversos componentes, tais como: peptideoglicano, polissacarídeos, ácidos orgânicos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), proteínas e lipídeos (Hancock, 1991; Hogg, 2005). Estas biomoléculas possuem grupos funcionais que fornecem ao microrganismo características similares aos dos reagentes convencionais usados no processo de flotação (Tabela 8).

O conhecimento da estrutura do biorreagente facilita o entendimento do tipo de interação que venha a ocorrer entre o microrganismo e o mineral. Bactérias Gram-positivas apresentam uma grande quantidade de peptídeoglicana na sua estrutura enquanto que as bactérias Gram-negativas contem uma quantidade maior de ácidos teicóicos. A presença destas duas biomoléculas indica uma possível interação por troca iônica (Volesky, 2007).

Tabela 8 – Principais grupos funcionais presentes na parede celular de bactérias.

Grupo funcional	Formula estrutural	Átomo ligante	Ocorrência
Hidroxila	-OH	O	PS, AU, AA
Carbonilo (Cetona)	>C=O	O	Ligação peptídica
Carbóximo	-COOH	O	AU, AA
Sulfidril (Tiol)	-SH	S	AA
Sulfonato	-S(O) <sub>3</sub>	O	SPS
Tioéter	>S	S	AA
Amina primária	-NH <sub>2</sub>	N	QT, AA
Amina secundária	>NH	N	PG, ligação peptídica
Amida	-C(=O)-NH <sub>2</sub>	N	AA
Imina	=NH	N	AA
Imidazol	$\begin{array}{c} \text{-C-N-H} \\ \parallel \quad \text{>CH} \\ \text{H-C-N} \end{array}$	N	AA
Fosfonato	-P=O(OH) <sub>2</sub>	O	FL
Fosfodiéster	>P=O-OH	O	AT, LPS

PS: polissacarídeos; AU: ácido úrico; QT: Quitosana; PG: Peptidoglicana; AA: Aminoácido; AT: Ácido teicóico; FL: Fosfolípidos; LPS: Lipopolissacarídeos. Fonte: Volesky, 2007.

A análise por Espectroscopia no Infravermelho – FTIR é uma ferramenta comumente usada para caracterizar a composição da estrutura bacteriana. Esta técnica é um tipo de espectroscopia de absorção em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. A partir desta técnica consegue-se identificar diferentes grupos funcionais presentes nos microrganismos. Vários estudos foram realizados sobre a caracterização da composição de diferentes microrganismos (Robert *et al.*, 2005; Garip *et al.*, 2009; Ammannann e Brandl, 2011; Ramos-Escobedo *et al.*, 2016). Bueno *et al.* (2011) caracterizaram a composição da bactéria *R. opacus* (Tabela 9).

Tabela 9 – Bandas de absorção obtidas mediante as análises de FTIR e seus possíveis grupos correspondentes. Realizado no *R. opacus*.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Definição da atribuição de espectro
Faixa próxima a 335	-OH estiramento do grupo N-H
2922	-CH estiramento assimétrico do CH <sub>2</sub>
2876	-CH estiramento simétrico do CH <sub>3</sub> :
2857	-CH estiramento simétrico do CH <sub>2</sub>
1739-1744	C=O estiramento do éster
Faixa próxima a 1658	Amida I (estiramento C=O da proteína)
1539	Amida II (banda N-H de proteína, estiramento C-N)
Faixa próxima a 1400	C=O estiramento simétrico de COO <sup>-</sup>
1250 - 1220	P=O estiramento assimétrico do PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
1072	-CN
1200 - 900	C-O-C e OH de polissacarídeos

Fonte: Bueno *et al.*, 2011.

### Carga superficial bacteriana

A carga superficial bacteriana é determinada pela composição da sua superfície. As propriedades de carga superficial dos microrganismos na interface sólido/líquido podem ser caracterizadas pelo potencial zeta e pelo ponto isoelétrico estabelecido por medidas de mobilidade eletroforética. O ponto isoelétrico (PIE) indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do microrganismo. A interação das células bacterianas com a superfície mineral pode ser de caráter eletrostático ou químico em menor proporção, o que resulta em mudanças nas propriedades superficiais do mineral (Subramanian *et al.*, 2003; Botero *et al.*, 2008; Merma *et al.*, 2013).

Shashikala e Raichur (2002) realizaram estudos de adsorção nas superfícies do quartzo e da hematita com bactéria *Bacillus polymyxa*; após a interação com o microrganismo, modificações nas características da superfície mineral foram observadas na carga superficial, principalmente no mineral hematita. Tais mudanças foram relacionadas à interação dos grupos hidroxila dos EPS e dos grupos amido das proteínas da parede celular bacteriana, que interagiu com a superfície mineral através de pontes de hidrogênio e ligações químicas, dependendo das características do tipo de mineral.

Yang *et al.* (2013) observaram a mudança do PIE na superfície de hematita após a interação com o *Rhodococcus erythropolis*. Este microrganismo apresenta carga superficial negativa na faixa de pH entre 2 e 10. Por outro lado, a hematita apresenta PIE em pH 5,2. Acima deste pH o mineral apresenta carga

superficial positiva. Após a interação bactéria-mineral foram observadas mudanças na carga superficial da hematita. Refletindo no aumento do PIE de pH 5,2 a pH 5,6.

El-Midany e Abdel-Khalek (2014) estudaram o efeito de três bactérias (*Bacillus subtilis*, *Paenibacillus polymyxa* e *Mycobacterium phlei*) na superfície de carvão. A bactéria *B. subtilis* apresentou uma melhor interação com a superfície do carvão. As bactérias *P. polymyxa*, *M. phleina* e o mineral apresentaram uma carga superficial negativa em pH entre 3 e 10 o que não favoreceu a interação com o carvão, diferente do que aconteceu com o *B. subtilis*. Este microrganismo apresentou carga superficial negativa após o seu PIE que ocorre em torno de 4, esta característica favoreceu a adesão do *B. subtilis* no mineral em pH entre 2 e 6, diminui após pH 6. A variação de adesão na faixa de pH estudada (2 e 10), confirmou a presença de interação do tipo eletrostático. Isto mostra que os microrganismos terão um comportamento diferente para cada mineral. Quando as interações eletrostáticas predominarem entre a bactéria e o mineral a carga superficial terá um papel importante na adesão da bactéria no mineral.

Em diferentes trabalhos a interação microrganismo/mineral pode ser observada mediante o deslocamento do PIE e do potencial de carga superficial do mineral (Tabela 10), assim diferentes minerais são separados por flotação.

Tabela 10 – Deslocamento do PIE após a interação do microrganismo com o mineral.

Microrganismo	Mineral	PIE do mineral	PIE (após interação)	Referência
<i>Bacillus polymyxa</i>	Quartzo	1,7	3,8	Deo e Natarajan, 1997
	Coríndon	7,5	4,5	
	Esfarelita	2,2	3,6	Subramanian <i>et al.</i> , 2003
	Galena	2,3	2,5	
<i>Rhodococcus opacus</i>	Quartzo	2	3,7	Mesquita <i>et al.</i> , 2003
	Hematita	5,2	2,6	
	Magnesita	8,2	7,8	Botero <i>et al.</i> , 2008
	Calcita	10	9,7	
<i>Paenibacillus Polymyxa</i>	Quartzo	2	3,6	Sarvamangala <i>et al.</i> , 2012
	Hematita	6,2	3	
<i>Bacillus subtilis</i>	Galena	2	2,8	Sarvamangala <i>et al.</i> , 2013
	Pirita	5,4	4,6	
<i>Serratia marcescens</i>	Hematita	5,5	5,1	Yang <i>et al.</i> , 2014
<i>Rhodococcus Erythropolis</i>	Hematita	5,3	2,1	Castaneda, 2014
<i>Desulfivibrio desulfuricans</i>	Apatita	4,8	3,7	Abdel-Khalek <i>et al.</i> , 2015
<i>Rhodococcus ruber</i>	Hematita	5,5	3	Lopez <i>et al.</i> , 2015

## Hidrofobicidade

A composição da parede celular dos microrganismos antes detalhada possibilita a adesão sobre a superfície mineral, tornando-a hidrofóbica ou hidrofílica. Diferentes autores atribuem o grau de hidrofobicidade à maior proporção dos grupos graxos, proteínas e ao caráter ácido/básico da parede celular (Subramanian *et al.*, 2003; Mesquita *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2014; Abdel-Khalek *et al.*, 2015). A hidrofobicidade também tem sido atribuída à maior proporção de polissacarídeos na parede celular (Deo e Natarajan, 1997; Merma *et al.*, 2013).

Sanwani *et al.* (2016) estudaram a capacidade hidrofóbica do *Bacillus pumilus* SKC-2 e *Alicyclobacillus ferrooxydans* SKC/SAA-2, para um posterior uso como biocoletor da pirita. Os estudos da capacidade hidrofóbica destas bactérias foram realizados em função do tempo, onde os microrganismos foram expostos à superfície de pirita durante 30 dias. O estudo revelou que as bactérias foram capazes de alterar as propriedades químicas da superfície da pirita, devido à produção de biosurfactante como mostrado pela sua atividade superficial e flotabilidade da pirita. Estas mudanças na superfície da pirita provocadas pelos microrganismos foram quantificadas mediante as medidas de ângulo de contato realizadas na superfície da pirita (ângulo de contato da pirita sem interação: 35°). Após a interação, a pirita alcançou um ângulo de contato em torno de 90°, os resultados do ângulo de contato mostraram a possibilidade de uso de tais microrganismos como biocoletores da pirita. A Tabela 11 mostra o poder hidrofóbico de algumas bactérias na interação com a superfície de diferentes minerais.

Tabela 11 – Ângulo de contato após a interação com microrganismo.

Microrganismo	Mineral	$\Theta$ do mineral	$\Theta$ (após interação)	Referência
<i>Mycobacterium phlei</i>	Hematita	30	46	Dubel <i>et al.</i> , 1992
	Carvão	--	64	Raichur <i>et al.</i> , 1996
<i>Rhodococcus opacus</i>	Hematita	30	38	Mesquita <i>et al.</i> , 2003
<i>Stenotrophomonas</i>	Hematita	27	69	Yang <i>et al.</i> , 2013
<i>Rhodococcus opacus</i>	Apatita	20	45	Merma <i>et al.</i> , 2013
	Cassiterita	--	84	Gonzales, 2013
<i>Serratia marcescens</i>	Hematita	30	60	Yang <i>et al.</i> , 2014
<i>Desulfivibrio desulfuricans</i>	Apatita	20	35	Abdel-Khalek <i>et al.</i> , 2015

#### 4.4.1.1. Gênero *Rhodococcus*

O gênero *Rhodococcus* representa um táxon bem definido dentro do grupo supragenérico dos *Actinomycetales* contendo ácido micólico (Goodfellow, 1992). Este gênero é facultativo, não esporulante, não móvel e Gram-positivo (Van der Geize e Dijkhuizen, 2004).

O gênero *Rhodococcus* tem despertado grande interesse por uma variedade de razões, mas, principalmente pela capacidade metabólica destas espécies, significa que elas podem degradar uma variedade de poluentes ambientais e transformar ou sintetizar compostos com possíveis aplicações industriais (Bell *et al.*, 1998). Existem aproximadamente 27 espécies de *Rhodococcus* separadas pela diversidade de metabolismo, aplicação industrial ou potencial em biorremediação (Meijer e Prescott, 2004). Dentre as espécies existentes, as mais conhecidas são: *Rhodococcus opacus*, *Rhodococcus erythropolis*, *Rhodococcus ruber*, *Rhodococcus equi* e *Rhodococcus fascians*. Dentre essas, são reconhecidas como patogênicas a *R. equi* em mamíferos e *R. fascians* em plantas (Bell *et al.*, 1998).

A espécie *R. opacus* é uma espécie microbiana não patogênica, Gram-positiva, aeróbica, unicelular, filamentosa e esporulada. Caracteriza-se por transformar diferentes hidrocarbonetos em lipídeos. A acumulação de lipídeos é utilizada como fonte endógena de carbono e energia para manter a viabilidade celular durante os períodos de limitação de nutrientes (Stratton *et al.*, 2002; Alvarez *et al.*, 2004). Uma classificação científica da espécie *Rhodococcus opacus* é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Classificação científica da espécie *R. opacus*.

Classificação científica	
Domínio	<i>Bacteria</i>
Filo	<i>Actinobacteria</i>
Classe	<i>Actinobacteria</i>
Ordem	<i>Actinomycetales</i>
Subordem	<i>Corynebacterineae</i>
Família	<i>Nocardiaceae</i>

Fonte: Klatte *et al.*, 1994.

### Composição da envoltura celular

A parede celular da *Rhodococcus* é composta de um complexo de ácido micólico-arabinogalactana-peptidoglicano (Figura 11). Localizado ao lado da membrana plasmática é uma camada de peptidoglicano com estrutura do tipo A1 $\gamma$ . Isto significa que ligações cruzadas são formadas entre muro-peptídeos e ácidos meso-diaminopiméricos (Schaechter, 2009; Sutcliffe *et al.*, 2010). A arabinogalactana é um heteropolímero composto de um homopolímero de galactana e unidades arabinano e está unida a uma camada de peptidoglicano com ligações fosfodiéster. Esta ligação é feita através de uma unidade ligante composta por fosfato de L-ramnose-D-N-acetilglucosamina, que liga o galactano ao peptidoglicano. Junto de cada galactano são três domínios arabinano que se ramificam e anexam-se aos ácidos micólicos (Borisova, 2011).

No *Rhodococcus*, ácidos micólicos são compostos de 28 até 54 unidades de carbono. Os ácidos micólicos atuam como uma segunda barreira hidrofóbica de permeabilidade semelhante à membrana externa de organismos Gram-negativos, embora distinta em termos de estrutura e química. Como os ácidos micólicos são organizados em uma monocamada e estruturalmente desiguais, existem lacunas que estão conectadas por ácidos micólicos contendo glicolipídeos. Além disso, ancorados na membrana da parede celular do *Rhodococcal* estão às lipoproteínas e polissacarídeos chamados lipoglicanos, que pertencem à família lipoarabinomannan (LAM). Finalmente, a parede celular do *Rhodococci* abriga uma variedade de lipídeos, normalmente glicolipídeos, lipopeptídeos, e glicolipopeptídeos, alguns dos quais têm propriedades surfactantes (Sutcliffe *et al.*, 2010).

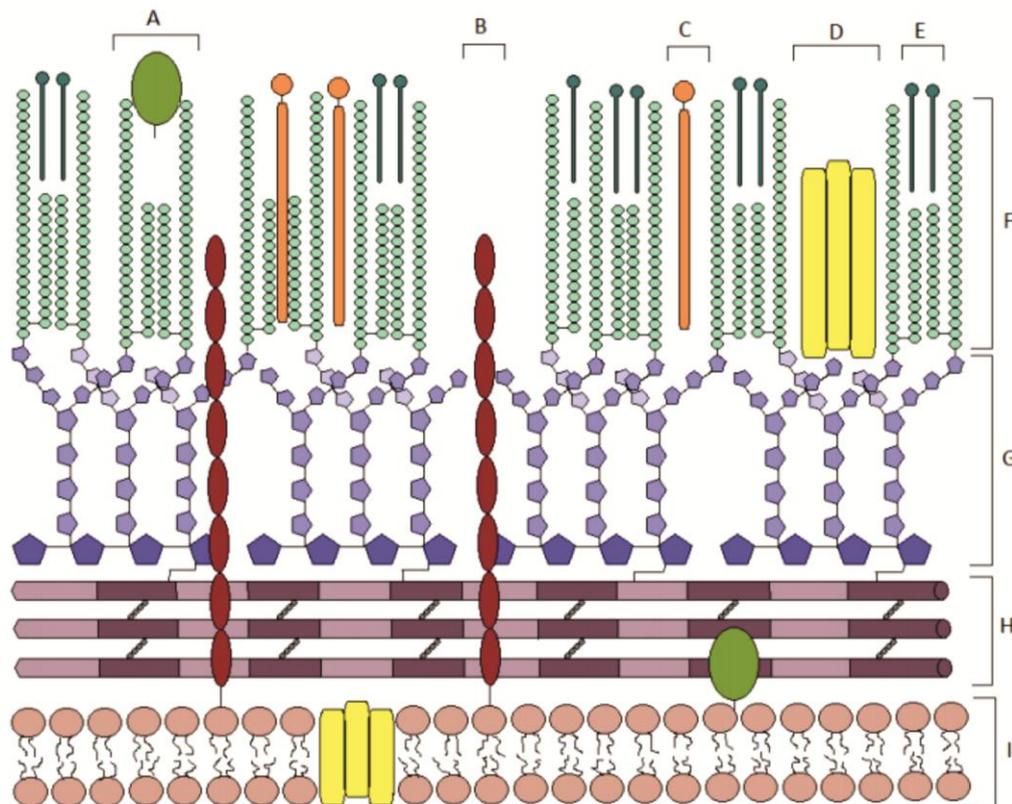


Figura 11 – Modelo de organização da envoltura celular da *Rhodococcus* (Sutcliffe, *et al.*, 2010).

A: lipoproteína; B: lipoarabinomannan (LAM); C: lipídeos; D: porina; E: glicolipídeos; F: ácidos micólicos; G: arabinogalactana; H: peptidoglicano; I: membrana de lipídeos.

Os critérios determinantes para a escolha da espécie *Rhodococcus opacus* foram à capacidade de hidrofobicidade, ausência de patogenicidade, a fácil aquisição em coleção de culturas nacionais, facilidade na manipulação, propagação e manutenção das células (Bueno *et al.*, 2011). A *Rhodococcus opacus* apresentou condições técnicas favoráveis para a utilização como biorreagente na bio-eletroflotação de partículas finas de hematita, isto devido ao fato de apresentar características hidrofóbicas na sua superfície e principalmente pela capacidade de se aderir e hidrofobizar a superfície mineral, promovendo desta forma a flotação da partícula mineral.

#### 4.4.2. Bioflotação

O processo de bioflotação é uma tecnologia que emprega microrganismos na separação seletiva dos minerais é um processo alternativo ao processo de flotação convencional que envolve modificações nas propriedades da superfície do mineral provocadas pela adesão microbiana. Neste processo, os

microrganismos atuam como biorreagentes do tipo coletores ou de modificadores que transformam a superfície hidrofílica do mineral em um composto com características hidrofóbicas, facilitando assim, a separação do mineral de interesse.

Este bioprocesso torna-se bastante atrativo por apresentar grande potencial tecnológico e ambiental, potencial de seletividade e flexibilidade na seleção de cepas (Rao e Subramanian, 2007). Apresenta-se vantajoso nos aspectos econômico e ambiental decorrente de sua rápida biodegradabilidade quando comparado com os reagentes convencionais de flotação (Mesquita *et al.*, 2003).

Mesquita *et al.* (2003) usaram a bactéria *Rhodococcus opacus* na flotação de hematita, os autores observaram uma mudança nos valores de pH do PIE do mineral após a interação com a bactéria. A superfície da hematita sofreu um deslocamento do PIE próximo do valor do PIE da bactéria, o que indicaria a adsorção da bactéria na superfície do mineral. Esta interação bactéria-mineral foi refletida na flotabilidade da hematita, a flotabilidade alcançada foi em torno 87 % para partículas de faixa granulométrica de -106+75  $\mu\text{m}$  e uma concentração de bactéria de 450 mg/L.

Yang *et al.* (2014) observaram uma forte interação da estirpe bacteriana *Serratia marcescens* com a superfície mineral de hematita reduzindo a carga superficial do mineral significativamente, resultando em uma boa flotabilidade da hematita em torno de 80% para uma concentração bacteriana de 60 mg/L. Os autores detectaram uma diminuição do pH do PIE da superfície da hematita de 5,5 para 5,1. Ao mesmo tempo esta redução na carga superficial do mineral provocou forte adsorção entre as partículas e desencadeou na formação de aglomerados de hematita em pH de aproximadamente 4,0 e 6,5 (próximos ao PIE do mineral). A boa flotabilidade da hematita foi atribuída a uma prévia formação de flóculos.

Lopez *et al.* (2015) realizaram estudos de flotabilidade da hematita com a bactéria *Rhodococcus ruber*. Os resultados de potencial Zeta mostraram uma mudança no perfil de potencial Zeta da hematita após interação com a bactéria, esta interação provocou o deslocamento do PIE do mineral de um pH 5,5 até aproximadamente 3. A máxima flotabilidade alcançada foi em torno de 84 % para uma faixa granulométrica de -53+38  $\mu\text{m}$  e uma concentração bacteriana de 0,6 g/L. A Tabela 13 apresenta uma lista de diferentes estudos de bioflotação com as respectivas flotabilidade dos minerais.

Tabela 13 – Flotabilidade de minerais após a interação com microrganismos.

<b>Microrganismo</b>	<b>Mineral</b>	<b>Flotabilidade</b>	<b>Referência</b>
<i>Rhodococcus opacus</i>	Hematita	87	Mesquita <i>et al.</i> , 2003
<i>Bacillus polymyxa</i>	Quartzo	60	Patra e Natarajan, 2004
<i>Paenibacillus Polymyxa</i>	Galena	78	Patra e Natarajan, 2008
<i>Rhodococcus opacus</i>	Magnesita	92	Botero <i>et al.</i> , 2008
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Galena	96	Kuyumcu <i>et al.</i> , 2009
<i>Bacillus subtilis</i>	Galena	92	Sarvamangala <i>et al.</i> , 2013
<i>Stenotrophomonas</i>	Hematita	75	Yang <i>et al.</i> , 2013.
<i>Bacillus megaterium</i>	Esfarelita	90	Vasanthakumar <i>et al.</i> , 2013
<i>Rhodococcus opacus</i>	Apatita	90	Merma <i>et al.</i> , 2013
<i>Rhodococcus opacus</i>	Cassiterita	65	Gonzales, 2013
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	Hematita	90	Yang <i>et al.</i> , 2013
<i>Serratia marcescens</i>	Hematita	80	Yang <i>et al.</i> , 2014
<i>Rhodococcus ruber</i>	Hematita	84	Lopez <i>et al.</i> , 2015
<i>Desulfvibrio desulfuricans</i>	Apatita	50	Abdel-Khalek <i>et al.</i> , 2015
<i>Staphylococcus carnosus</i>	Carvão	90	Ramos-Escobedo <i>et al.</i> , 2016
<i>Rhodococcus opacus</i>	Malaquita	80	Kim <i>et al.</i> , 2016

Os trabalhos apresentados mostram que os microrganismos com potencial de biorreagente apresentam uma forte interação eletrostática com o mineral, o que em teoria deveria decorrer em uma boa flotabilidade, porém a flotabilidade de hematita é prejudicada pela pouca quantidade de espuma gerada pela bactéria. Assim, para que ocorra uma boa flotabilidade a bactéria deve produzir uma boa quantidade de espuma para facilitar o transporte do mineral.

#### **4.4.3. Estudos de eletroflotação**

Poucos estudos com respeito à eletroflotação de minerais foram desenvolvidos. Esta tecnologia é comumente empregada no tratamento de efluentes. Os poucos estudos realizados (serão detalhados mais à frente) mostram um bom desempenho na separação de minerais principalmente na eletroflotação de partículas finas abaixo de 38  $\mu\text{m}$ .

Raju e Khangaonkar (1984) estudaram a eletroflotação de partículas finas de calcopirita (tamanho médio 4,42  $\mu\text{m}$ ) com Dietilditiocarbamato de sódio em tubo de *Hallimond* modificado. Eles conseguiram uma flotabilidade máxima de

81 % tanto para bolhas de oxigênio como hidrogênio em um pH inicial de 9. O pH do sistema não foi mantido constante, o pH decrescia quando bolhas de oxigênio eram usadas e o pH aumentava quando bolhas de hidrogênio eram usadas na flotação de calcopirita. Os autores observaram que a carga superficial das bolhas de oxigênio e hidrogênio não influenciou a adsorção de Dietilditiocarbamato na superfície de calcopirita, desta forma, a flotabilidade de calcopirita não foi influenciada pelo tipo de bolha.

Ketkar *et al.* (1991) flotaram partículas de quartzo de uma faixa granulométrica entre -30 até 4  $\mu\text{m}$  com bolhas de hidrogênio. Os autores observaram que o diâmetro baixo das bolhas produzidas na eletroflotação favoreceu a recuperação de quartzo por Oleato de sódio, atingindo uma recuperação em torno de 63 % em pH 9. Esta eficiência foi atribuída pelos autores à relação do tamanho de partícula e do diâmetro da bolha. No processo de eletroflotação as bolhas geradas mantem uma boa distribuição de tamanho e a sua dispersão é uniforme através da seção transversal da célula de flotação, proporcionando uma melhor oportunidade de colisão e formação de agregado bolha/partícula.

Sarkar *et al.* (2010) fizeram a comparação do processo de eletroflotação e flotação convencional. No estudo de flotação de quartzo foram usados ar e hidrogênio molecular gerado eletroliticamente e dois tamanhos de partículas diferentes ( $d_{50}$ : 36,7  $\mu\text{m}$  e  $d_{50}$  12.6  $\mu\text{m}$ ). Para tal estudo, foi usada uma célula de bancada de laboratório Denver e uma célula de eletroflotação de vidro. Para ambos os gases, o pH da suspensão, a taxa de fluxo de gás, a concentração de coletor, porcentagem de sólidos e tamanho de partícula foram mantidos constantes. As recuperações obtidas foram quase idênticas para ambos os gases, o que sugeriu que a composição do gás não desempenhou papel significativo na flotação de sílica. No entanto, após uma análise do tamanho de partícula os autores concluíram que um número maior de partículas finas foi recuperado no processo de eletroflotação quando comparado à flotação em célula Denver. Este fato foi atribuído ao tamanho menor das bolhas produzidas no processo de eletroflotação.

Sun *et al.* (2011) estudaram a eletroflotação de scheelita e fluorita em tubo de *Hallimond* modificado com bolhas de hidrogênio. Foram usadas três faixas granulométricas entre 74  $\mu\text{m}$  até menores a 10  $\mu\text{m}$  e diâmetros de bolhas de hidrogênio na faixa de 12  $\mu\text{m}$  até 117  $\mu\text{m}$ . A recuperação máxima alcançada foi de aproximadamente 95%, tanto para a scheelita como para a fluorita, na faixa granulométrica de -30+10  $\mu\text{m}$  e pH entre 7,8 e 8,2. Os autores confirmaram a

importância da colisão das bolhas produzidas no processo de eletroflotação na flotabilidade de partículas finas.

A importância apresentada pelas bolhas geradas no processo de eletroflotação também é destacada no estudo de eletroflotação de cassiterita por bolhas de hidrogênio realizadas por Ren *et al.* (2014). A partir dos estudos apresentados vislumbram-se a viabilidade técnica na flotação de partículas finas devido a diversos fatores, tais como o baixo diâmetro de bolha produzido, tamanho homogêneo, boa distribuição e boa colisão bolha/partícula.

## 5 Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados e descritos os materiais, reagentes, equipamentos e procedimentos experimentais empregados no estudo do processo de eletroflotação de hematita utilizando a cepa *Rhodococcus opacus*. Primeiramente, é descrito o procedimento da preparação das amostras minerais e da obtenção da amostra bacteriana. Em sequência são descritas as metodologias experimentais e condições empregadas nos estudos de medição de diâmetro de bolha, eletroflotação, eletrocinéticos e, finalmente, espectroscopia no infravermelho.

### 5.1. Materiais usados no estudo

#### 5.1.1. Mineral

Neste trabalho foi utilizada uma amostra mineral pura de hematita. Tal amostra foi obtida da Mineração “Zé da Estrada” (Minas Gerais). A preparação e caracterização da amostra mineral foram realizadas nas instalações do CETEM de acordo com o fluxograma da Figura 6.

As amostras de hematita foram limpas com solução de ácido clorídrico 0,01M; posteriormente, foram lavadas com água deionizada várias vezes até que o valor de pH do efluente alcance pH neutro, para logo serem secos e guardadas em dessecador até o momento de serem usadas nos ensaios experimentais (Somasundaran e Moudgil, 1979; Garverick, 1994). A análise química por Fluorescência de raios X (FRX) foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica (LMCT) do CETEM, pelo método de fusão com tetraborato de lítio no espectrômetro da marca Philips, modelo PW1480. A análise de Difração de raios X foi obtida pelo método do pó no equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co  $K\alpha$  (35 kV/40mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ$   $2\theta$  por passo com tempo de contagem de 1,0

segundo por passo e coletados de 5 a  $80^\circ 2\theta$ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

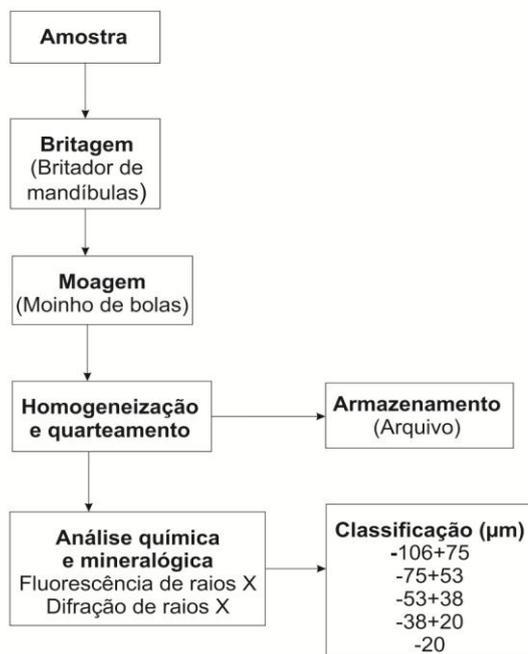


Figura 12 – Fluxograma detalhado da preparação da amostra mineral.

Diferentes frações de hematita foram destinadas para os estudos de eletroflotação e outros fins detalhados na Tabela 14.

Tabela 14- Frações granulométricas usadas em diferentes estudos.

Uso em estudo	Fração (µm)
Eletroflotação	-53+38, -38+20, -20
Potencial Zeta	-38+20
Espectrometria no Infravermelho	-20
Fluorescência de Raios X	-38
Difração de Raios X	-38

### 5.1.2. Eletrodos

Utilizaram-se eletrodos de platina com 99,95% de pureza (Malha de platina fabricada por encomenda pelo Laboratório Qualyta). A platina foi usada como cátodo e como ânodo. Fios de platinas foram trançados em forma de malha e revestidos na borda de borracha (Figura 13). Nos estudos de medição do tamanho de bolha foram usados dois tipos de malhas de platina diferenciados pelo espaçamento entre fios, diâmetro de fio e área de contato do eletrodo (Tabela 15).

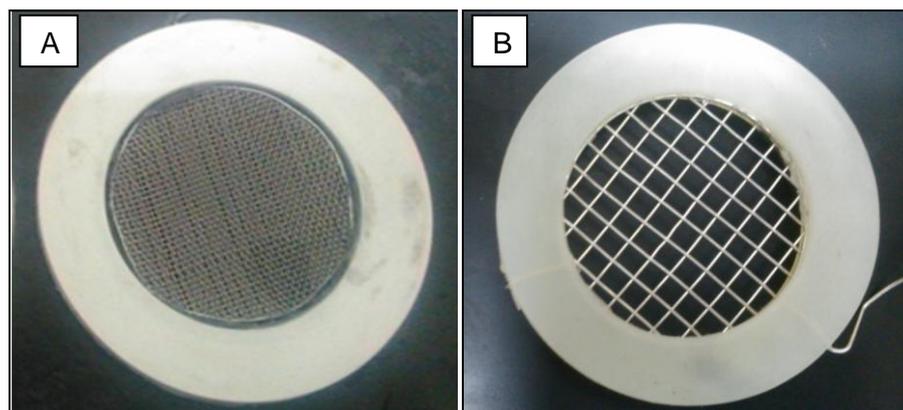


Figura 13 – Eletrodos de platina. A) Eletrodo I; B) Eletrodo II.

Tabela 15 – Características dos eletrodos usados

Eletrodo (Malha)	Diâmetro de fio (mm)	Espaçamento entre fios (mm)	Área total do eletrodo (cm <sup>2</sup> )
I	0,02	0,02	14,2
II	0,08	0,16	25

### 5.1.3. Reagentes

Os reagentes usados no processo de eletroflotação, medição de tamanho de bolha, potencial Zeta e análises por espectroscopia no infravermelho são apresentados na Tabela 16:

Tabela 16 – Reagentes utilizados e suas características.

Reagente	Fórmula química	Fabricante e grau de pureza
Ácido clorídrico	HCl	Vetec 99%
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Vetec 99%
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec 99%
Brometo de potássio	KBr	Acrós organic 99%
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec 99%
Cloreto de potássio	KCl	Vetec 99%
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Proquímios 99%
Oleato de sódio	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> Na	Vetec 99%
Água destilada e deionizada	H <sub>2</sub> O	99%

#### 5.1.4. Biorreagente

A cepa *Rhodococcus opacus* foi usado como biorreagente na eletroflotação de hematita. Esta cepa bacteriana foi obtida da Coleção Brasileira de Microrganismos de Ambiente e Indústria - CBMAI - UNICAMP. A cepa bacteriana foi subcultivada em meio sólido usando o meio de cultura *Yeast Malt Glucose* - YMG (Tabela 17). Antes da realização do cultivo da bactéria foi feita esterilização de todo o material de vidro utilizado e do meio de cultura, também foi realizada uma assepsia da capela usada para a inoculação da cepa. A esterilização foi feita em autoclave a 1 atm de pressão e 121°C de temperatura durante 20 min. Após este procedimento, a cepa bacteriana foi inoculada em meio sólido em placas Petri (Figura 14) e estas placas foram levadas a incubação por 72 h a 28°C.

Tabela 17 – Meio de cultura *Yeast Malt Glucose* – YMG.

Componente	Líquido (g/L)	Sólido (g/L)
Glicose	10	10
Peptona de carne	5	5
Extrato de malte	3	3
Extrato de levedura	3	3
Carbonato de cálcio	2	2
Agar	--	10
pH	7,1	7,2

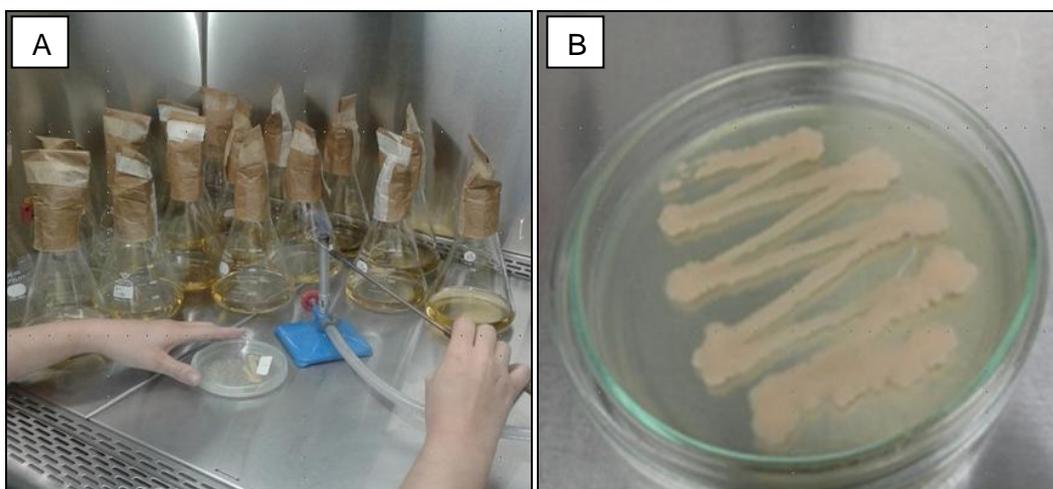


Figura 14 – Cultivo da cepa em meio sólido. A) Inóculo da bactéria B) Placa Petri com *R. opacus* após o cultivo de 72 h.

Após o cultivo da cepa em meio sólido, as placas com a bactéria foram conservadas a uma temperatura aproximada de 4°C, estas placas foram usadas para a realização do cultivo em meio líquido conforme visto na Tabela 17. As culturas em meio líquido foram realizadas em balões de Erlenmeyer de 250 mL e incubadas em *shaker* rotatório (CIENTEC CT-712) a 28°C durante 72 h (Figura 15).



Figura 15 – Crescimento do *Rhodococcus opacus* em incubadora Shaker (CIENTEC CT-712).

Após o crescimento, a suspensão celular foi centrifugada com 4500 RPM durante 10 min (Centrifuga digital CIENTEC CT-5000), o concentrado da centrifugação constituído pelas células da bactéria, foi lavado duas vezes com água deionizada e re-suspenso numa solução de 1mM de NaCl. Finalmente, a suspensão concentrada obtida foi esterilizada em autoclave (Autoclave vertical CS PRISMATEC) para inativar as bactérias presentes (Figura 16) e, posteriormente, conservada a uma temperatura em torno de 4°C. Este concentrado final é a biomassa utilizada como biorreagente no desenvolvimento do trabalho.

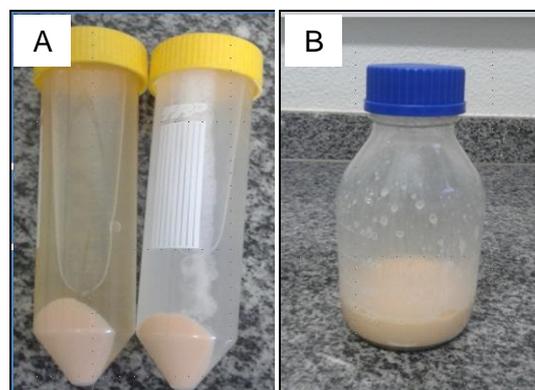


Figura 16 – Biorreagente final. A) Concentrado bacteriano após centrifugação B) Concentrado bacteriano final após a esterilização.

A concentração celular da suspensão bacteriana foi determinada por meio da densidade óptica em espectrofotômetro UV/Vis (UV-Spectrophotometer, UV-1800, Shimadzu) em comprimento de onda específica para a bactéria ( $\lambda$ : 620 nm). Para a determinação da concentração do biorreagente foi necessário à construção de uma curva de calibração de concentração celular em função da absorvância. O peso seco da biomassa foi determinado após filtração em sistema Millipore a vácuo utilizando-se membrana de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore, EUA) e, finalmente, seco em estufa a 60°C durante 2 h.

## 5.2.

### Medição do diâmetro de bolha no processo de eletroflotação

Os estudos foram realizados para avaliar a influência de diferentes fatores como: pH, concentração de eletrólito, densidade de corrente e configuração de eletrodo na produção e tamanho de bolhas de hidrogênio e oxigênio produzidos por eletrólise da água

#### 5.2.1.

##### Linha experimental

Uma ilustração esquemática da linha dos aparelhos usados no estudo do tamanho de bolhas é mostrada na Figura 17. O esquema mostra simplificada a sequencia dos principais aparelhos usados na medição do tamanho de bolha. Também é apresentada a linha experimental completa usada no estudo (Figura 18).

A linha utilizada consistiu de duas semicélulas de vidro com dimensões de 50 mm de diâmetro externo, 46 mm de diâmetro interno e 215 mm de altura, as semicélulas foram unidas por uma ponte salina de 44 mm de diâmetro externo. A ponte salina abrigou duas placas millipore de 40 mm de diâmetro externo. As semicélulas continham eletrodos e a solução de eletrólito ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Eletrodos de platina foram usados como ânodo (produção de bolhas de oxigênio) e cátodo (produção de bolhas de hidrogênio). As semicélulas foram alimentadas por energia mediante uma fonte de tensão (ICEL - PS-1001 de até 30 A). A medição do diâmetro de bolha foi realizada mediante o *bubble sizer* equipado com uma câmera digital (Sony Dsc-h90 16.1 Mpcom 16x de alta velocidade) para a captação de imagens das bolhas de hidrogênio e oxigênio. Um tubo acrílico de 5 mm de diâmetro externo foi usado para criar uma ponte de fluido entre a semicélula e o *bubble sizer*.

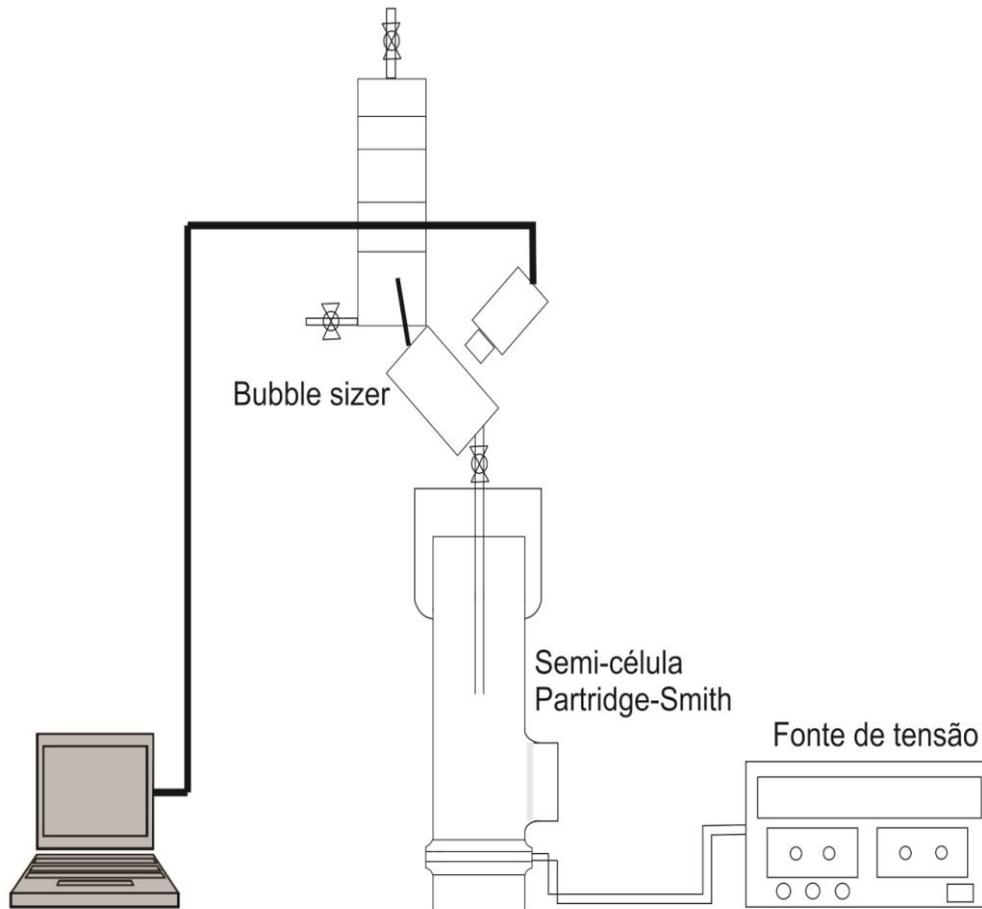


Figura 17 – Fluxograma experimental da linha de medição do diâmetro de bolha.

Além dos equipamentos descritos acima, a linha experimental contou com outros aparelhos que ajudaram no controle das condições de estudo do tamanho de bolhas (Figura 18): uma bomba dosadora automática (ETATROM D.S. DLX pH-RX-CL) para o controle do pH mediante a adição de soluções ácidas ou básicas para as semicélulas dependendo do caso, uma bomba peristáltica (MILAN) usada também para a adição de soluções diluídas reguladoras de pH e um multímetro (AROTEC) para o controle da intensidade de corrente de alimentação.

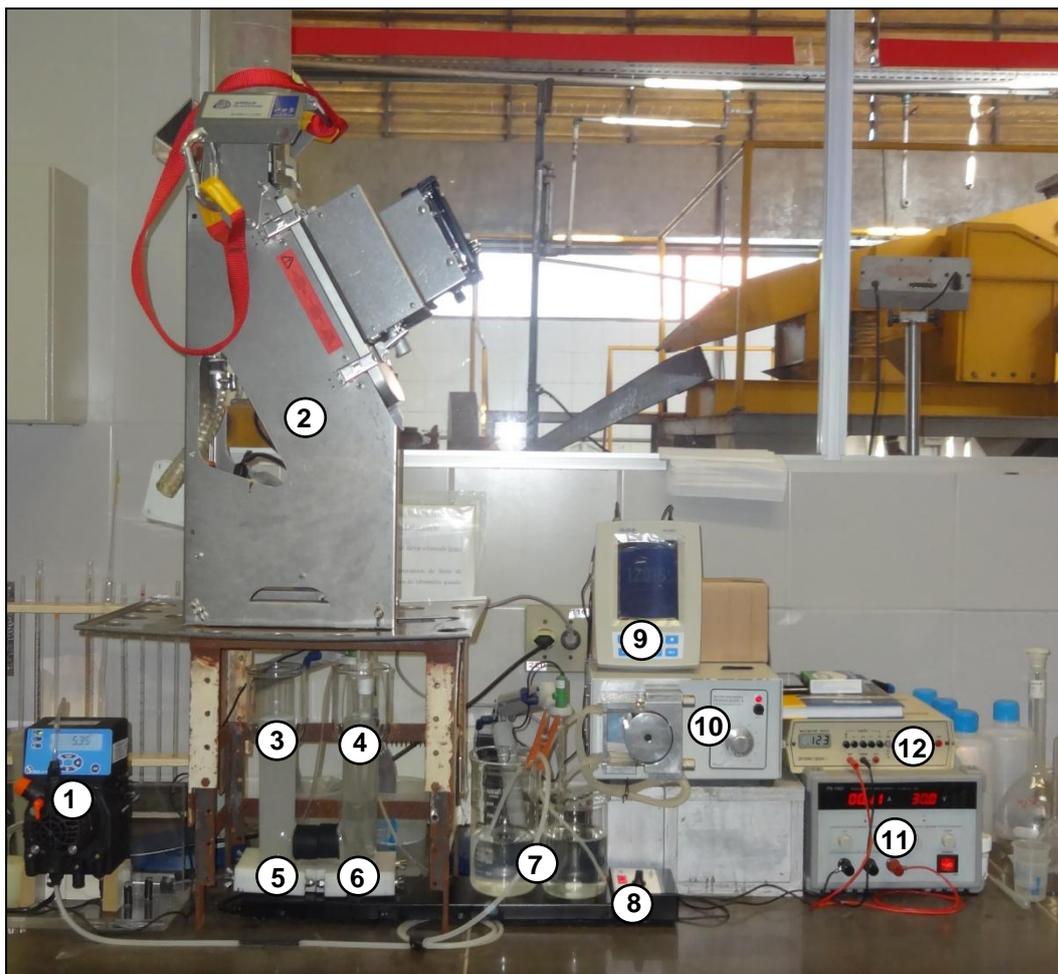


Figura 18 – Linha experimental para a medição do diâmetro de bolhas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

1: controlador de pH automático; 2: *Bubble sizer*; 3: semicélula com bolhas de H<sub>2</sub> 4: semi-célula com bolhas de O<sub>2</sub>; 5: cátodo; 6: ânodo; 7: soluções reguladoras de pH 8: agitador magnético; 9: pHmetro; 10: bomba peristáltica; 11: fonte de tensão; 12: multímetro.

### 5.2.2. Metodologia

Primeiramente, preencheram-se as semicélulas com solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em sequência foi fornecida energia elétrica pela fonte de tensão para os eletrodos dando início a eletrólise da água. Após o início da eletrólise, foi realizada a estabilização do pH da solução requerido com a adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio ou ácido nítrico dependendo do caso (adição de HNO<sub>3</sub> na semi-célula do cátodo e adição de NaOH na semi-célula do ânodo). Em seguida, foi conectado o *Bubble sizer* a semicélula desejada mediante um tubo de acrílico a vácuo permitindo a passagem das bolhas pela lente do aparelho para uma posterior aquisição de imagens. Estas imagens foram segmentadas e processadas mediante o software ImageJ. As condições experimentais utilizadas

foram obtidas a partir de estudos preliminares realizados e de dados de referências bibliográficas (Tabela 18).

Tabela 18 – Condições operacionais usadas na medição do diâmetro de bolha.

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
pH	3, 5, 7, 9, 11
Concentração de eletrólito	0,05; 0,1 M
Densidade de corrente	5,28; 6,69; 8,31 mA/cm <sup>2</sup>
Geometria do eletrodo	I, II
Agitação	700 rpm
Volume da semicélula	380 mL
Temperatura	25 °C
Pressão	1 atm

### **5.2.2.1.**

#### ***Bubble sizer***

O *Bubble Anglo Platinum Sizer* é um dispositivo portátil, serve para medir o tamanho de bolha e a velocidade superficial da bolha. O *Bubble sizer* é composto de um tubo de amostragem ligado a uma câmara de observação selado. As bolhas seguem um curso ascendente e passam pela câmara. A câmara de visualização é feita de plástico PVC com uma única janela de vidro reforçada. Uma iluminação homogênea (luzes LED no interior da câmara de visionamento) é usada para garantir o contraste da imagem. A câmara está inclinada (ângulo de 15°) para espalhar as bolhas em uma única camada e limitar a sobreposição e fornecer um plano de foco sem ambiguidades. A amostra de bolhas é fotografada com uma câmara fotográfica digital.

### **5.2.2.2.**

#### **Processamento de imagens**

O processamento de imagens foi realizado com ajuda do software ImageJ. O ImageJ é um software para processamento e análise de imagens, desenvolvido por Ferreira e Rasband (2011), em linguagem Java. Com este software é possível exibir, editar, analisar, processar, salvar e imprimir imagens de 8, 16 e 32 bits. Permite o processamento de diversos formatos de imagem e suporta a técnica de empilhamento de imagens, isto é, uma série de imagens que compartilham uma única janela para animações. A janela contendo os resultados (área, perímetro e orientação) permite que estes sejam exportados para um arquivo, como por exemplo, no formato XLS (Microsoft Excel). No

ImageJ, o cálculo das áreas é feito pela contagem de pixels das regiões selecionadas pelo usuário ou por um algoritmo específico. As etapas do processamento de imagens foram as seguintes:

- ✓ Aquisição de imagens;
- ✓ Pré-processamento: consistiu na análise, ajuste de contraste e escalonamento da imagem;
- ✓ Segmentação: nesta etapa foi feita a correção de ruído, eliminação de objetos indesejados e obtenção de uma imagem binária;
- ✓ Descrição: nesta etapa foi realizada a descrição, identificação, contagem e medição da área dos elementos desejados;
- ✓ Extração de dados.

### 5.3. Eletroflotação de hematita

Os ensaios de eletroflotação de hematita foram realizados com bolhas de hidrogênio e oxigênio separadamente e o uso de *Rhodococcus opacus* e oleato de sódio com cada tipo de bolha.

#### 5.3.1. Linha experimental de eletroflotação

A linha experimental usada nos estudos de eletroflotação foi à mesma usada no item 5.2.1, mas sem o uso do bubble sizer (Figuras 19 e 20).

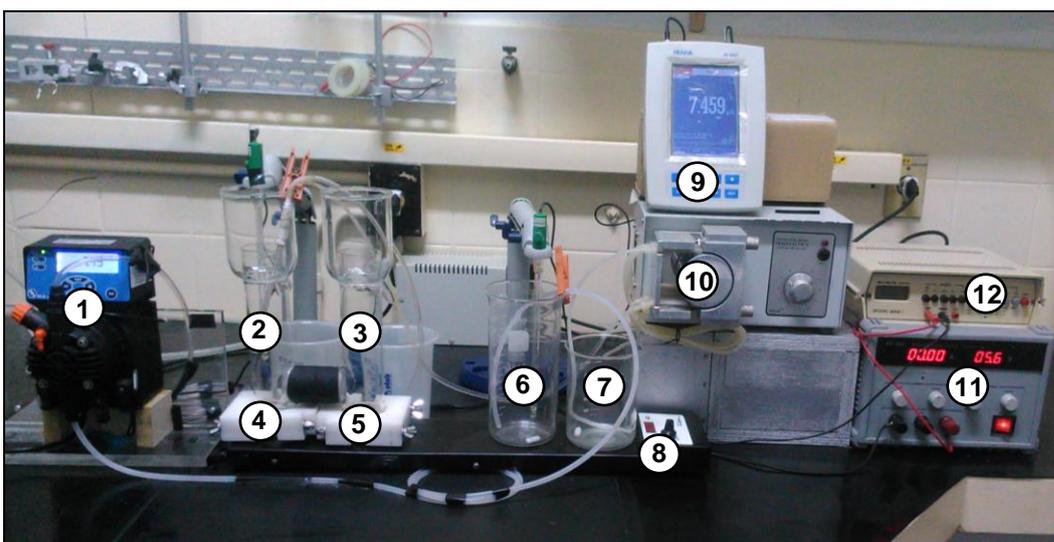


Figura 19 – Linha experimental de eletroflotação, célula Partridge-Smith modificada.

1: controlador de pH automático; 2 e 3: semicélulas; 4: cátodo; 5: ânodo; 6: solução reguladora de pH; 7: água de lavagem; 8: agitador magnético; 9: pHmetro; 10: bomba peristáltica; 11: fonte de tensão; 12: multímetro.

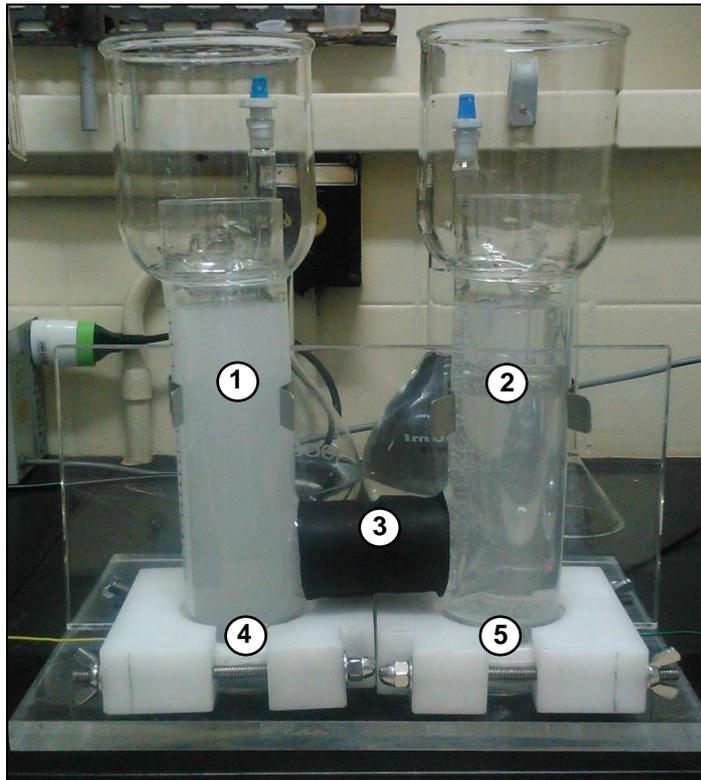


Figura 20 – Formação das bolhas de gás via eletrólise em semicélulas de eletroflotação. 1: bolhas de  $H_2$ ; 2: bolhas de  $O_2$ ; 3: ponte salina; 4: cátodo; 5: ânodo.

### 5.3.2. Metodologia

Os ensaios de eletroflotação foram realizados em duas semicélulas de Partridge-Smith modificadas. Primeiramente preencheram-se as semicélulas com solução de sulfato de sódio (0,2 M) até 70% do volume útil; uma vez providas de solução iniciou-se a eletrólise para a geração das bolhas de hidrogênio ou oxigênio. Após o início da geração das bolhas foi realizado a estabilização das condições operacionais desejadas na semi-célula, principalmente o ajuste do pH. O acondicionamento da hematita com *R. opacus* ou oleato de sódio, dependendo do caso, foi realizado em um béquer de vidro de 100 mL por 10 min para o *R. opacus* e de 5 min para o oleato de sódio. Após o acondicionamento, a solução (bactéria-mineral) foi introduzida na semicélula para dar início a eletroflotação por 5 min.

Também foram realizados ensaios em branco nas mesmas condições operacionais da eletroflotação com ausência de biorreagente visando determinar o arraste mecânico de todas as frações minerais usadas. A Tabela 19 apresenta as condições usadas no processo de flotação realizado. As condições

experimentais apresentadas nesta Tabela foram determinadas a partir de estudos preliminares realizados e dados bibliográficos.

Tabela 19 – Condições operacionais empregadas na eletroflotação de hematita.

Condição	<i>Rhodococcus opacus</i>	Oleato de sódio
pH	3, 5, 7, 9, 11	3, 5, 7, 9, 11
Concentração de eletrólito	0,2 M	0,2 M
Concentração de coletor	100, 200, 300 mg/L	50, 100, 200 mg/L
Massa de mineral	1 g	1 g
Densidade de corrente	17,25; 22,18; 28,17 mA/cm <sup>2</sup>	17,25; 22,18; 28,17 mA/cm <sup>2</sup>
Agitação	700 rpm.	700 rpm.
Volume	380 mL	380 mL
Tipo de bolha	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
Tempo de acondicionamento	10 min	5 min
Tempo de flotação	5 min	5 min
Temperatura	25 °C	25 °C
Pressão	1 atm	1 atm

#### 5.4. Medições de potencial Zeta

As medições de potencial Zeta foram realizadas para a bactéria e a amostra mineral. Estes estudos foram feitos no aparelho de micro eletroforese do tipo Malvern Zetasizer Nano no laboratório de tecnologia mineral e ambiental da PUC (Figura 21). As medições visaram o estudo dos possíveis mecanismos de interação entre a bactéria e a superfície mineral. O equipamento permite determinar o valor de potencial Zeta baseado na velocidade da partícula em suspensão (aquosa ou orgânica) submetida a uma diferença de potencial entre dois eletrodos. As suspensões do mineral e da bactéria foram preparadas empregando NaCl como eletrólito indiferente em uma concentração de 10<sup>-3</sup> M e concentrações de 0,1 g/L de bactéria e de mineral, o valor de pH desejado para a medição foi ajustado com soluções diluídas (10<sup>-2</sup> M) de HCl e NaOH.

Primeiramente, foram realizadas medições de potencial Zeta para a bactéria, em sequência, para o mineral e por último para o mineral após a interação com a bactéria. As amostras de interação bactéria-mineral foram obtidas a partir do mineral flotado após secagem em estufa a 60 °C por 2 h. Todas as medições de potencial Zeta foram realizadas em uma faixa de pH de 2 até 11.



Figura 21 – Aparelho de potencial Zeta-Malvern Zetasizer Nano.

### 5.5. Espectroscopia no infravermelho - FTIR

Os espectros no infravermelho foram realizados no espectrofotômetro FTIR Scientific Nicolet 6700 FT-IR (Figura 22) e seguiu o método da pastilha de KBr. Os espectros foram realizados com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na bactéria, no mineral e no mineral após a interação com a bactéria. Para a obtenção das pastilhas, primeiramente, foi realizada a redução do tamanho de partícula ou biorreagente usando gral e pistilo com a finalidade de obtenção de uma mistura homogênea entre a amostra e o KBr. A proporção de amostra e KBr foi de 1/100 (p/p). Em sequência, foi obtida a pastilha da mistura homogênea mediante compressão. Finalmente, a pastilha obtida foi analisada no aparelho de FTIR. Os espectros foram obtidos em uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  usando 120 varreduras.

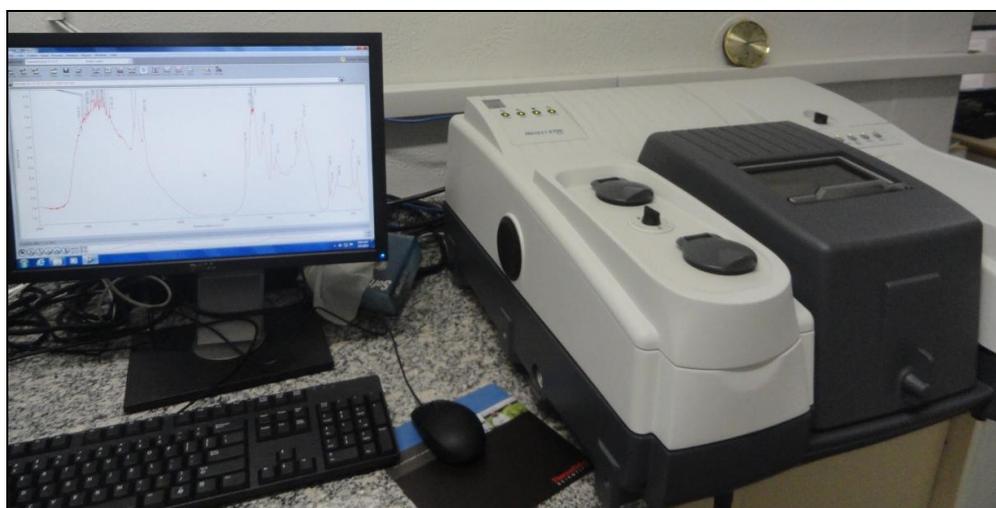


Figura 22 – Espectrofotômetro FT-IR Scientific Nicolet 6700 FT-IR.

## 6 Resultados e discussões

### 6.1. Análise química e mineralógica da hematita

Os resultados da análise química por fluorescência de raios X (FRX) são apresentados na Tabela 20. Os resultados mostram alta pureza da amostra mineral com aproximadamente 96% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A análise por difração de raios X (Figura 22) traz os resultados de mineralogia. Estes resultados mostraram que o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se apresenta como a fase mineralógica hematita.

Tabela 20 – Composição química do mineral determinado por FRX.

Mineral	Componentes (%)							
	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	MnO	PPC
Hematita	<0,1	0,38	0,88	<0,1	95,63	0,14	0,11	0

PPC: Perda por calcinação a 1000 °C por 24 horas.

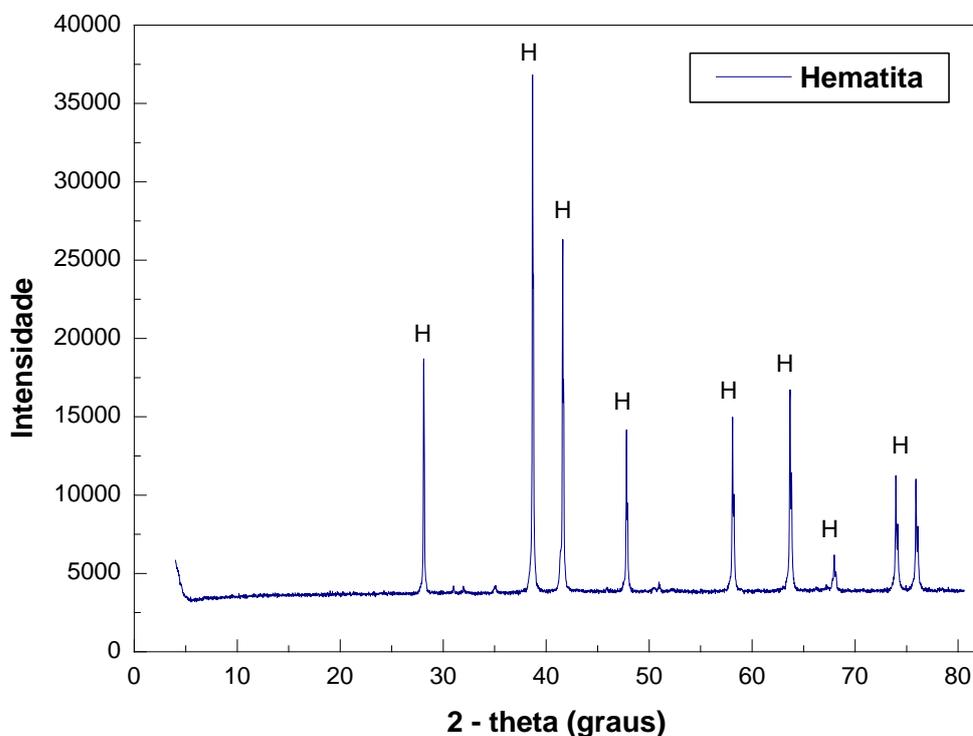


Figura 23 – Difratograma de raios x da amostra mineral de hematita (H).

## 6.2. Efeito do tipo de eletrólito na resistência ôhmica

Foram testados dois tipos de eletrólito suporte no processo de eletrólise da água com o intuito de determinar o melhor eletrólito suporte em termos de condutividade elétrica, sendo estes o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). O sulfato de sódio apresentou melhores condições em termos técnicos. A escolha foi em termos técnicos de condutividade elétrica. O  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  possui um coeficiente de condutividade maior do que o  $\text{NaCl}$ , isto refletiu-se experimentalmente nos ensaios de resistência ôhmica realizados para os dois tipos de eletrólito. A Figura 24A mostra uma maior resistência ôhmica oferecida pelo  $\text{NaCl}$  em toda a faixa de tensão analisada, esse tipo de resistência pode ser atribuída à condutividade elétrica do eletrólito, já que todos os parâmetros que provocam resistência no sistema foram iguais para os dos tipos de eletrólitos.

A força iônica, que está relacionada à concentração total de eletrólitos, influencia a atividade dos íons em solução (McBride, 1994); é de se esperar que a condução elétrica pelos íons seja maior, em valores maiores de força iônica. Desta forma, maior concentração de eletrólito representa uma menor resistência, esta afirmação pode ser vista na Figura 24A, onde o aumento de concentração de eletrólito representou em menor resistência para os dois tipos de eletrólito.

O aumento de tensão, também diminui a resistência ôhmica oferecida pelo eletrólito, esta diminuição na resistência é proporcional para os dois tipos de eletrólito. Quanto menor a resistência melhor a condução de corrente elétrica no sistema, isto é demonstrado na Figura 24B onde uma menor resistência gera maior densidade de corrente.

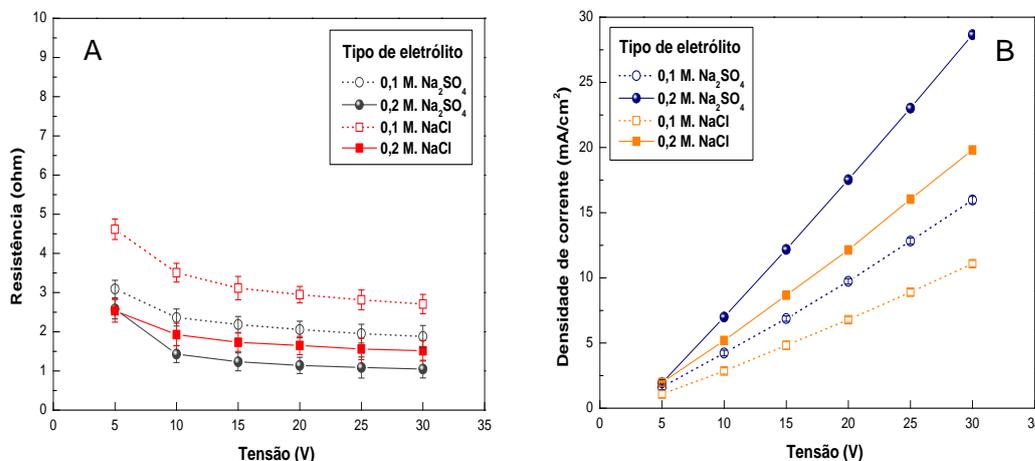


Figura 24 – Efeito do tipo de eletrólito na resistência ôhmica e na densidade de corrente.

### 6.3.

## Produção e diâmetro de bolha no processo de eletrólise

### 6.3.1.

#### Medição do diâmetro de bolha

O diâmetro das bolhas produzidas na eletroflotação depende do material do eletrodo, a geometria do eletrodo, o pH da solução, o tipo de eletrólito (força iônica da solução) e a densidade de corrente. Neste item, serão avaliados os parâmetros que influenciam no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio.

#### 6.3.1.1.

##### Efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH sobre o diâmetro da bolha no processo de eletroflotação foram realizadas medições para bolhas de hidrogênio e oxigênio separadamente. Foi usado um tipo de geometria de eletrodo (Eletrodo I), onde a densidade de corrente e a concentração de eletrólito foram mantidas constantes.

##### **Bolhas de hidrogênio**

As Figuras 25 e 26 mostram medições realizadas no diâmetro das bolhas de hidrogênio em pH ácido (pH 3 e 5) para uma densidade de corrente de  $5,28 \text{ mA/cm}^2$  e uma concentração de  $0,05 \text{ M}$  de sulfato de sódio. Nesses valores de pH, as bolhas de hidrogênio atingem diâmetros médios de  $d_{32}$  (Diâmetro médio de Sauter):  $70,6 \text{ }\mu\text{m}$  e  $d_{32}$ :  $58,7 \text{ }\mu\text{m}$  para pH 3 e 5 respectivamente. Estes valores de  $d_{32}$  obtidos nesta faixa de pH ácido são os mais elevados em comparação aos obtidos em condições neutra e alcalina. A influência do pH no tamanho das bolhas pode estar ligada a interações eletrostáticas do eletrodo e da bolha, isto porque ambos possuem carga superficial. Brandon e Kelsall (1985) atribuíram à interação eletrostática entre o eletrodo e a bolha como principal fator determinante no diâmetro das bolhas.

Para um melhor entendimento do efeito do pH e a carga superficial no diâmetro de bolha, uma análise das cargas superficiais da bolha e do eletrodo são necessárias. Em primeiro lugar, bolhas de hidrogênio possuem um ponto de carga zero (PCZ) em pH entre 2 e 3 (Brandon *et al*, 1985b). Portanto, uma análise da carga superficial da bolha de hidrogênio na faixa de pH de 2 até 11 resultou nas seguintes afirmações: em pH ácido abaixo do pH do ponto do PCZ a carga superficial da bolha será positiva e acima do pH do PCZ a carga superficial será negativa. Por outro lado, a carga superficial do eletrodo de

platina (cátodo) será positivamente ao longo da faixa de pH estudado (2 até 11). Por conseguinte, em uma faixa de pH ácido poderá existir uma interação eletrostática atrativa. Esta atração fará com que as bolhas de hidrogênio demorem em se desprender, provocando um crescimento maior do que o diâmetro da bolha em meio ácido. Outros autores apresentaram resultados similares, tais como Glembotskii *et al.* (1973) que observaram uma alta incidência de bolhas na faixa de 45 - 90  $\mu\text{m}$  e Jimenez *et al.* (2010) que obtiveram diâmetros de bolha de na faixa de 70 - 90  $\mu\text{m}$  em pH ácido (pH 3).

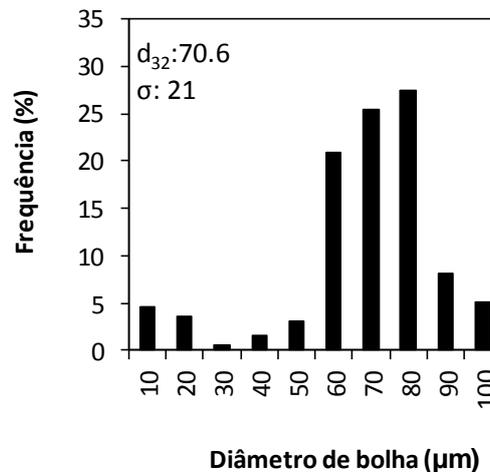
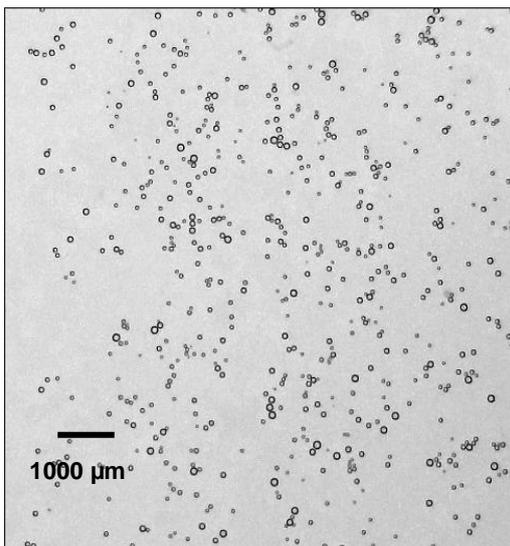


Figura 25 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

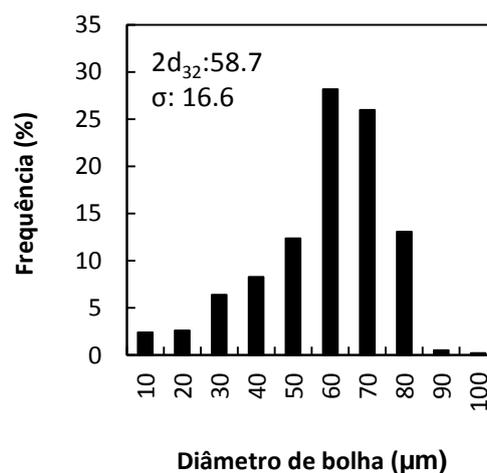
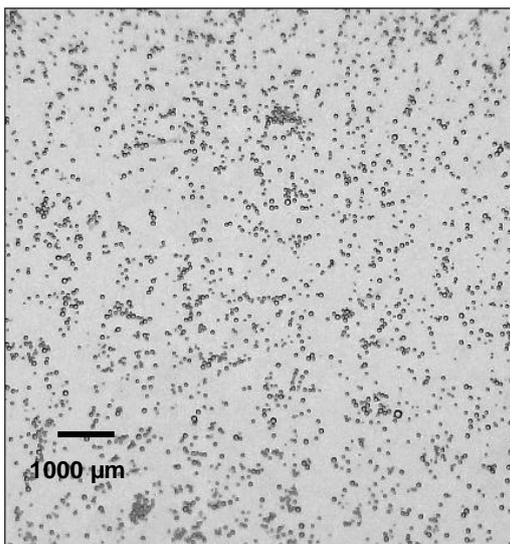


Figura 26 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 5; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Acima do pH do PCZ (pH 2 - 3) a carga superficial das bolhas de hidrogênio sofre uma reversão de carga. Conseqüentemente, a carga superficial das bolhas de hidrogênio em pH neutro e alcalino serão negativas. Esta reversão de carga fará com que a interação eletrostática atrativa, que existia no meio ácido, mude para uma interação eletrostática repulsiva em meio neutro e alcalino. Assim, surgirá uma força repulsiva entre o eletrodo e a bolha desencadeando em um menor crescimento da bolha e facilitando o desprendimento das bolhas com diâmetros menores, como observados nas Figuras 27, 28 e 29. Portanto, temos:  $d_{32}$  60,1  $\mu\text{m}$  em pH 7;  $d_{32}$  54,6  $\mu\text{m}$  para pH 9 e  $d_{32}$  54,4  $\mu\text{m}$  em pH 11.

Segundo os resultados obtidos de  $d_{32}$  pode-se afirmar que o aumento do pH acima do PCZ da bolha provocará uma diminuição no diâmetro das bolhas de hidrogênio. Sun *et al.* (2011) realizaram medições do diâmetro de bolha de hidrogênio em uma faixa de pH entre 7,8 e 8,2; conseguindo diâmetros de bolha entre 30 e 60  $\mu\text{m}$ . Sarkar *et al.* (2010) mediram o diâmetro de bolhas de hidrogênio em pH 10 com de diâmetro médio entre 30 e 40  $\mu\text{m}$ . Jiménez *et al.* (2010) obtiveram um diâmetro médio de 50  $\mu\text{m}$  em pH 14. Os autores antes detalhados apresentaram resultados similares aos conseguidos neste estudo.

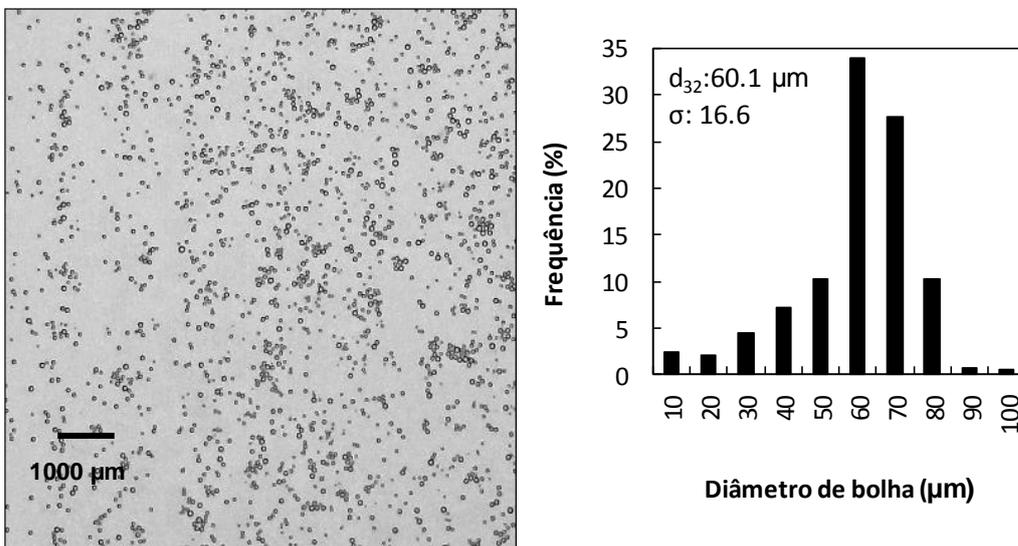


Figura 27 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 7; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

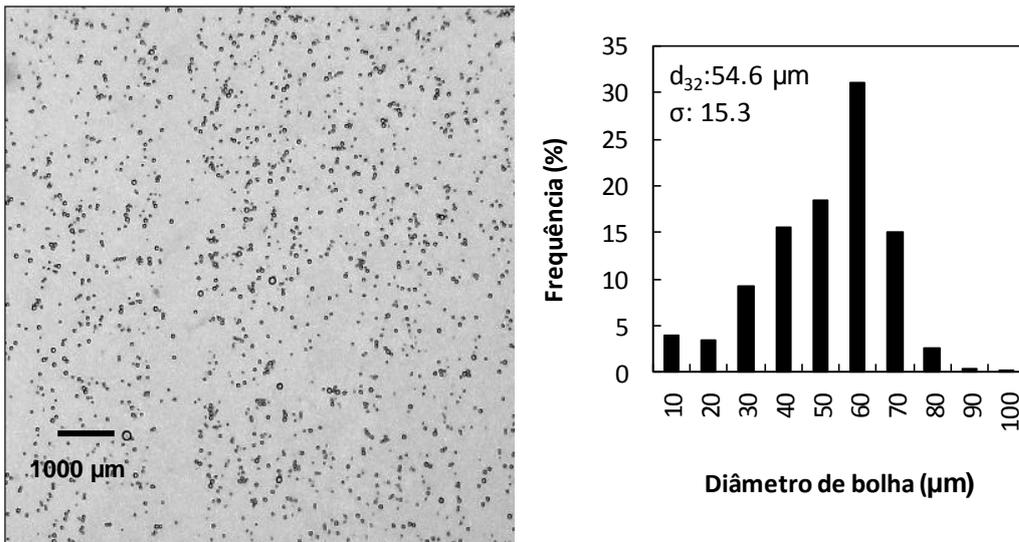


Figura 28 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 9; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

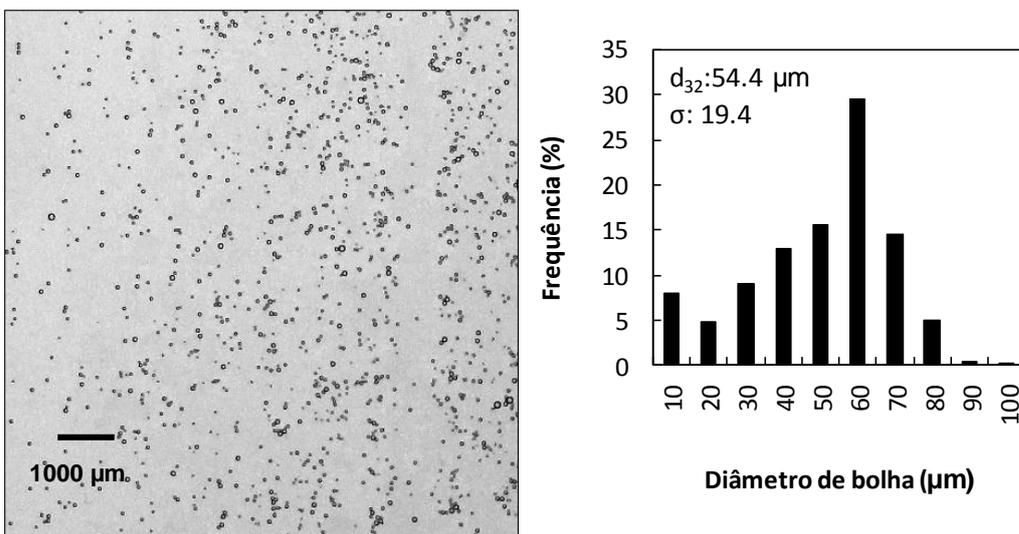


Figura 29 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 11; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

### Bolhas de oxigênio

O comportamento do diâmetro das bolhas de oxigênio segue uma tendência oposta às bolhas de hidrogênio. Bolhas de oxigênio possuem um ponto de carga zero (PCZ) em pH entre 2 e 4 (Brandon e Kelsall, 1985; Li e Somasundaran, 1991; Yang *et al.*, 2001; Elmahdy *et al.*, 2008; Calgaroto *et al.*, 2014). Analisando a carga superficial da bolha de oxigênio na faixa de pH de 2 até 11 tem-se as seguintes afirmações: em pH ácido abaixo do pH do ponto do PCZ a carga superficial da bolha será positiva e acima do pH do PCZ a carga superficial será negativa. Por outro lado, a carga superficial do eletrodo de platina (ânodo) estará carregado positivamente ao longo da faixa de pH

estudado (2 até 11). Desta forma, em uma faixa de pH ácido (3 e 5) existirá uma interação eletrostática repulsiva entre as bolhas e o eletrodo, assim as bolhas de oxigênio terão um menor tempo de crescimento facilitando seu desprendimento. Conseqüentemente, nesta faixa de pH ácido, as bolhas de oxigênio alcançaram diâmetros médios de  $d_{32}$ : 64  $\mu\text{m}$  e  $d_{32}$ : 65,1  $\mu\text{m}$  para pH 3 e 5 respectivamente (Figura 30 e 31). Esses valores de  $d_{32}$  obtidos nessa faixa de pH ácido são os menores ao longo da faixa de pH avaliado (2 até 11).

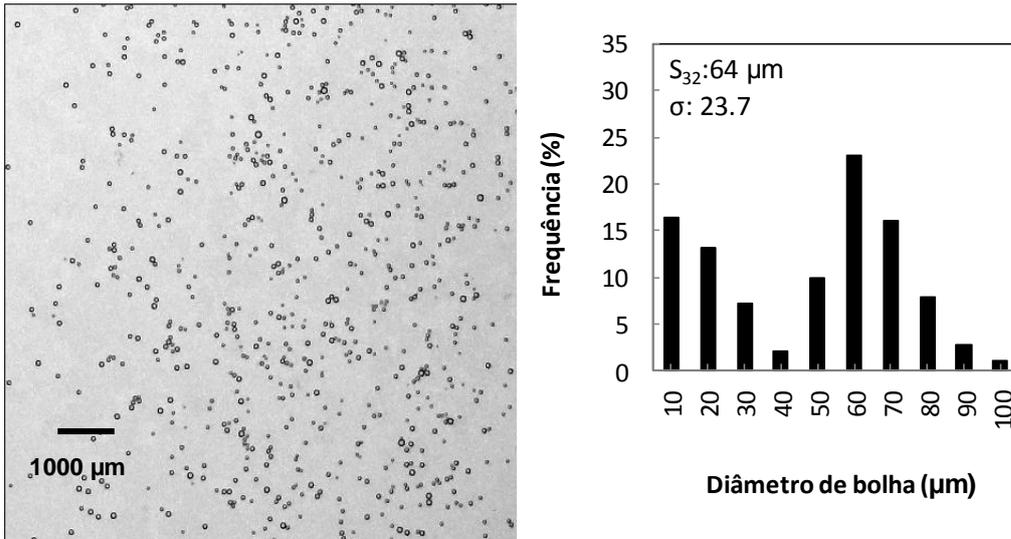


Figura 30 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

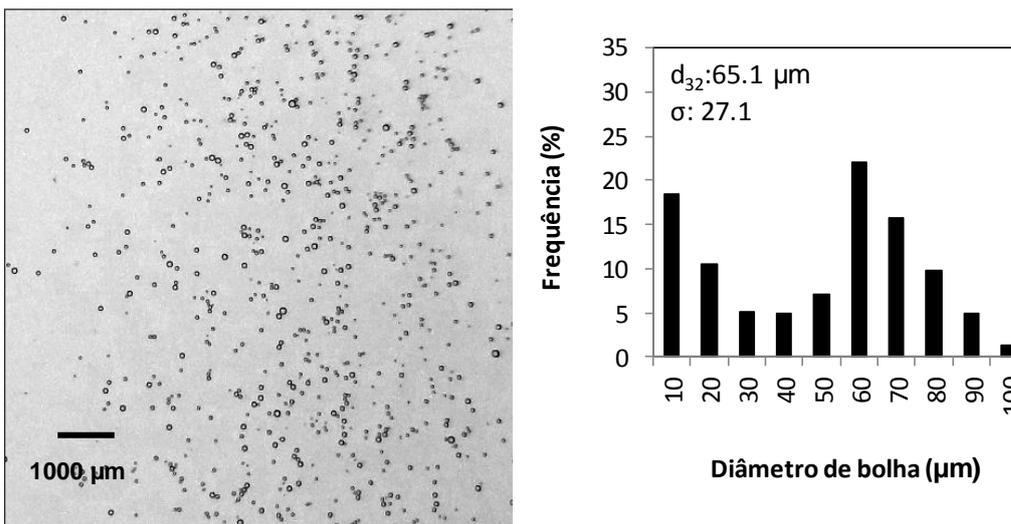


Figura 31 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 5; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam os resultados do diâmetro médio das bolhas de oxigênio em pH neutro e alcalino (7 até 11). Os resultados mostraram

um incremento do diâmetro das bolhas de oxigênio em comparação aos diâmetros obtidos em meio ácido (pH 3 e 5). Este incremento no diâmetro das bolhas de oxigênio pode ser atribuído à carga superficial da bolha e do eletrodo. Acima do pH do PCZ (pH 2 - 4) a carga superficial das bolhas de oxigênio encontra-se carregada negativamente. Conseqüentemente, a carga superficial das bolhas de oxigênio terá uma interação eletrostática atrativa com o eletrodo, provocando um maior crescimento das bolhas. Portanto, os diâmetros nesta faixa de pH foram maiores do que os obtidos no meio ácido e estes foram:  $d_{32}$  65,7  $\mu\text{m}$  em pH 7;  $d_{32}$  66,4  $\mu\text{m}$  para pH 9 e  $d_{32}$  67,1  $\mu\text{m}$  em pH 11.

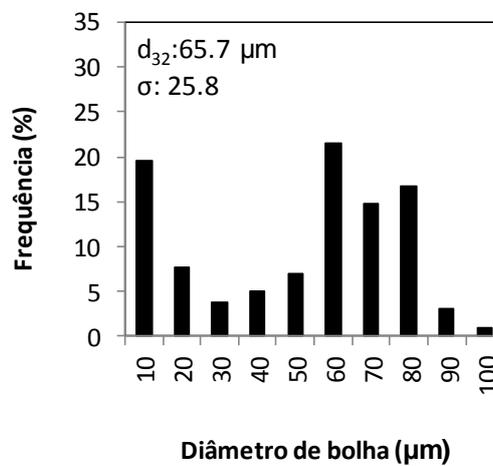
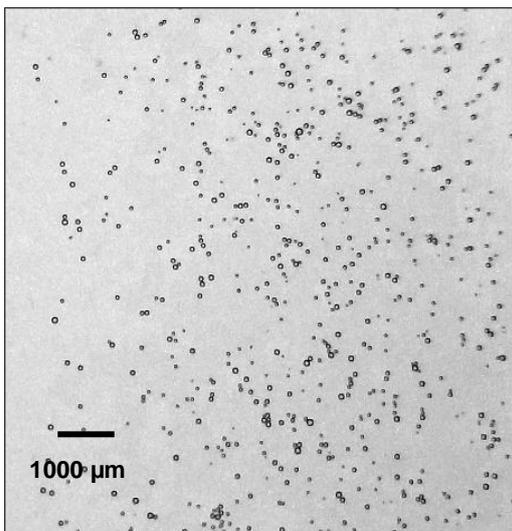


Figura 32 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 7; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

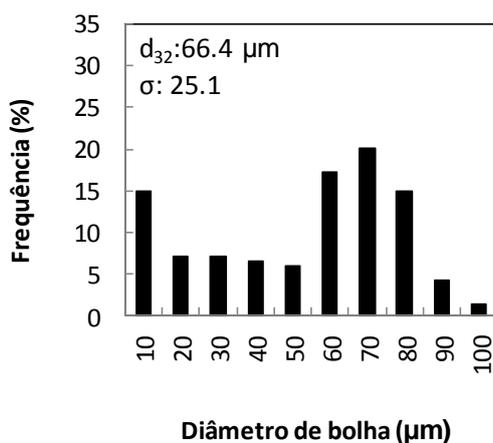
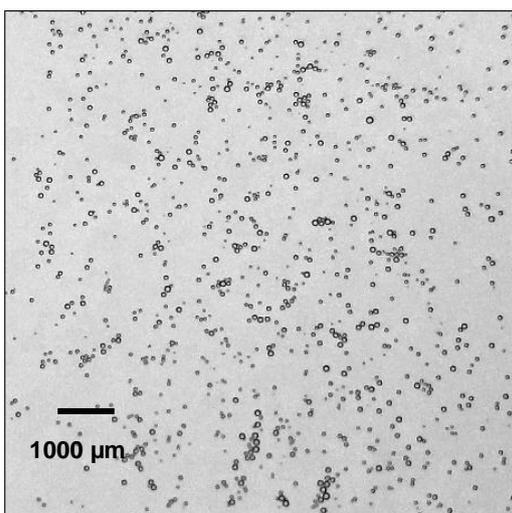


Figura 33 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 9; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

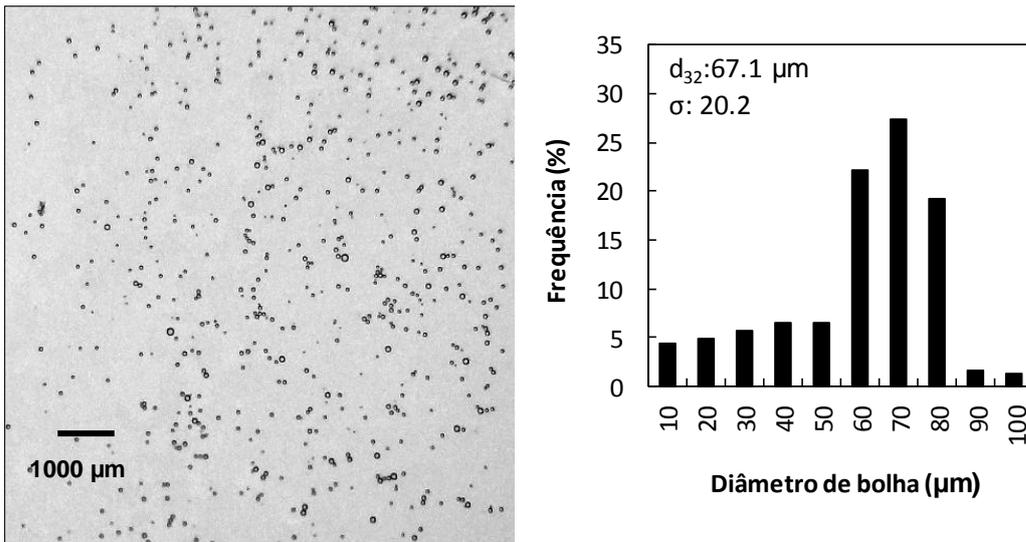


Figura 34 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 11; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

A Figura 35 apresenta os perfis dos diâmetros das bolhas de hidrogênio e oxigênio. Bolhas de hidrogênio sofrem uma diminuição no diâmetro de bolha com o aumento do pH do meio. Entretanto, o diâmetro das bolhas oxigênio tem um comportamento contrário. Esses comportamentos estão ligados diretamente às cargas superficiais das bolhas e dos eletrodos (cátodo e ânodo) como explicado anteriormente. Resultados similares foram obtidos por Glembotskii *et al.* (1973), Jiménez *et al.* (2010) e Alam (2015).

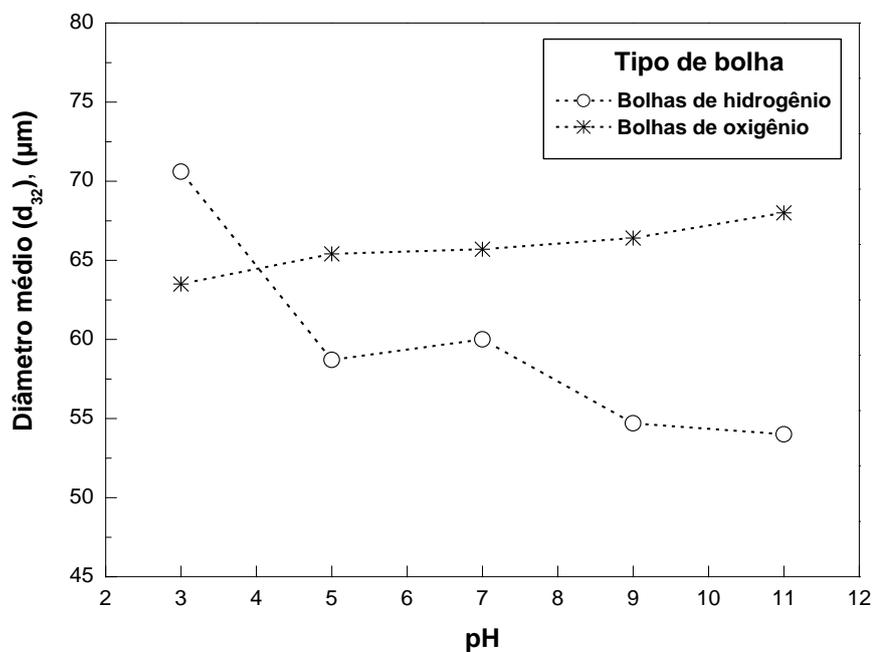


Figura 35 – Efeito do pH no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio no processo de eletrólise da água. Sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

### 6.3.1.2. Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é um parâmetro importante que influencia o diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. As medições do diâmetro das bolhas foram realizadas em pH 3, 5, 7, 9 e 11 em uma concentração de sulfato de sódio de 0,05 M e em três valores de densidade de corrente (5,28; 6,69 e 8,31 mA/cm<sup>2</sup>).

#### Bolhas de hidrogênio

As Figuras 36, 37 e 38 mostram o efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de hidrogênio em pH 3. Os resultados mostraram que o aumento da densidade de corrente resulta na diminuição do diâmetro das bolhas de hidrogênio. O aumento da densidade de corrente favorece o aumento de taxa de nucleação, diminui o crescimento das bolhas provocando uma maior taxa de desprendimento, assim um número maior de bolhas é desprendido com uma diminuição do seu diâmetro (Rahmani *et al.*, 2013). Diferentes estudos reportaram o mesmo comportamento do efeito da densidade de corrente sobre o diâmetro das bolhas de hidrogênio (Ketkar *et al.*, 1991; Jiménez *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2011 e Alam, 2015)

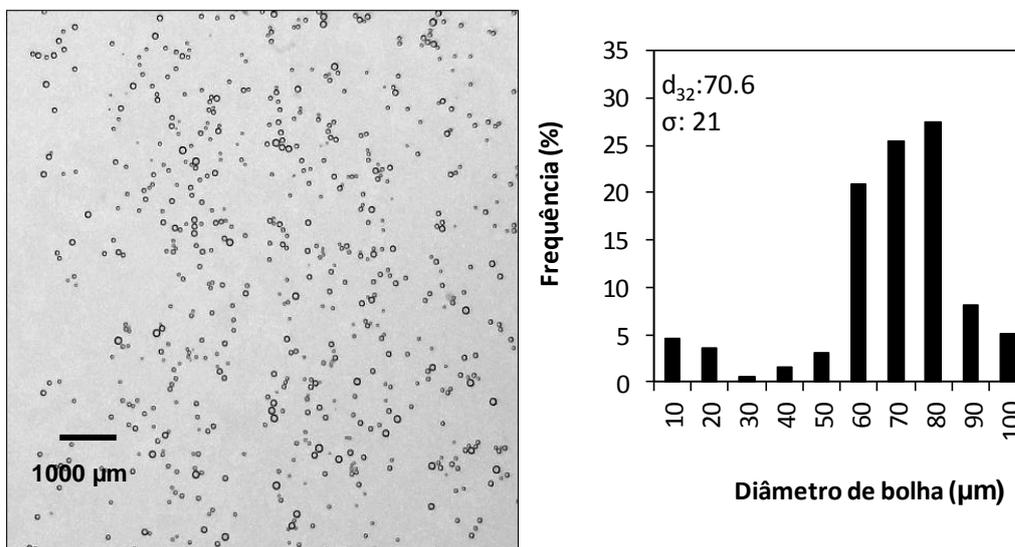


Figura 36 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

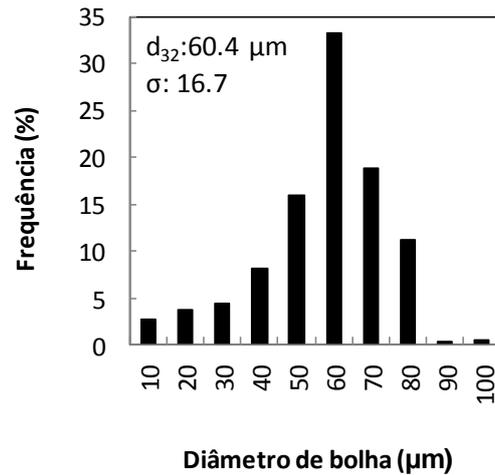
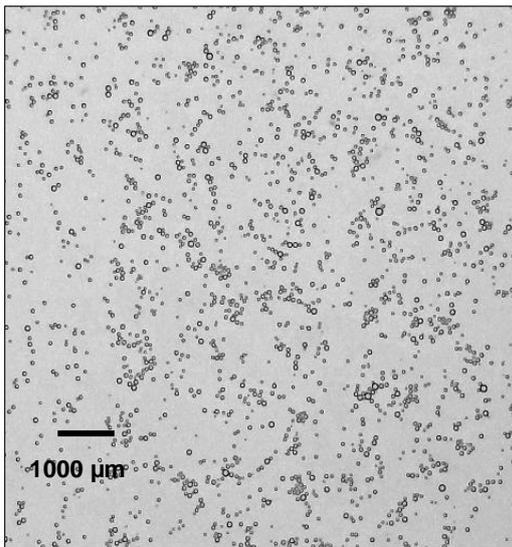


Figura 37 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 6.69 mA/cm<sup>2</sup>.

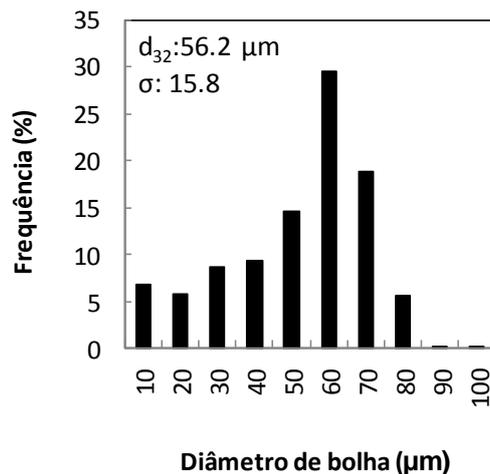
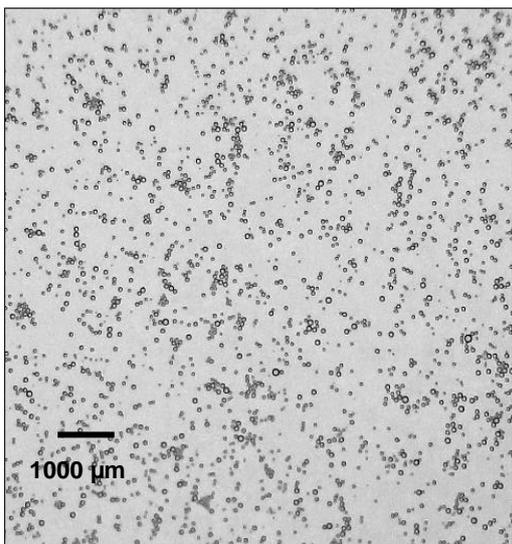


Figura 38 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 8.31mA/cm<sup>2</sup>.

Sarkar *et al.* (2010) realizaram estudos de eletroflotação de sílica com bolhas de hidrogênio em condições de: pH 10, sulfato de sódio como eletrólito (0,05 M), eletrodos de platina e densidade de corrente entre 25,8 até 77,5 mA/cm<sup>2</sup>. Nestas condições, os autores observaram um aumento da taxa de nucleação das bolhas de hidrogênio ocasionado pelo o aumento da densidade de corrente no sistema, isto fez com que o diâmetro das bolhas sofresse uma diminuição. Jiménez *et al.* (2010) estudaram o comportamento e produção de bolhas de hidrogênio nas seguintes condições: pH (2, 7 e 11), cloreto de sódio

como eletrólito (10 g/L), eletrodos de aço inox e platina e densidade de corrente entre 1 até 5 mA/cm<sup>2</sup>. O incremento da densidade de corrente nestas condições provocou o aumento do número de bolhas de hidrogênio no sistema, conseqüentemente, o diâmetro das bolhas diminuiu. Estes autores reforçam o fato de que a densidade de corrente é um parâmetro importante no processo de eletroflotação podendo condicionar o diâmetro das bolhas geradas neste processo.

### Bolhas de oxigênio

As Figuras 39, 40 e 41 mostram o efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de oxigênio em pH 3. Os resultados mostraram um comportamento parecido às das bolhas de hidrogênio. Onde o aumento da densidade de corrente resulta na diminuição do diâmetro das bolhas de oxigênio.

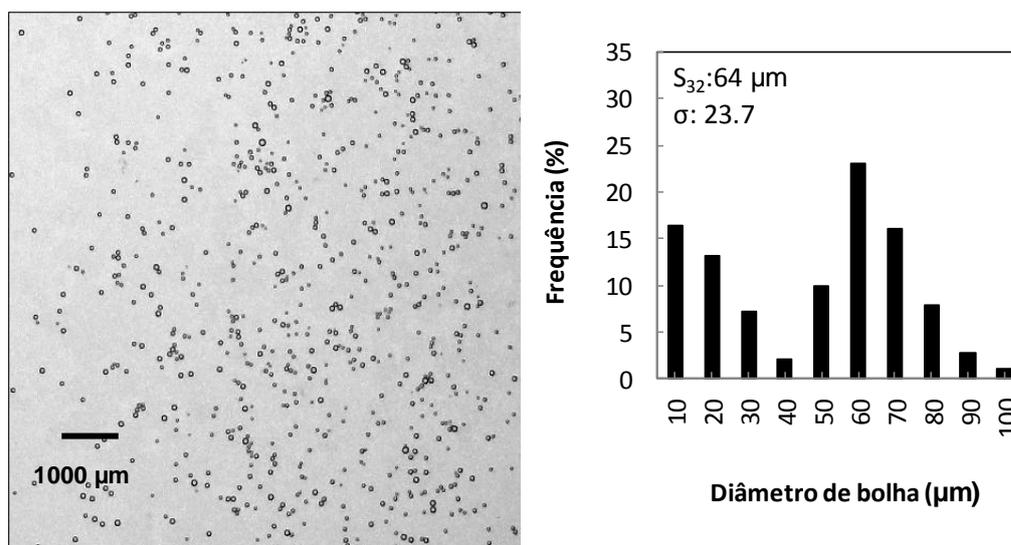


Figura 39 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

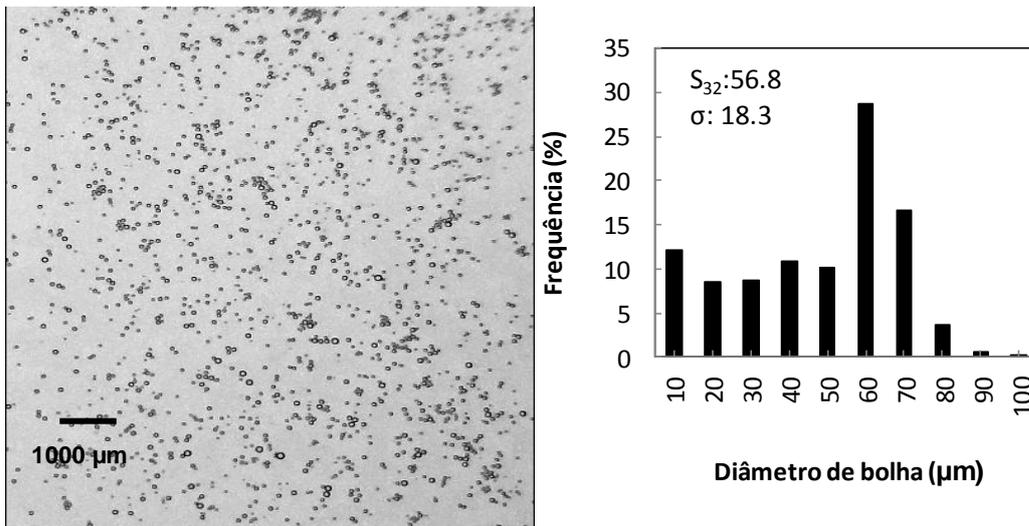


Figura 40 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 6.69 mA/cm<sup>2</sup>.

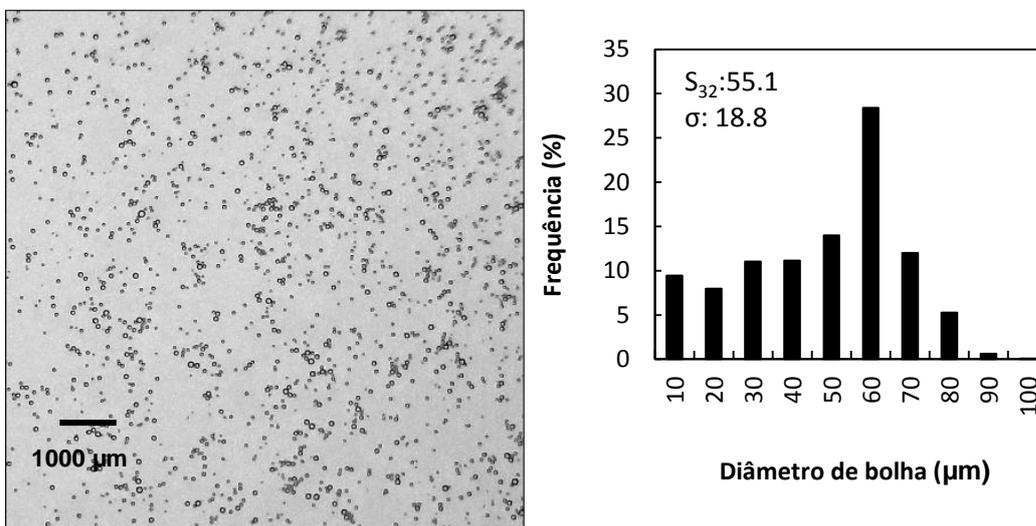


Figura 41 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água. pH: 3; sulfato de sódio: 0,05 M.; densidade de corrente: 8.31mA/cm<sup>2</sup>.

O efeito da densidade de corrente sobre o diâmetro de bolhas de hidrogênio e oxigênio em função do pH são apresentados na Figura 42. Nesta Figura se observa que para toda a faixa de pH os diâmetros das bolhas de hidrogênio e oxigênio diminuíram com o aumento da densidade da corrente, o que está de acordo com a teoria da nucleação e crescimento de uma nova fase sobre um eletrodo (Ketkar *et al.*, 1991; Jones *et al.*, 1999; Maris, 2006; Jo *et al.*, 2014 e Alam, 2015).

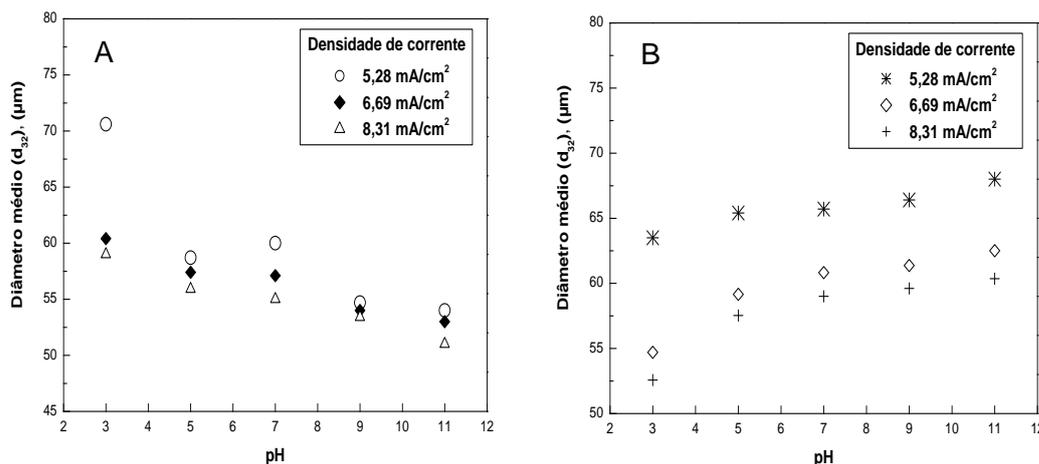


Figura 42 – Efeito da densidade de corrente no diâmetro das bolhas. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Concentração de sulfato de sódio: 0,05 M.

Por outro lado, outros efeitos foram observados por outros autores, por exemplo, o efeito de coalescência das bolhas. Mansour *et al.* (2008) estudaram a distribuição e tamanho das bolhas geradas no processo de eletroflotação, os autores reportaram que o aumento da densidade de corrente provocou um aumento do tamanho das bolhas de hidrogênio. Este aumento no diâmetro das bolhas foi atribuído a uma possível coalescência entre as bolhas após o desprendimento. Este estudo foi realizado em uma faixa de densidade de corrente de 5 até 50 mA/cm<sup>2</sup>. Outro caso de coalescência de bolhas foi apresentado por Zeng (2012) no estudo sobre a produção de bolhas por eletrólise da água. Neste estudo o aumento de densidade de corrente influenciou no incremento do diâmetro de bolhas de oxigênio e hidrogênio. Os ensaios de medição do diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio foram realizados em baixas densidades de corrente (0,30 até 0,75 mA/cm<sup>2</sup>). Portanto, a densidade de corrente influencia direta ou indiretamente no diâmetro das bolhas produzidas no processo eletrólise da água.

### 6.3.1.3. Efeito da concentração do eletrólito

A concentração de eletrólito desempenha papel importante nas forças interfaciais existentes sobre a bolha, o que influencia no diâmetro das bolhas (Zeng, 2012). Por outro lado, o aumento da concentração do eletrólito provocará o incremento da força iônica do meio, assim a magnitude do potencial Zeta da bolha diminuirá. Um aumento da força iônica da solução em grandes quantidades irá levar a uma redução da espessura da dupla camada elétrica

circundante a bolha, o que resultará na diminuição da magnitude do potencial Zeta da bolha, isto irá refletir no diâmetro das bolhas (Phianmongkhol e Varley, 2003). A Figura 43 apresenta o efeito da concentração do eletrólito (sulfato de sódio) no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. O estudo foi realizado em uma faixa de pH de 3 até 11, densidade de corrente de  $5,28 \text{ mA/cm}^2$  e concentração de sulfato de sódio 0,05 e 0,1 M. Segundo os resultados obtidos observou-se que o aumento da concentração de eletrólito ocasionou a redução do diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. O aumento da concentração do eletrólito na solução provocou o aumento da viscosidade da solução e, conseqüentemente, o aumento da rigidez das camadas de superfície (redução da espessura da dupla camada elétrica) das bolhas de modo que dificultou o crescimento das bolhas desencadeando em uma redução do diâmetro das bolhas (Dai *et al.*, 2007; Alam, 2015).

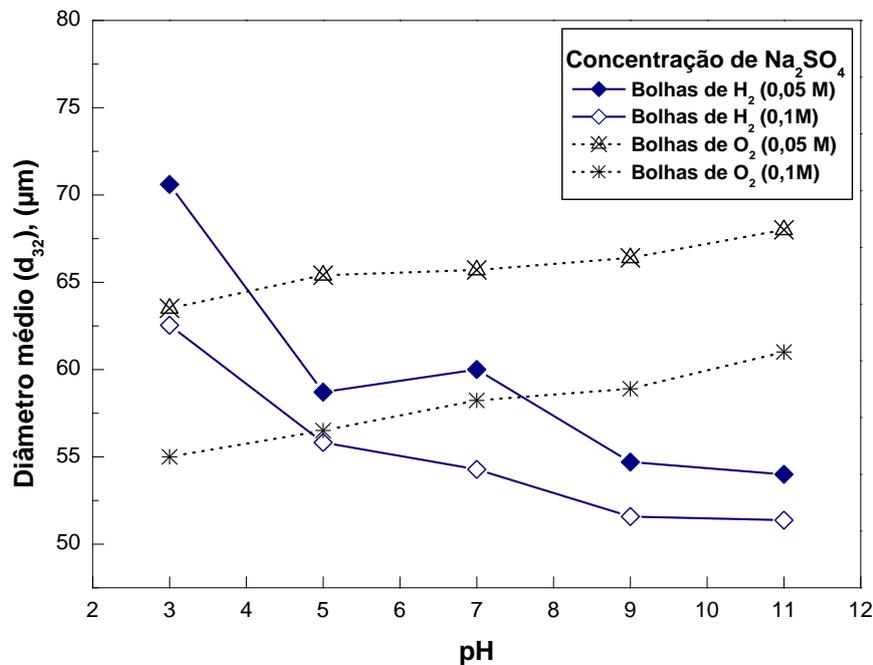


Figura 43 – Efeito da concentração de eletrólito no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio no processo de eletrólise da água. Densidade de corrente:  $5,28 \text{ mA/cm}^2$ .

Estudos do efeito do eletrólito sobre o diâmetro das bolhas também foram realizados para diferentes valores de densidade de corrente. Esses estudos são apresentados nas Figuras 44 e 45. Em todos os valores de densidade de corrente e faixa de pH avaliados (3 até 11), o incremento da concentração do eletrólito provoca a diminuição do diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. A tendência de redução do diâmetro das bolhas pelo incremento da concentração do eletrólito pode estar ligada à diminuição da tensão superficial

da solução eletrolítica do meio. Portanto, as forças que atuam no crescimento e desprendimento das bolhas sofreram redução, dessa maneira o crescimento das bolhas será menor e a taxa de desprendimento dessas irá aumentar provocando diminuição do diâmetro médio das bolhas de hidrogênio e oxigênio.

Leite (2009) observou um comportamento similar no estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria de petróleo. Nesse estudo o autor usou NaCl como eletrólito e avaliou o comportamento de bolhas de hidrogênio e cloro em função da concentração do eletrólito. O estudo foi realizado em uma faixa de densidade de corrente de 25,09 até 50 A/cm<sup>2</sup> e concentração de NaCl de 0,086 até e 0,26 M. O aumento da concentração NaCl provocou a diminuição do diâmetro médio de bolha de hidrogênio de 64,74 até 54,99 μm e de 120,62 até 101,03 μm para bolhas de cloro.

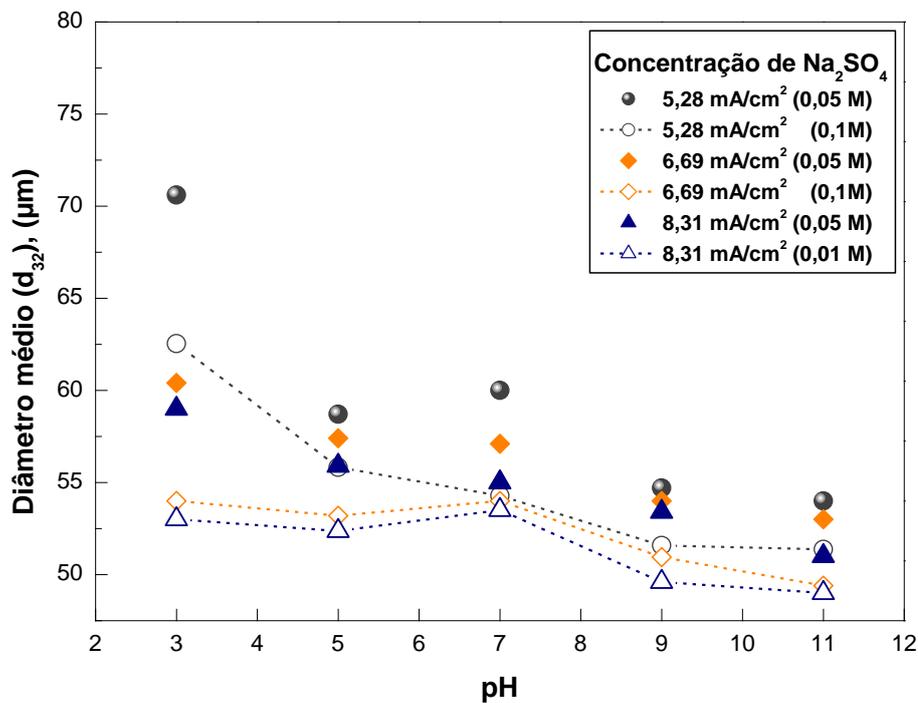


Figura 44 – Efeito da concentração de eletrólito no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água.

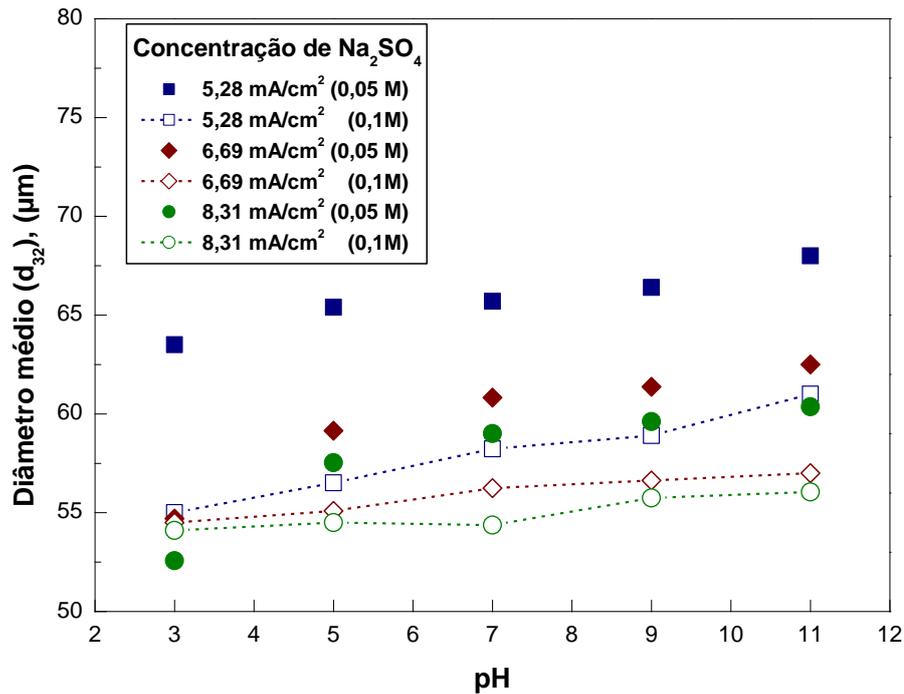


Figura 45 – Efeito da concentração de eletrólito no diâmetro das bolhas de oxigênio no processo de eletrólise da água.

#### 6.3.1.4.

##### Efeito do diâmetro do fio e espaçamento da malha do eletrodo

A Figura 46 mostra os resultados de diâmetros médios de bolhas de hidrogênio e oxigênio para dois tipos de eletrodos de geometrias diferentes (diâmetro de fio e espaçamento de malha) denominados como eletrodo I e eletrodo II, as características desses eletrodos foram apresentadas na Tabela 15. O eletrodo I apresenta diâmetro de fio e espaçamento de malha menor em comparação ao eletrodo II. Segundo os resultados observados, as características do eletrodo influenciaram no aumento do diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. Realizando uma análise a respeito do aumento do diâmetro de fio do eletrodo tem-se que um maior diâmetro de fio resulta no aumento das forças interfaciais sobre a bolha e o eletrodo. Conseqüentemente, isto resulta em uma maior força de aderência entre a bolha e o eletrodo (Lubetkin, 1994; Lumanauw, 2000). Assim, a bolha poderá ter um maior tempo de crescimento resultando no aumento do diâmetro das bolhas.

Sarkar (2011) obteve resultados similares no estudo do efeito do diâmetro de fio de eletrodo de aço inox (diâmetro de fio A: 190  $\mu\text{m}$  e diâmetro de fio B:

400  $\mu\text{m}$ ) no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. Nesse estudo foi utilizado sulfato de sódio como eletrólito.

Por outro lado, o efeito do espaçamento da malha de eletrodo também favoreceu o aumento do diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. O aumento do espaçamento da malha de eletrodo resulta em uma menor força repulsiva entre as cargas superficiais dos fios da malha do eletrodo. Em vista disso, as bolhas terão um maior tempo de crescimento resultando em um incremento do tamanho das bolhas.

Sun *et al.* (2011) estudaram o efeito da abertura de malha do eletrodo de aço inox no diâmetro das bolhas de hidrogênio. Nesse estudo foram usadas malhas com dois tipos de aberturas (abertura I: 38  $\mu\text{m}$  e abertura II: 150  $\mu\text{m}$ ). O aumento da abertura da malha acarretou em um incremento do diâmetro das bolhas de hidrogênio, resultado similar ao obtido no presente estudo.

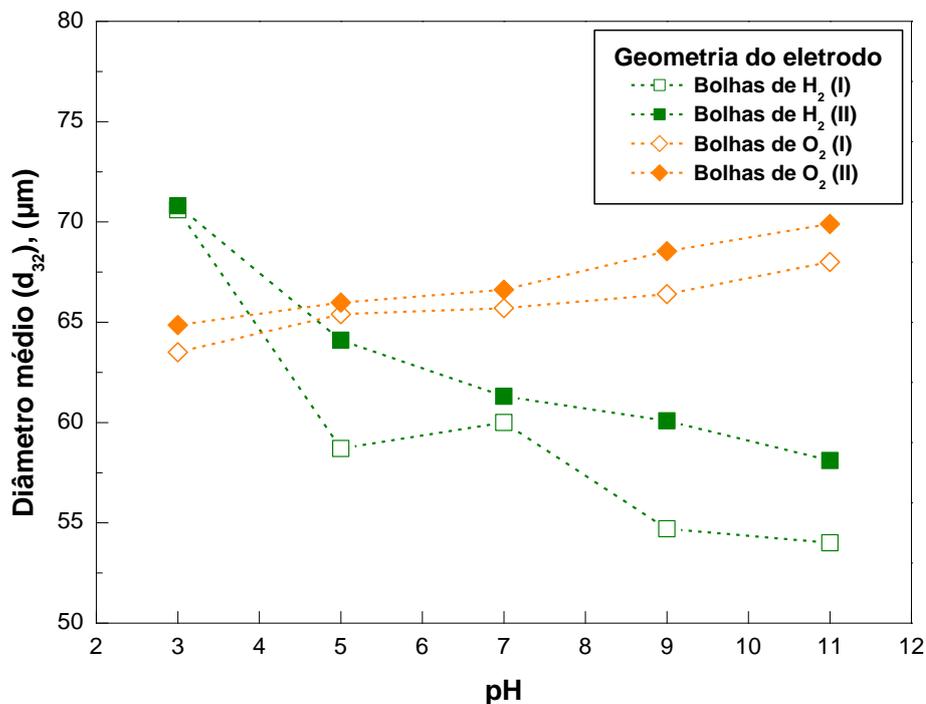


Figura 46 – Efeito do espaçamento e diâmetro de fio da malha do eletrodo no diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio. Concentração de eletrólito: 0,05M, Densidade de corrente: 5,28 mA/cm<sup>2</sup>.

As Figuras 47 e 48, também apresentam resultados do efeito do diâmetro do fio e espaçamento de malha do eletrodo no diâmetro das bolhas. Estes estudos foram realizados em diferentes valores de densidade de corrente (5,28; 6,69 e 8,31 mA/cm<sup>2</sup>). Os resultados obtidos mostraram que o diâmetro do fio e o espaçamento do eletrodo favoreceram o aumento do diâmetro das bolhas de

hidrogênio e oxigênio. Em valores maiores de densidade de corrente (6,69 e 8,31 mA/cm<sup>2</sup>) observa-se que o efeito do diâmetro do fio e o espaçamento da malha no tamanho das bolhas de hidrogênio e oxigênio continua presente.

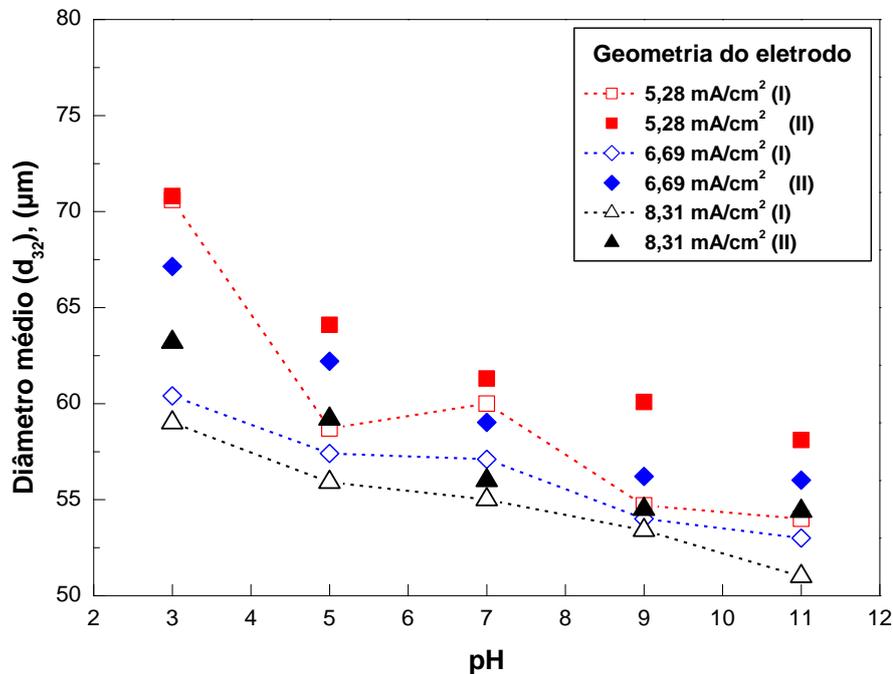


Figura 47 – Efeito do espaçamento e diâmetro de fio da malha do eletrodo no diâmetro das bolhas de hidrogênio no processo de eletrólise da água.

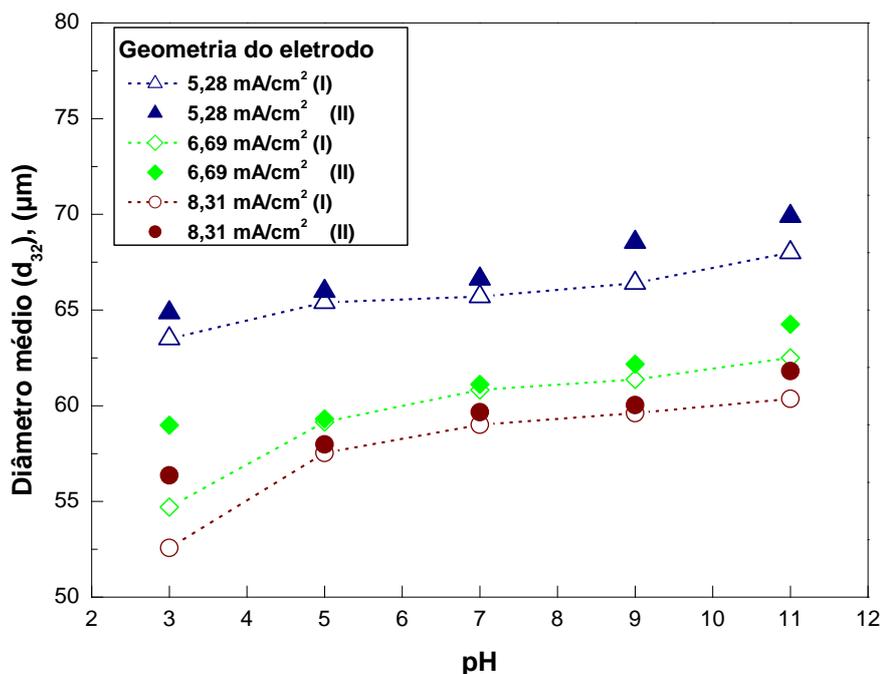


Figura 48 – Efeito do espaçamento e diâmetro de fio da malha do eletrodo no diâmetro das bolhas de oxigênio processo de eletrólise da água.

### 6.3.1.5. Taxa de gás e número de bolhas

A taxa de gás de hidrogênio e oxigênio em função da densidade de corrente é apresentada na Figura 49. A taxa de gás gerada foi calculada a partir da Equação 41, onde o coeficiente de esfericidade da bolha foi  $f = 1$ . O estudo foi realizado para o eletrodo I, concentração de eletrólito de 0,2 M e em pH 7. Os resultados mostraram que o aumento do volume de gás de hidrogênio e oxigênio é proporcional ao aumento da densidade de corrente. No entanto, a taxa de geração de volume de gás de hidrogênio e oxigênio tiveram comportamentos diferenciados. Um volume maior de gás de hidrogênio é produzido em comparação ao volume de oxigênio, esta desproporção pode ser explicada na estequiometria da Equação 28 da eletrólise da água. Nesta Equação observa-se que uma molécula de água produzirá uma molécula de gás de hidrogênio e 0,5 molécula de gás de oxigênio. Outros autores também reportaram um comportamento semelhante (Jiménez *et al.*, 2010; Sarkar *et al.*, 2011; Zeng, 2012; Alam, 2015).

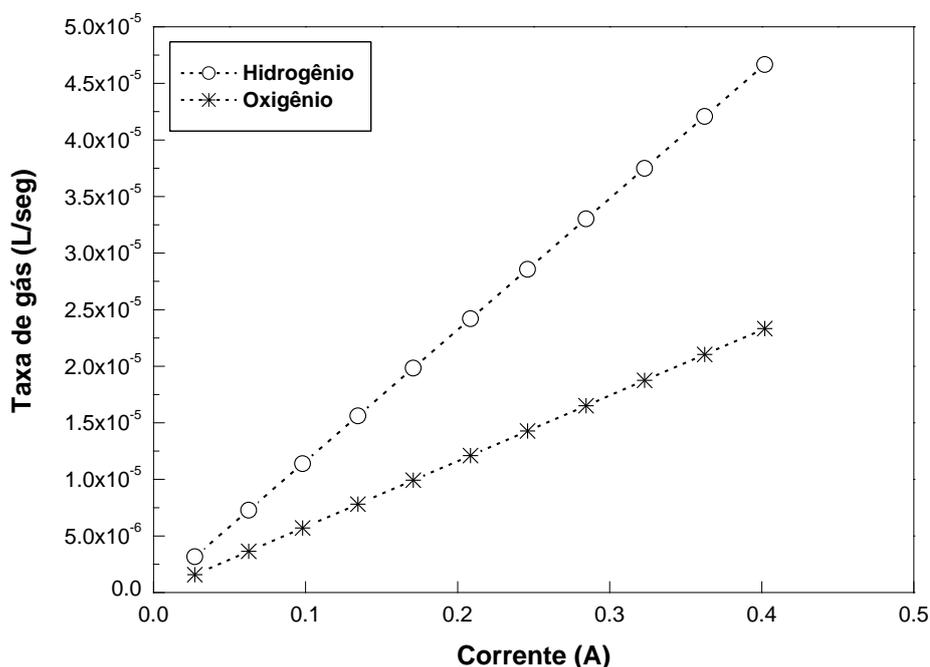


Figura 49 – Taxa de gás gerado no processo de eletrólise. Concentração de eletrólito: 0,2 M, pH: 7.

As Figuras 50 e 51 mostram o número de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas no processo de eletrólise da água. A Figura 50 apresenta o número de bolhas geradas em função da densidade de corrente, os resultados foram

calculados a partir da Equação 42. Estas medições foram realizadas em pH neutro e em uma concentração de eletrólito 0,05 M. Os resultados mostraram que o aumento da densidade de corrente é proporcional ao aumento do número de bolhas de hidrogênio e oxigênio. No entanto, observa-se uma diferença marcante entre o número de bolhas de hidrogênio e oxigênio produzidas em toda a faixa de densidade de corrente avaliada. Jimenez *et al.* (2010) e Sarkar *et al.* (2012) encontraram um comportamento similar ao encontrado neste estudo.

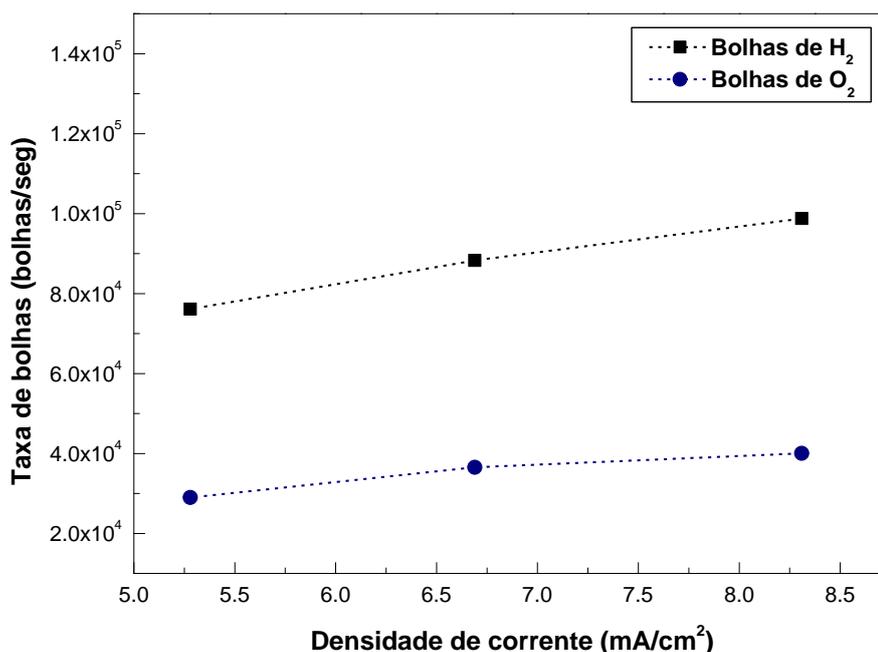


Figura 50 – Número de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas no processo de eletrólise. Concentração de eletrólito: 0,05 M; pH: 7.

Por outro lado, a Figura 51 apresenta os resultados sobre o número de bolhas para diferentes diâmetros de bolha. Os resultados mostraram que o aumento do diâmetro de bolha resultou em uma redução do número de bolhas produzidas, entretanto, a diminuição do diâmetro de bolha provocou um aumento do número de bolhas geradas. Este comportamento ocorre porque o número de bolhas é calculado a partir do volume de gás gerado em função do diâmetro de bolha. Estas medições foram realizadas experimentalmente em condições de densidade de corrente de 5,28 mA/cm<sup>2</sup> e concentração de sulfato de sódio de 0,05 M.

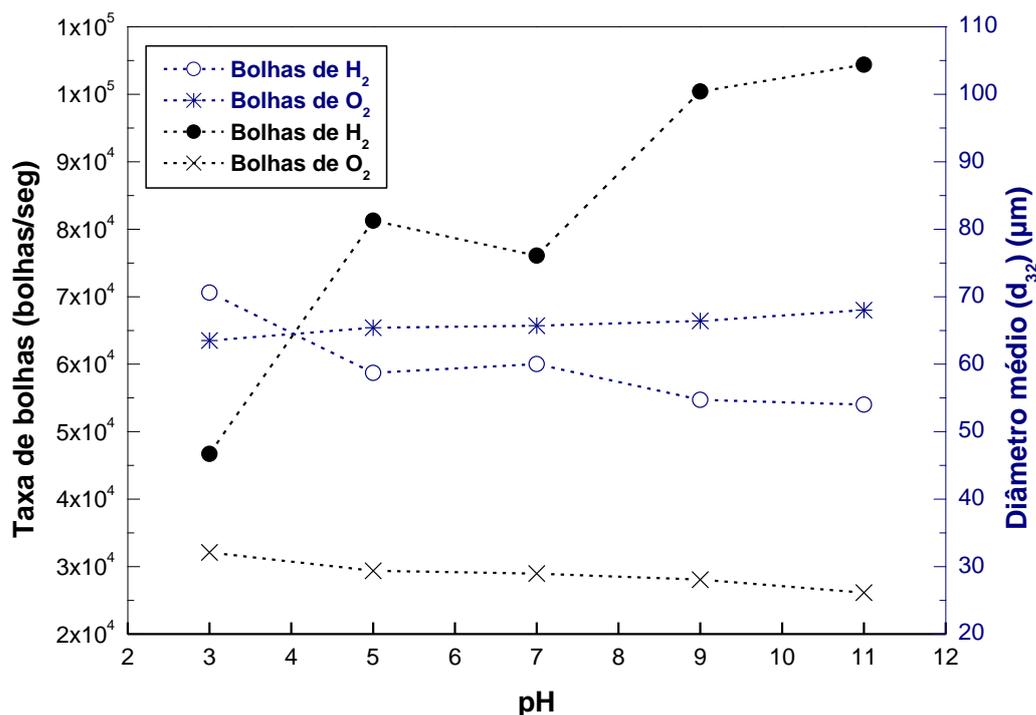


Figura 51 – Número de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas no processo de eletrólise. Densidade de corrente:  $5,28 \text{ mA/cm}^2$ ; pH: 7.

#### 6.4. Potencial Zeta

O aumento da concentração do eletrólito indiferente resulta no incremento da força iônica do meio, assim a magnitude do potencial Zeta da partícula diminui. Dessa forma, um aumento da força iônica da solução provocará a uma redução da espessura da dupla camada elétrica circundante a partícula, o que resultará na diminuição da magnitude do potencial Zeta da partícula (Hunter, 1981; Quast, 2015; Shrimali *et al.*, 2016). Este comportamento pode ser observado na Figura 52, onde o aumento da concentração de NaCl provocou diminuição do potencial da hematita, este comportamento ocorre sem mudar o ponto isoelétrico (aproximadamente 5,2).

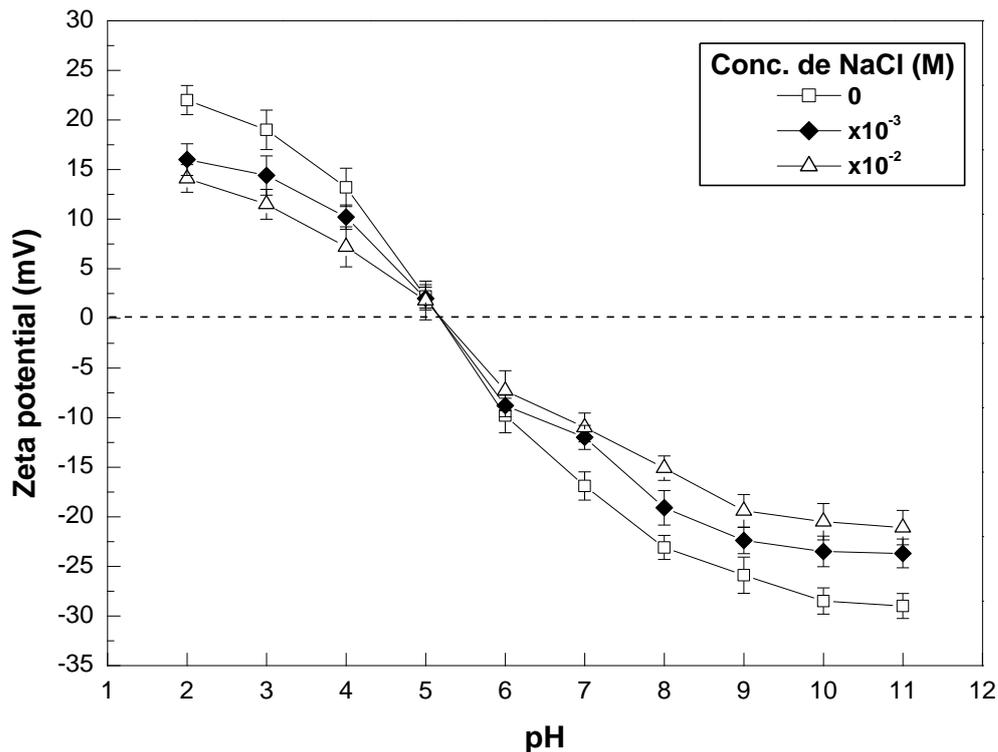


Figura 52 – Perfil de potencial Zeta da hematita em diferentes concentrações de eletrólito indiferente.

A Figura 53 apresenta os perfis de potencial Zeta do *Rhodococcus opacus*, da hematita e da interação da hematita com a bactéria e o leato de sódio. Os diferentes perfis apresentados nesta Figura serão analisados individualmente. O perfil do potencial Zeta da bactéria apresenta um PIE em torno de pH de aproximadamente 2,5. Este valor é semelhante aos valores obtidos em outros trabalhos (Mesquita *et al.*, 2003; Botero *et al.*, 2008; Gonzales *et al.*, 2013; Merma *et al.*, 2013). Tais trabalhos apresentaram uma pequena diferença que pode ser atribuída a vários fatores, entre eles, as condições de cultivo e a origem da cepa. Os valores do potencial Zeta demonstraram relativa estabilidade das células em suspensão alcançando valores próximos de -40 mV na faixa alcalina. Por outro lado, em meio ácido o microrganismo apresenta valores de potencial Zeta próximo a 5 mV, além disso, no meio ácido a estabilidade das células em suspensão é reduzida e após 2 min de repouso as células começam a se aglomerar e a sedimentar. Esse efeito pode ser atribuído ao fato de que nesta faixa de pH ocorra uma diminuição das forças eletrostáticas repulsivas presentes, fazendo com que exista um incremento da probabilidade de choque entre as células da bactéria e assim, serem aderidas por meio de interações hidrofóbicas (Merma *et al.*, 2013).

Por outro lado, o perfil de potencial Zeta da hematita apresenta um PIE em torno de pH 5,2. Os valores do potencial Zeta demonstraram relativa estabilidade das partículas de hematita em valores próximos de 15 mV na faixa ácida e valores em torno de -25 mV na faixa alcalina. Estes valores mostram a flexibilidade da hematita para interagir com um surfactante aniônico em meio ácido e surfactante catiônico em meio básico.

Após a interação da hematita com o *R. opacus* observou-se uma mudança nas propriedades de superfície do mineral principalmente na faixa de pH 2 até 8. A hematita apresenta diminuição no valor do seu potencial, assim como o deslocamento no valor de pH correspondente ao PIE (pH 5,2 para pH 3,9). Mesquita *et al.* (2003) observaram um deslocamento similar no estudo de flotação de hematita em tubo de *Hallimond*. Este fato pode ser atribuído a uma adsorção na superfície do mineral provocado por forças eletrostáticas, visto que a hematita apresenta uma carga oposta ou menos negativa em relação ao do microrganismo.

Por outro lado, após a interação da hematita com o oleato de sódio observaram-se mudanças nas propriedades de superfície do mineral, diferentes daqueles provocados pelo *R. opacus*. O valor do pH do PIE da hematita sofreu deslocamento de pH 5,2 para pH de aproximadamente 7. Outros autores observaram deslocamentos similares na superfície da hematita após a interação com oleato de sódio (Fuerstenau e Pradip, 2005; Quast, 2016). Além disso, a hematita apresentou aumento no valor do seu potencial em meio ácido de aproximadamente 30 mV, enquanto que em meio básico apresentou potencial de -20 mV.

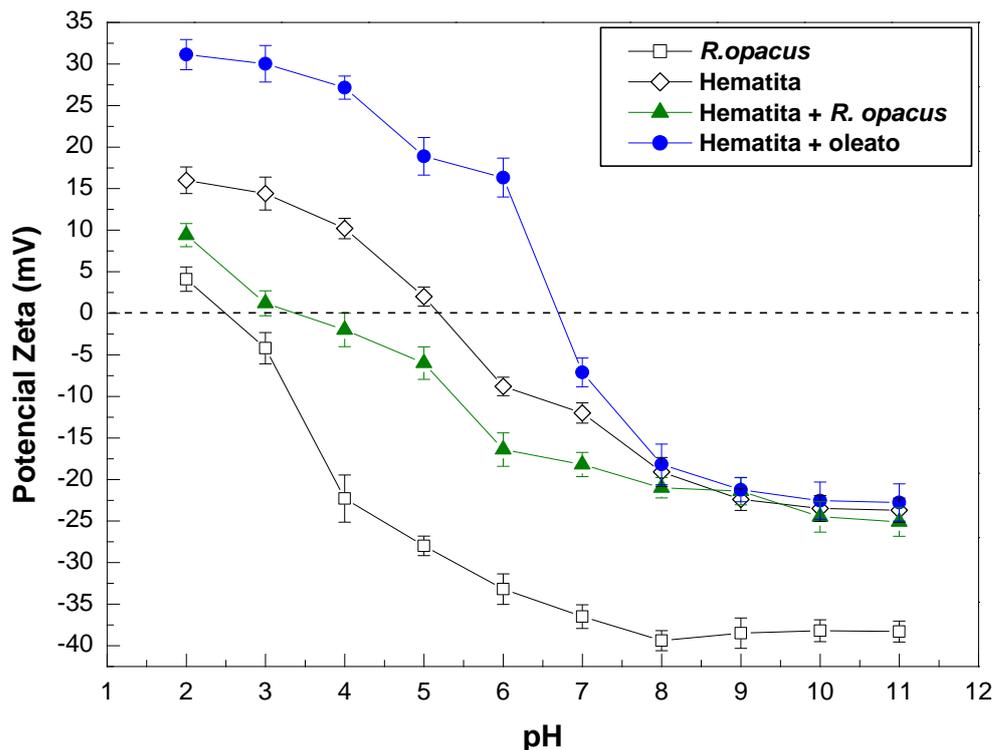


Figura 53 – Perfis de potencial Zeta da hematita antes e após a interação com o *Rhodococcus opacus* e oleato de sódio. Concentração de eletrólito (NaCl):  $10^{-3}$  M.

## 6.5. Espectroscopia no Infravermelho - FTIR

Os diferentes espectros no infravermelho foram realizados com o intuito de avaliar a interação da superfície da hematita com os grupos funcionais do *Rhodococcus opacus* e do oleato de sódio.

A Figura 54 apresenta o espectro obtido no infravermelho do mineral hematita. Na região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  encontram-se os modos de vibração da ligação Fe-O que caracteriza as fases dos óxidos de ferro (Maity e Agrawal, 2007; Souza Neto, 2012). As bandas de adsorção entre  $450$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe-O característico da fase hematita. A banda de adsorção próxima a  $540\text{ cm}^{-1}$  e as bandas entre  $670$  e  $680\text{ cm}^{-1}$  são associadas ao modo de vibração do estiramento Fe-O (Prakash *et al.*, 1999). Por outro lado, as bandas de absorção correspondente à vibração das ligações entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  que estão próximas a  $410$  e  $440\text{ cm}^{-1}$  nem sempre são observadas, devido a que possuem intensidade fraca (Prakash *et al.*, 1999; Gotic e Music, 2007; Souza Neto, 2012).

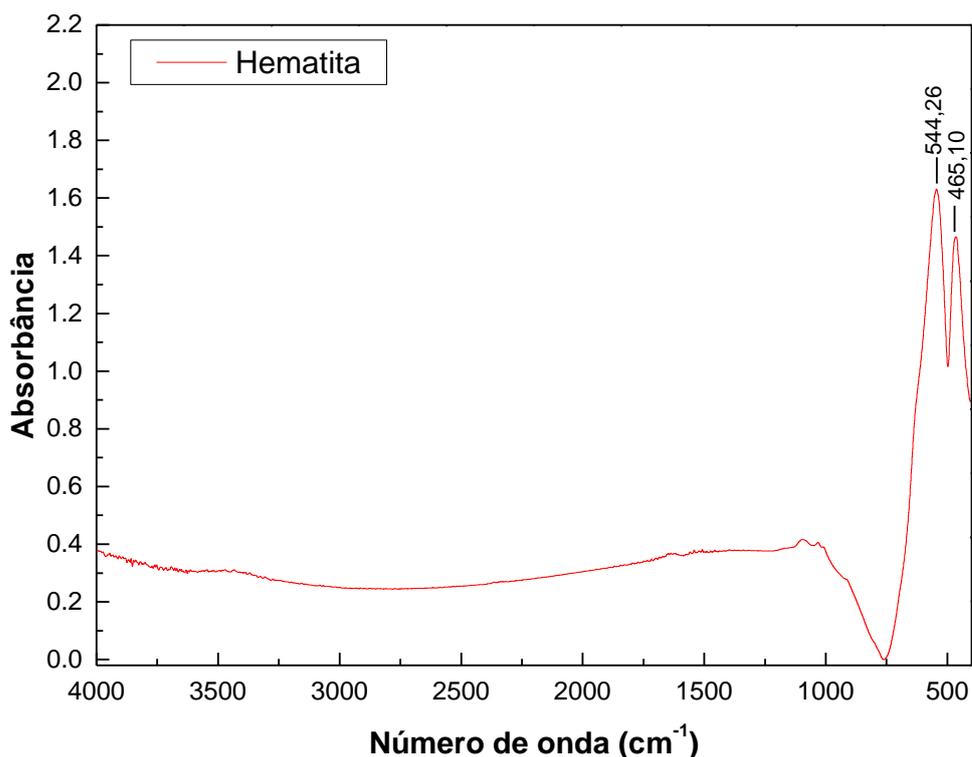


Figura 54 – Espectro de FTIR de absorvância da Hematita.

O *Rhodococcus opacus* é um microrganismo que apresenta características similares a alguns coletores; é possível observar estas características mediante os espectros de FTIR. A Figura 55 apresenta os principais picos característicos do *R. opacus*. Em primeiro lugar, observa-se a banda de absorção em torno de  $3433\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à vibração de estiramento dos grupos O-H e N-H dos polissacarídeos e das proteínas (Banyay *et al.*, 2003; Bueno *et al.*, 2008; Garip *et al.*, 2009). Também é possível observar as bandas de menor intensidade de  $2924$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$  pertencentes às vibrações assimétricas e simétricas dos radicais  $\text{CH}_2$  que estão presentes nos lipídeos, proteínas, carboidratos e ácidos nucléicos (Melin *et al.*, 2004; Robert *et al.*, 2005; Bueno *et al.*, 2008). Por outro lado, a banda de absorção próxima a  $1746\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração do estiramento do grupo funcional C=O encontrado em lipídeos e triglicerídeos (Garip *et al.*, 2009). Além disso, é possível observar uma região entre  $1632$  e  $1548\text{ cm}^{-1}$  associada à vibração dos grupos amida I e amida II (Rigas *et al.*, 1990; Stuart, 1997; Bueno *et al.*, 2008).

A banda de absorção  $1464\text{ cm}^{-1}$  pertence à vibração simétrica dos radicais  $\text{CH}_2$ . Por outro lado, a banda de absorção  $1400\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração assimétrica do grupo  $\text{COO}^-$ . As bandas de absorção  $1237$  e  $1079\text{ cm}^{-1}$

representam as vibrações assimétricas do  $PO_2^-$  presentes nos fosfolipídios e ácidos nucleicos (Helm e Naumann, 1995; Robert *et al.*, 2005; Bueno *et al.*, 2008; Garip *et al.*, 2009). Finalmente, a banda de absorção de vibração de valência  $570,85\text{ cm}^{-1}$  representa o grupo  $PO_4^{3+}$  (Koroleva *et al.*, 2012).

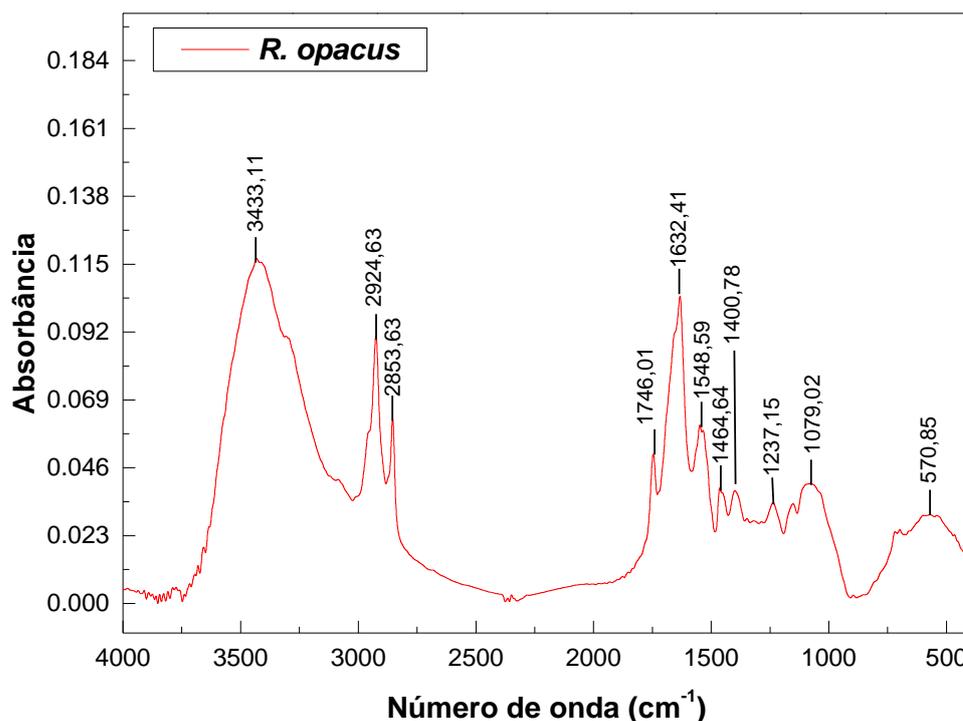


Figura 55 – Espectro FTIR de absorbância do *Rhodococcus opacus*.

O oleato de sódio é um coletor orgânico convencional muito usado na flotação de minérios de ferro (Yin, *et al.*, 2011; Rath *et al.*, 2014; Sahoo *et al.*, 2016; Abaka-Wood *et al.*, 2016). A Figura 56 apresenta as diferentes bandas de absorção do oleato de sódio obtidas no FTIR. Observam-se bandas de absorção de  $2921$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações assimétricas e simétricas dos radicais  $\text{CH}_2$ . Por outro lado, é possível observar a banda de absorção de  $1560\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento do  $\text{C}=\text{O}$  (carboxila) (Nicolau, 2009; Andrade, 2010). Também é possível observar a banda de absorção de  $1446\text{ cm}^{-1}$  pertencente à vibração assimétrica dos radicais  $\text{CH}_2$ . A banda de absorção de  $923,82\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (Bueno *et al.*, 2011). Finalmente, observa-se a banda de absorção  $722\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao ácido dipicolínico.

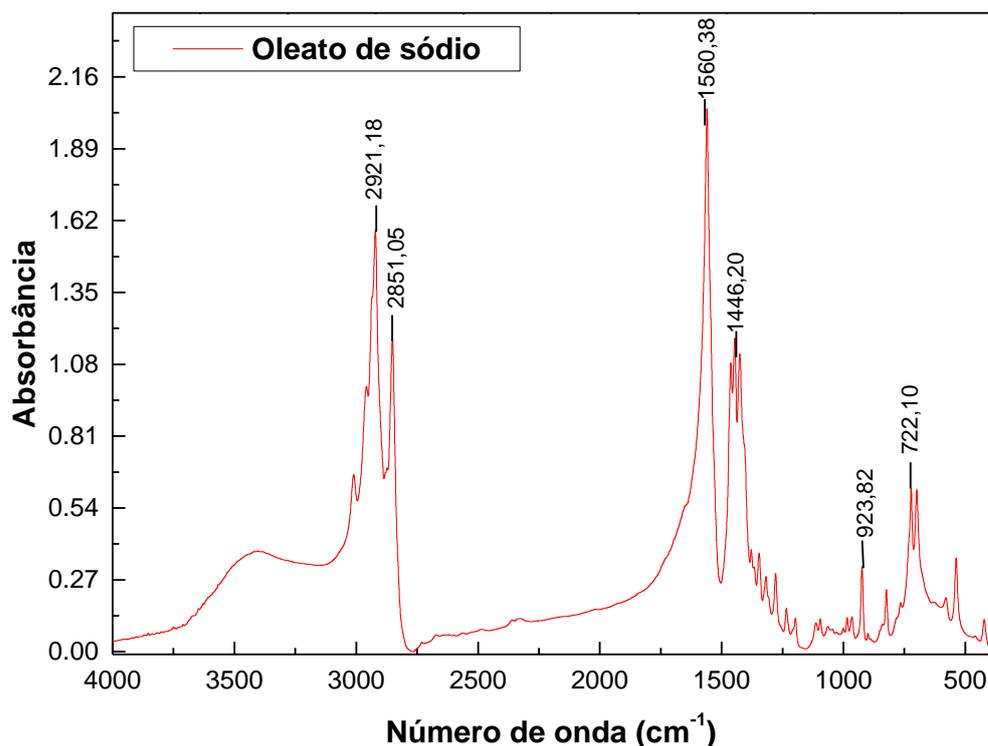


Figura 56 – Espectro FTIR de absorbância do Oleato de sódio.

A interação do mineral com os coletores (*R. opacus* e Oleato de sódio) podem ser analisadas mediante o uso da espectroscopia no infravermelho, nesse contexto a Figura 57 apresenta os espectros no infravermelho da hematita após a interação com o microrganismo e com o Oleato de sódio. No que diz respeito à interação mineral - *R. opacus*. O espectro mostrou diferentes picos que confirmam a hidrofobização da superfície da hematita. Dentre eles podem-se mencionar as seguintes bandas de absorção: a banda de absorção em torno de  $3448,29 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde à vibração de estiramento dos grupos O-H dos polissacarídeos e das proteínas, também é possível observar a banda de absorção próxima a  $1627,19 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração do estiramento do grupo funcional C=O do grupo carboxílico encontrado em lipídeos e triglicérides da bactéria.

Por outro lado, o espectro correspondente à hematita após a interação com o oleato de sódio mostra as seguintes bandas de absorção: a banda de absorção em torno de  $3467,39 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde à vibração de estiramento dos grupos O-H, a presença deste grupo pode ser atribuído a uma possível hidrólise da hematita; a banda de absorção próxima a  $2855,30 \text{ cm}^{-1}$  pertencente às vibrações simétricas dos radicais  $\text{CH}_2$  e finalmente a banda de

absorção próxima a  $1630,20\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração do estiramento do grupo funcional C=O do grupo carboxílico do Oleato. Portanto, os espectros realizados após a interação com os coletores indicaram uma forte interação como resultado da hidrofobização da superfície mineral.

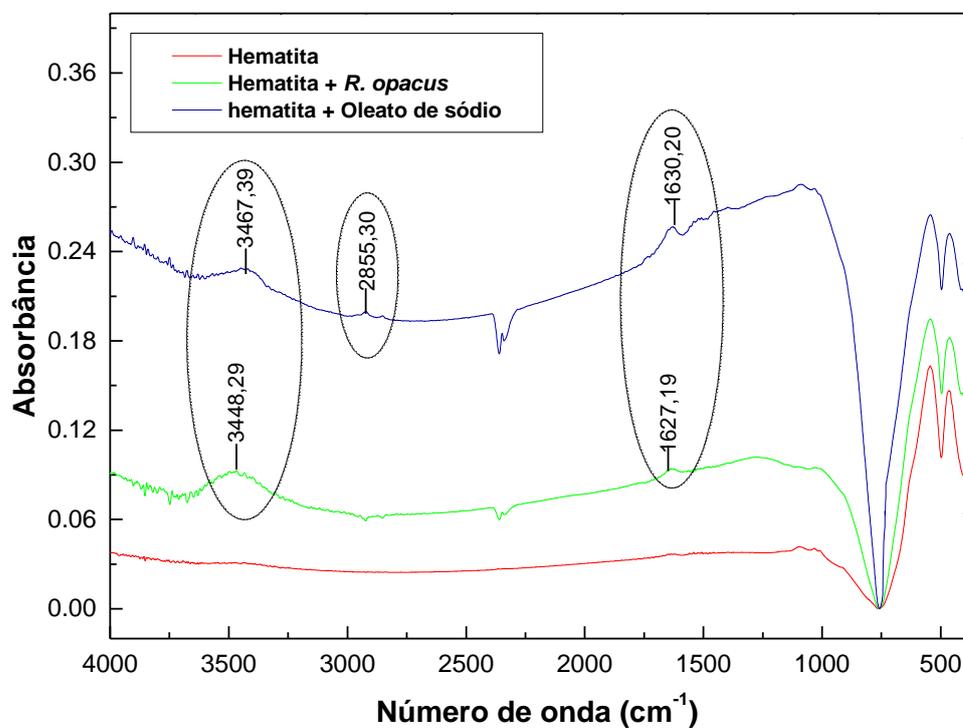


Figura 57 – Espectros FTIR de absorvância da hematita após a interação com o *R. opacus* e o oleato de sódio.

## 6.6. Ensaio de eletroflotação

Foram realizados diferentes ensaios de eletroflotação de hematita com *Rhodococcus opacus* e oleato de sódio. Neste estudo avaliou-se o efeito da concentração do biorreagente e coletor, tamanho de partícula, pH e o tipo de bolha. Além disso, foi realizado uma comparação do desempenho de coletor entre o *R. opacus* e o oleato de sódio.

### 6.6.1. Arraste mecânico

No processo de flotação as partículas de interesse podem ser recuperadas mediante uma flotação verdadeira (partículas hidrofóbicas formando agregados estáveis são transportadas e recuperadas) ou provocados pelo arraste mecânico (*entrainment* e *entrapment*). O fenômeno de arraste mecânico pode transportar partículas independentemente do seu caráter hidrofóbico ou hidrofílico prejudicando a seletividade do processo (Trahar, 1981; Schubert, 1999; Lima, 2009). A Figura 58 apresenta valores de arraste mecânico em função do pH para três faixas granulométricas e para bolhas de hidrogênio e oxigênio. O arraste para os dois tipos de bolha são em torno de 5% em massa de mineral. O arraste encontrado nos ensaios de eletroflotação pode ser atribuído a diferentes fatores, tais como: as propriedades da partícula (tamanho, forma e massa específica), propriedades reológicas da polpa, tipo e concentração da espuma, vazão de ar e condições hidrodinâmicas da célula (Warren, 1985; Melo e Laskowski, 2006; Lima, 2009).

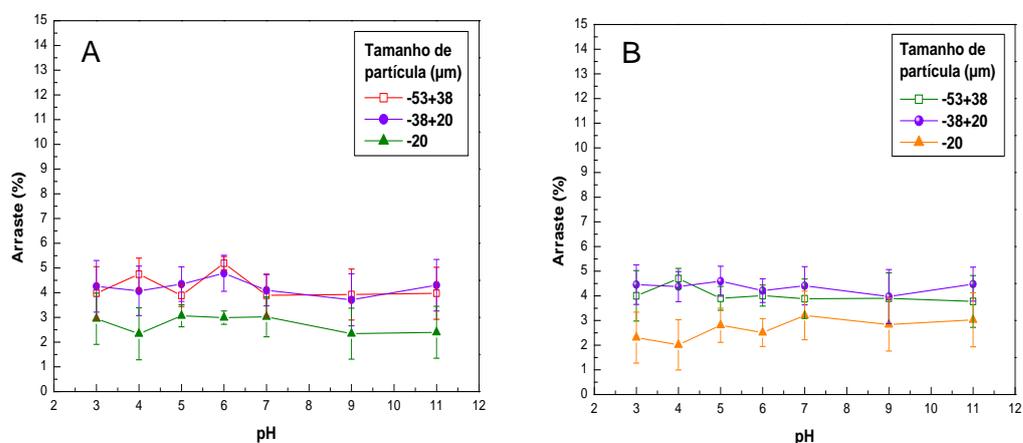


Figura 58 – Arraste mecânico em função do pH de diferentes frações granulométricas. A) bolhas de hidrogênio. B) bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>.

## 6.6.2.

### Eletroflotação de hematita usando *Rhodococcus opacus*

#### 6.6.2.1.

#### Efeito do pH na eletroflotação de hematita

O pH é uma variável muito importante no processo de flotação. Esta variável influencia nas propriedades de superfície do mineral, por exemplo, a carga superficial é determinada pelo pH do meio de acordo com a concentração relativa de  $H^+$  e  $OH^-$  em solução (Stumm, 1992; Quast, 2015). Além disso, as propriedades superficiais dos microrganismos são afetadas também pelo pH do sistema, grupos funcionais presentes na superfície da bactéria podem ser ativadas ou inibidas influenciando na interação mineral/microrganismo (Subramanian *et al.*, 2003; Merma *et al.*, 2013; El-Midany, e Abdel-Khalek, 2014; Kim *et al.*, 2015; Sanwani *et al.*, 2016 ).

A Figura 59 apresenta a flotabilidade da hematita com bolhas de hidrogênio e oxigênio em função do pH para uma concentração de *R. opacus* de 200 mg/L e uma fração granulométrica de  $-38+20 \mu m$ . Nestas condições, o incremento do pH favoreceu a flotabilidade da hematita até o pH 6, acima deste pH, a flotabilidade da hematita teve uma diminuição. Segundo os resultados obtidos, a faixa de pH ótima para a flotabilidade da hematita se encontra em pH 5 até 7. Nessa faixa de pH, a interação partícula/microrganismo se mostrou forte. Tal comportamento condiz com as interações de caráter eletrostático apresentado entre a hematita e a bactéria em uma faixa de pH de 2 até 8 (potencial Zeta). Além disso, na faixa de pH em torno de 5 e 7, diferentes grupos funcionais com caráter hidrofóbico presentes no *R. opacus* mostram-se muito ativos favorecendo a adesão e, conseqüentemente, a flotabilidade das partículas minerais (Bueno *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2015).

El-Midany e Abdel-Khalek (2014) observaram a importância das interações eletrostáticas, de Van der Waals, hidrofóbica e de ligação de hidrogênio para a adsorção de bactérias nas superfícies minerais na realização de uma bioflotação satisfatória. Assim, a adsorção de bactérias na superfície mineral depende de diferentes tipos de interações, ao mesmo tempo a realização dessas interações estão ligadas ao pH do meio.

A flotabilidade com bolhas de hidrogênio e oxigênio apresentaram um perfil semelhante, entretanto, bolhas de hidrogênio atingiram valores maiores de flotabilidade comparadas às bolhas de oxigênio na faixa de pH de 3 até <9.

Acima de pH 9 a flotabilidade com bolhas de hidrogênio e oxigênio apresentaram valores semelhantes.

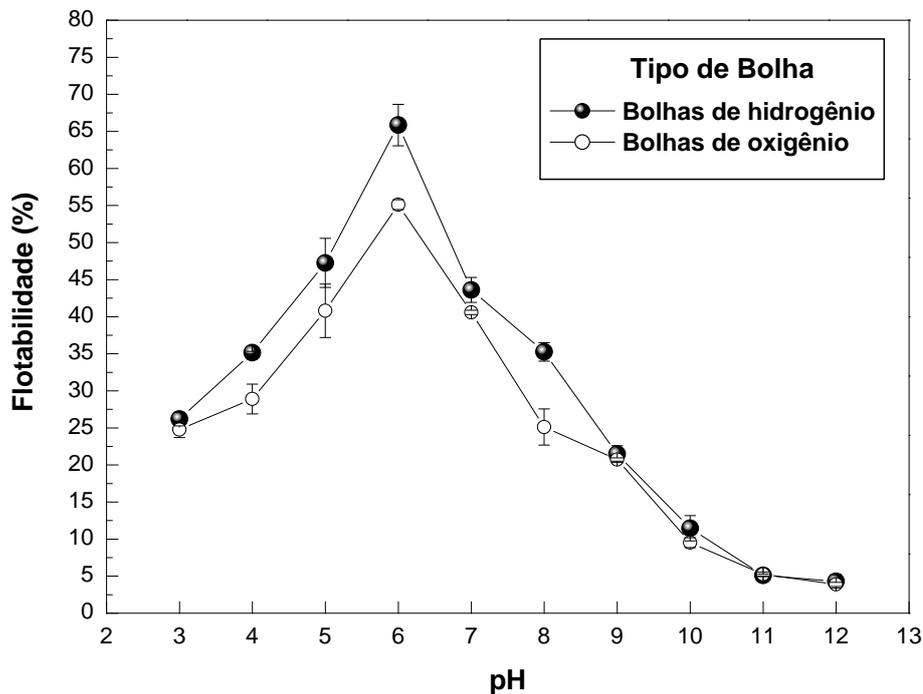


Figura 59 – Efeito do pH na eletroflotação de hematita com bolhas de hidrogênio e oxigênio. Concentração de *R. opacus*: 200 mg/L; Tamanho de partícula: -38+20  $\mu\text{m}$ ; densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 6.6.2.2. Efeito da concentração do *Rhodococcus opacus*

O efeito da concentração do microrganismo na flotabilidade das partículas finas de hematita é apresentado na Figura 60. O estudo foi realizado para uma concentração bacteriana de 100 até 600 mg/L, uma faixa granulométrica de -38+20  $\mu\text{m}$  e em pH 6. Segundo os resultados obtidos observa-se valores de flotabilidade máxima para uma concentração de 200 mg/L, acima deste valor a flotabilidade de hematita começa a decrescer. Bolhas de hidrogênio e oxigênio seguiram uma mesma tendência na flotabilidade de hematita, entretanto, a flotação realizada com bolhas de hidrogênio teve uma flotabilidade maior do que as bolhas de oxigênio.

A diminuição da flotabilidade em altas concentrações pode estar ligada a formação de agregados durante a adsorção do *R. opacus* na superfície do mineral resultando na diminuição da área efetiva de adsorção (Ekmekyapar *et al.*, 2006). Outra possibilidade pode estar relacionada ao fato do biorreagente em altas concentrações pode ter preferência de se adsorver na interface líquido/gás

diminuindo a interação com a superfície mineral e, conseqüentemente, prejudicando a flotabilidade do mineral.

Vários pesquisadores encontraram diferentes concentrações bacterianas máximas na bioflotação de hematita. Dubel *et al.* (1992) encontraram uma concentração máxima de *Mycobacterium phlei* de 145 mg/L na flotação de hematita na fração granulométrica de -53+20  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, Yang *et al.* (2013) realizaram estudos de bioflotação de minerais presentes no minério de ferro, entre eles a hematita, com *Rhodococcus erythropolis*. Nesse trabalho a concentração máxima de *R. erythropolis* na flotação de hematita foi de 80 mg/L.

Lopez *et al.* (2015) também realizaram estudos de bioflotação de hematita. Os autores encontraram uma concentração limite de *Rhodococcus ruber* de 600 mg/L.

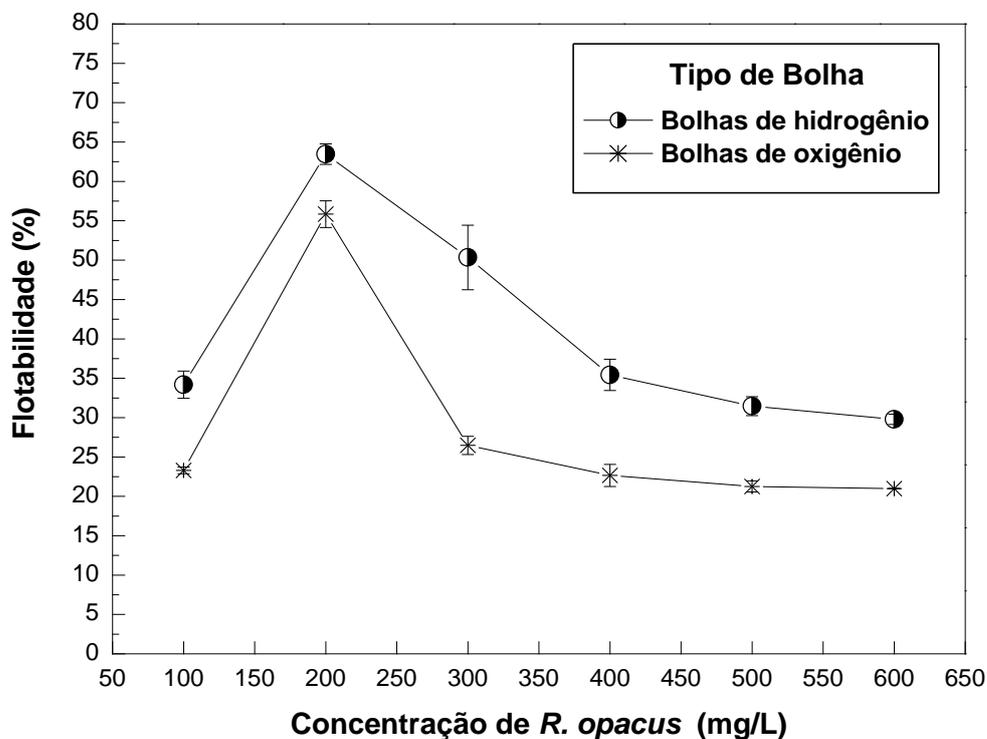


Figura 60 – Efeito da concentração de *R. opacus* na eletroflotação de hematita com bolhas de hidrogênio e oxigênio. Tamanho de partícula: -38+20  $\mu\text{m}$ ; pH: 6; densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>.

Após a avaliação do efeito da concentração bacteriana na fração -38+20  $\mu\text{m}$  e em pH 6 prosseguiu-se a avaliar o efeito da concentração do *R. opacus* em outras faixas granulométricas. Para a realização destes estudos foram escolhidas três concentrações bacterianas (100, 200 e 300 mg/L).

A Figura 61, 62 e 63 mostram os resultados do efeito da concentração para as diferentes frações granulométricas (-53+38; -38+20 e -20) no processo de eletroflotação com bolhas de hidrogênio e oxigênio.

Na fração granulométrica de -53+38  $\mu\text{m}$  (Figura 61), o incremento da concentração bacteriana até 200 mg/L é proporcional ao aumento da flotabilidade, acima desta concentração (300 mg/L) a flotabilidade dessa faixa granulométrica sofre uma pequena queda na recuperação de partículas de hematita. Esta diminuição da flotabilidade pode estar vinculada a formação de agregados de *R. opacus* na superfície de hematita ou pela preferência do biorreagente de se adsorver na interface líquido/gás. O melhor pH de flotabilidade nesta fração foi no pH 5, acima deste valor ocorre uma queda brusca na flotabilidade dessa fração granulométrica. O comportamento do efeito da concentração bacteriana na eletroflotação de hematita é similar para o uso de bolhas de hidrogênio e oxigênio. Entretanto, observa-se uma pequena diferença no que diz respeito à flotabilidade máxima. Bolhas de hidrogênio atingem uma flotabilidade máxima em torno de 25% enquanto que a flotabilidade máxima alcançada pelas bolhas de oxigênio é de aproximadamente 20%.

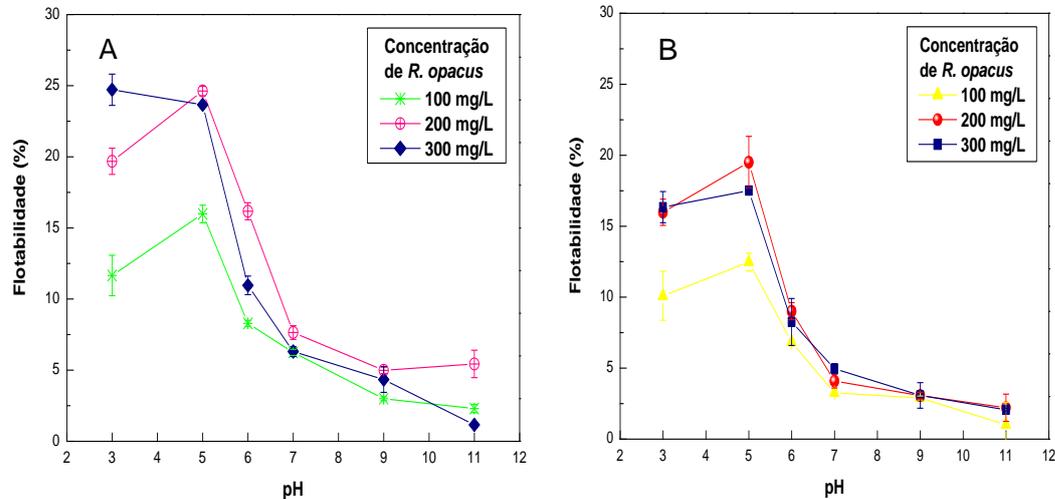


Figura 61 – Efeito da concentração de *R. opacus* na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -53+38  $\mu\text{m}$ ; densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>.

O efeito da concentração bacteriana na fração de -38+20  $\mu\text{m}$  (Figura 62) é similar à apresentada na fração anterior (-53+38). Porém, observaram-se duas diferenças, e estas são: O pH ótimo de eletroflotação nesta fração foi no pH 6 e a flotabilidade desta fração é maior que na fração -53+38. Na fração -30+20  $\mu\text{m}$ ,

bolhas de hidrogênio alcançam valores de flotabilidade máxima de aproximadamente de 70% enquanto que a bolhas de oxigênio atingem uma flotabilidade menor de aproximadamente 60%. Este incremento tem a ver com a diminuição do tamanho de partícula, partículas menores conseguem formar agregados mais estáveis com microbolhas geradas no processo de eletroflotação (Ketkar *et al.*, 1991). Ren *et al.* (2014a) também atribuíram a boa flotabilidade das partículas finas de cassiterita (-38+20 e -20  $\mu\text{m}$ ) a boa estabilidade agregado bolha/partícula.

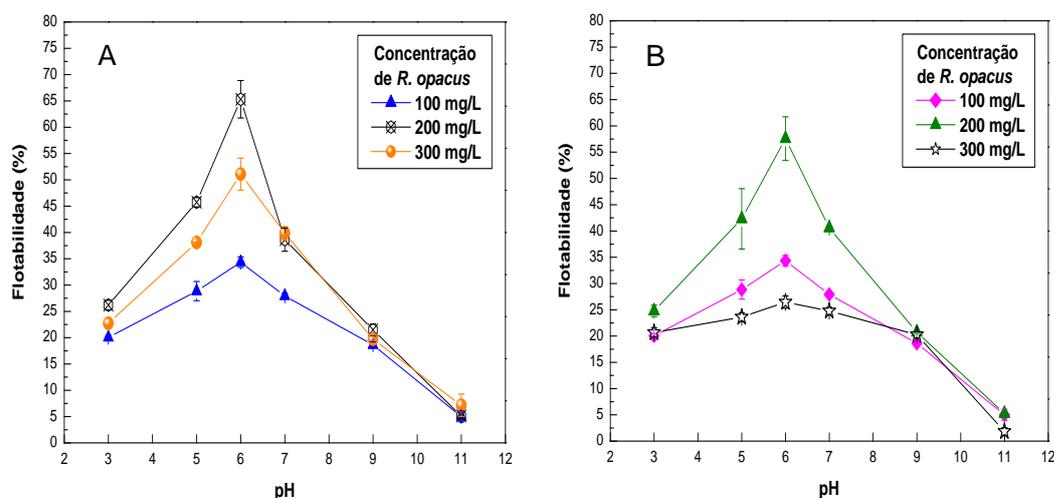


Figura 62 – Efeito da concentração de *R. opacus* na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -38+20  $\mu\text{m}$ ; densidade de corrente: 22,18  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

A Figura 63 mostra os resultados do efeito da concentração bacteriana nas partículas menores que 20  $\mu\text{m}$  na eletroflotação com bolhas de hidrogênio e oxigênio. Segundo os resultados obtidos observa-se que o aumento da concentração até 300 mg/L favoreceu no incremento da flotabilidade das partículas abaixo de 20  $\mu\text{m}$ . Este fenômeno é provocado pelo aumento da área superficial das partículas, partículas finas têm uma maior área superficial em comparação às partículas intermediárias e grosseiras (Trahar, 1981; Yoon, 2000; Rubio *et al.*, 2004; Pease *et al.*, 2006; Shahbazi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2015). Conseqüentemente, o consumo de biorreagente nesta faixa granulométrica irá aumentar. Observa-se também que nesta fração acontece um incremento na flotabilidade das bolhas de hidrogênio chegando até aproximadamente 80% e em torno de 70% para bolhas de oxigênio. O incremento no valor de flotabilidade em comparação à fração granulométrica anterior está novamente ligado à

melhor estabilidade do agregado bolha/partícula nesta fração. O pH de flotabilidade ótimo se mantém em 6.

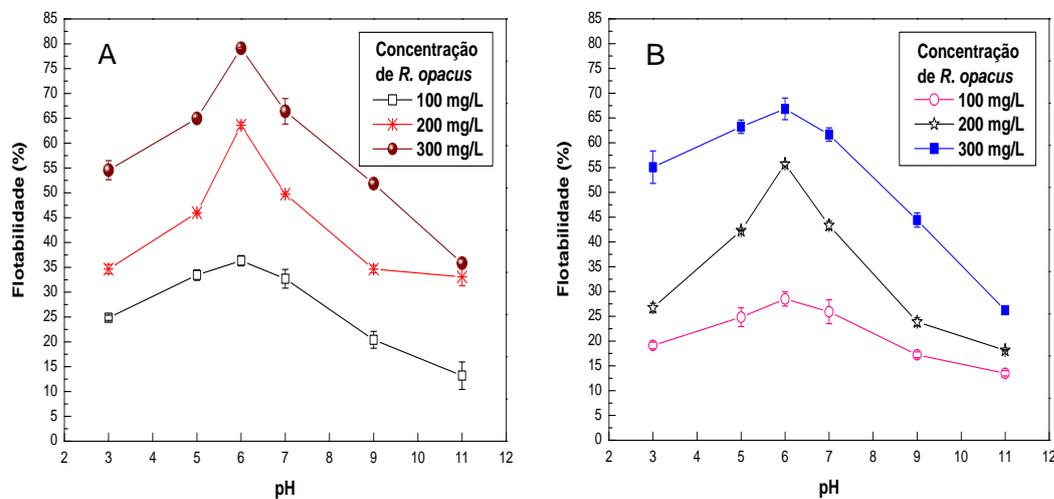


Figura 63 – Efeito da concentração de *R. opacus* na eletroflotação de hematita. A) bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula: -20 µm; densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>.

### 6.6.2.3. Efeito do tamanho de partícula

No processo de eletroflotação são geradas microbolhas de hidrogênio e oxigênio abaixo de 100 µm. Estas microbolhas favoreceram a recuperação de finos devido a sua maior área superficial (Ralston e Dukhin, 1999; Yao *et al.*, 2016), o que influencia no aumento da probabilidade de colisão, adesão, estabilidade bolha-partícula e transporte até sua coleta (Cho e Laskowski, 2002).

Partículas finas e ultrafinas apresentam probabilidade de colisão baixa quando interagem com bolhas produzidas no processo de flotação convencional (diâmetro de bolha: 500-2900 µm). O aumento da probabilidade de colisão pode ser alcançado com a diminuição do tamanho de bolha (produção de bolhas pela eletrólise da água). Sun *et al.* (2011) mostraram que bolhas geradas no processo de eletroflotação aumentam a probabilidade de colisão das partículas finas de scheelita. Os autores observaram que a probabilidade de colisão bolha/partícula aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, o diâmetro médio de partícula avaliado nesse estudo foi de 10, 38, 74 e 200 µm. Mediante o exposto, bolhas produzidas neste processo favoreceram a flotabilidade de partículas finas. No entanto, existe uma interação complexa entre o tamanho da bolha e da partícula, o que resultará no sucesso ou não da flotabilidade.

As Figuras 64, 65 e 66 apresentam os resultados de flotabilidade em função do tamanho de partícula. A diminuição do tamanho de partícula favoreceu o aumento da flotabilidade. A fração mais grosseira (-53+38  $\mu\text{m}$ ) apresentou uma recuperação baixa (aproximadamente 35%) em comparação às outras frações granulométricas estudadas. Esta fração granulométrica mostra uma baixa probabilidade de colisão e não apresenta uma boa estabilidade bolha/partícula prejudicando a sua flotabilidade. Este tamanho de partícula não consegue ser transportado devido ao seu tamanho e massa específica. A Figura 64 apresenta a flotabilidade máxima para bolhas de hidrogênio em torno 35% enquanto que as bolhas de oxigênio alcançam flotabilidade de aproximadamente 30% na fração mais fina (-20  $\mu\text{m}$ ) para uma concentração de *Rhodococcus opacus* de 100 mg/L. O melhor pH de flotabilidade é pH 6, no entanto, a fração -53+38 apresentou flotabilidade máxima no pH 5.

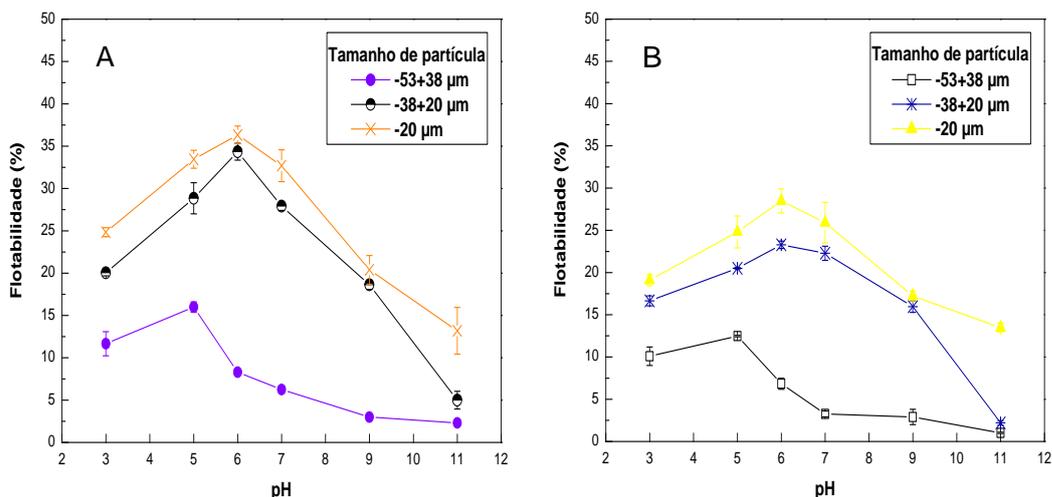


Figura 64 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de *R. opacus*: 100mg/L.

A Figura 65 apresenta os resultados da flotabilidade de partículas de hematita em função do pH para uma concentração bacteriana de 200 mg/L. Os resultados mostraram um incremento da flotabilidade com a diminuição do tamanho de partícula e pelo aumento da concentração do biorreagente. Valores máximos de flotabilidade foram encontrados em pH 6 para as frações -38+20 e 20  $\mu\text{m}$  e pH 5 para a fração -53+38  $\mu\text{m}$ . Bolhas de hidrogênio apresentaram uma flotabilidade em torno de 65% enquanto que as bolhas de oxigênio atingiram uma flotabilidade de aproximadamente 55% na fração abaixo de 20  $\mu\text{m}$ . A

diferença nos valores de flotabilidade das bolhas de hidrogênio e oxigênio pode ser atribuída às características físico-químicas que serão abordadas a diante.

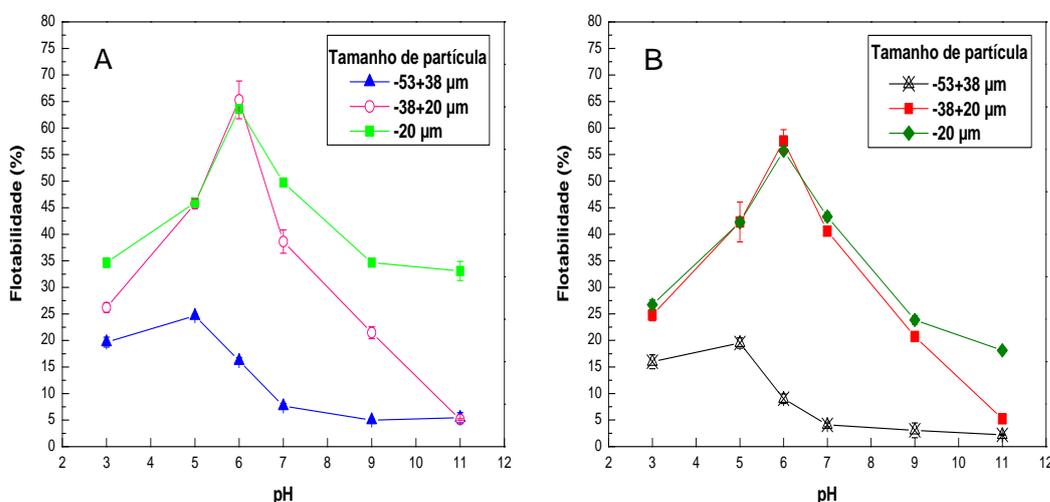


Figura 65 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A)

Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente:

22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de *R. opacus*: 200mg/L.

Na Figura 66 observa-se o mesmo perfil de comportamento do efeito do tamanho de partícula na flotabilidade de partículas de hematita apresentadas anteriormente. Os ensaios de eletroflotação foram realizados com uma concentração bacteriana de 300 mg/L. Os resultados de flotabilidade com bolhas de hidrogênio e oxigênio apresentadas na Figura 66 mostraram as melhores recuperações de partículas de hematita quando comparadas as concentrações de *R. opacus* de 100 e 200 mg/L. A flotabilidade máxima com bolhas de hidrogênio foi em torno de 80% e a flotabilidade máxima para as bolhas de oxigênio foi de aproximadamente 70% no tamanho de partícula abaixo de 20 µm. O pH ótimo de flotabilidade para as frações -38+20 e -20 µm foi em pH 6 e pH 5 para a fração -53+38 µm.

Os resultados de flotabilidade apresentados neste estudo são similares aos obtidos por Waters *et al.* (2008). Estes autores estudaram a flotação de partículas abaixo de 10 µm de um sistema de óxido de cobre (CuO) e sílica (SiO<sub>2</sub>) com bolhas de aprons de gás coloidais (CGA) de diâmetro médio de 10 até 100 µm. A flotabilidade encontrada para o óxido de cobre foi em torno de 80% para uma proporção de 10% de CuO e 90% de SiO<sub>2</sub>. Portanto, a boa flotabilidade apresentada pelas partículas abaixo de 20 µm pode ser relacionada com a alta probabilidade de colisão que existe entre a bolha e a partícula.

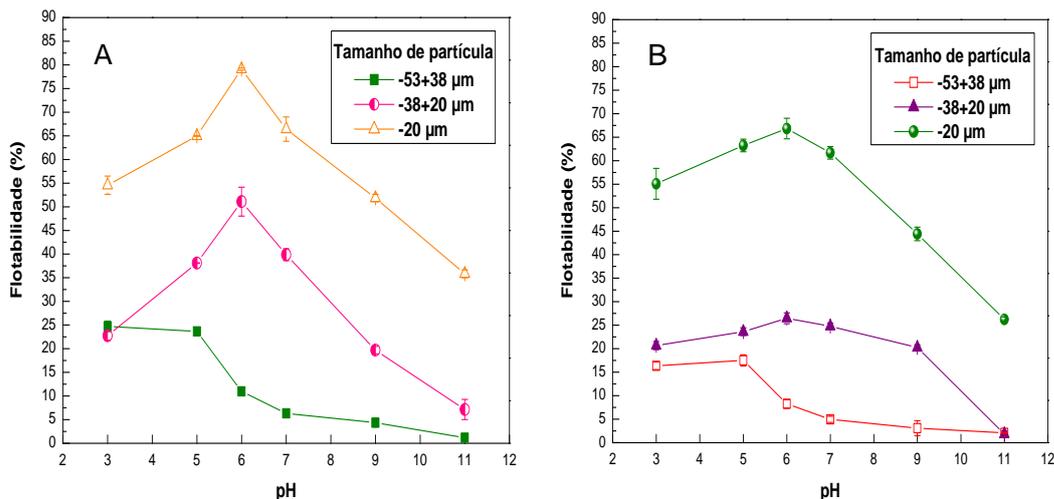


Figura 66 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de *R. opacus*: 300mg/L.

#### 6.6.2.4. Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é um fator importante que influencia na taxa de produção e diâmetro de bolhas no processo de eletroflotação (Gupta e Ali, 2012; ketkar *et al.*, 1991; Sarkar *et al.*, 2011; Jiménez *et al.*, 2016). As Figuras 67 e 68 apresentam o efeito da densidade de corrente na flotabilidade de hematita em função do pH com bolhas de hidrogênio e oxigênio, respectivamente. O aumento da densidade de corrente favoreceu a flotabilidade de hematita. No caso da eletroflotação com bolhas de hidrogênio, a flotabilidade de hematita (-20 µm) para uma densidade de corrente de 28,17 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6 foi em torno de 85% (Figura 67), este aumento na flotabilidade pode ser atribuído ao incremento da probabilidade de colisão bolha/partícula como resultado do aumento do número de bolhas no sistema e da redução do diâmetro da bolha.

Ketkar *et al.* (1991) utilizaram bolhas de hidrogênio e oleato de sódio na flotação de quartzo, o estudo mostrou uma forte influência da densidade de corrente na flotabilidade de quartzo. O aumento da densidade de corrente favoreceu a recuperação de quartzo, o incremento na flotabilidade foi atribuído à redução do diâmetro de bolha o que resultou em uma maior probabilidade de colisão bolha/partícula provocado pelo aumento da densidade de corrente (12,5 – 37,5 mA/cm<sup>2</sup>). A flotabilidade do quartzo foi de aproximadamente 62% em pH 9 para uma faixa granulométrica de -10+4 µm. Gonzales *et al.* (2013) estudaram a eletroflotação de cassiterita e quartzo utilizando *R. opacus* como coletor e bolhas

de hidrogênio e oxigênio em conjunto, no estudo uma das variáveis avaliadas foi a densidade de corrente ( $25 - 175 \text{ mA/cm}^2$ ). A densidade de corrente teve um papel preponderante na eletroflotação de cassiterita e quartzo. Valores de densidade de corrente até  $75 \text{ mA/cm}^2$  favoreceram a flotabilidade, acima desse valor a flotabilidade sofreu uma pequena redução provocada pela coalescência das bolhas. A cassiterita apresentou valores de flotabilidade em torno de 60% e o quartzo alcançou uma flotabilidade de aproximadamente 30%.

Além disso, Alam (2015) reportou um comportamento similar na eletroflotação de betume (asfalto) em uma faixa de densidade de corrente de 5 até  $30 \text{ mA/cm}^2$ . Nesse estudo, o autor observou que um aumento na densidade de corrente provocou um incremento na remoção de betume como resultado do aumento da taxa de geração de bolhas de hidrogênio e de oxigênio na célula de eletroflotação, esse aumento da taxa de bolhas aumentou a probabilidade de colisão e formação de agregado bolha/betume. Acima de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , o autor observou a diminuição da taxa de geração de bolhas de hidrogênio e oxigênio provocada pela coalescência das bolhas, este fenômeno de coalescência influenciou na diminuição da remoção de betume no processo de eletroflotação.

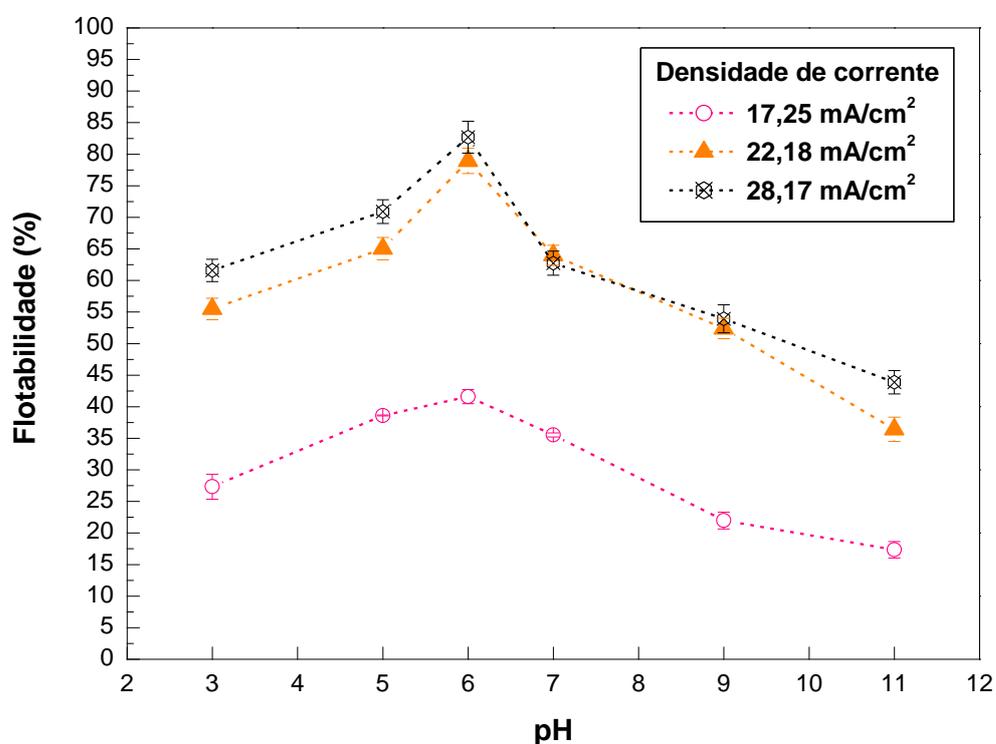


Figura 67 – Efeito da densidade de corrente na flotabilidade de hematita com bolhas de hidrogênio. Concentração de *R. opacus*:  $300 \text{ mg/L}$ ; fração  $-20 \mu\text{m}$ .

Bolhas de oxigênio apresentaram o mesmo perfil de comportamento em comparação as bolhas de hidrogênio, porém, a flotabilidade máxima da hematita com bolhas de oxigênio foi menor em torno de 75% em pH 6 (Figura 68). Raju e Khangaonkar (1984) estudaram a eletroflotação de calcopirita com bolhas de hidrogênio e oxigênio separadamente utilizando um coletor sintético e uma faixa de densidade de corrente de 56 até 223 mA/cm<sup>2</sup>. No estudo relacionado às bolhas de oxigênio, os autores observaram que o incremento da densidade de corrente é proporcional ao incremento da flotabilidade de calcopirita até 111 mA/cm<sup>2</sup>, acima desse valor de densidade de corrente a recuperação de calcopirita sofreu uma diminuição, essa queda na recuperação de calcopirita foi atribuída a coalescência das bolhas. A recuperação de calcopirita com bolhas de oxigênio foi em torno de 81,30%.

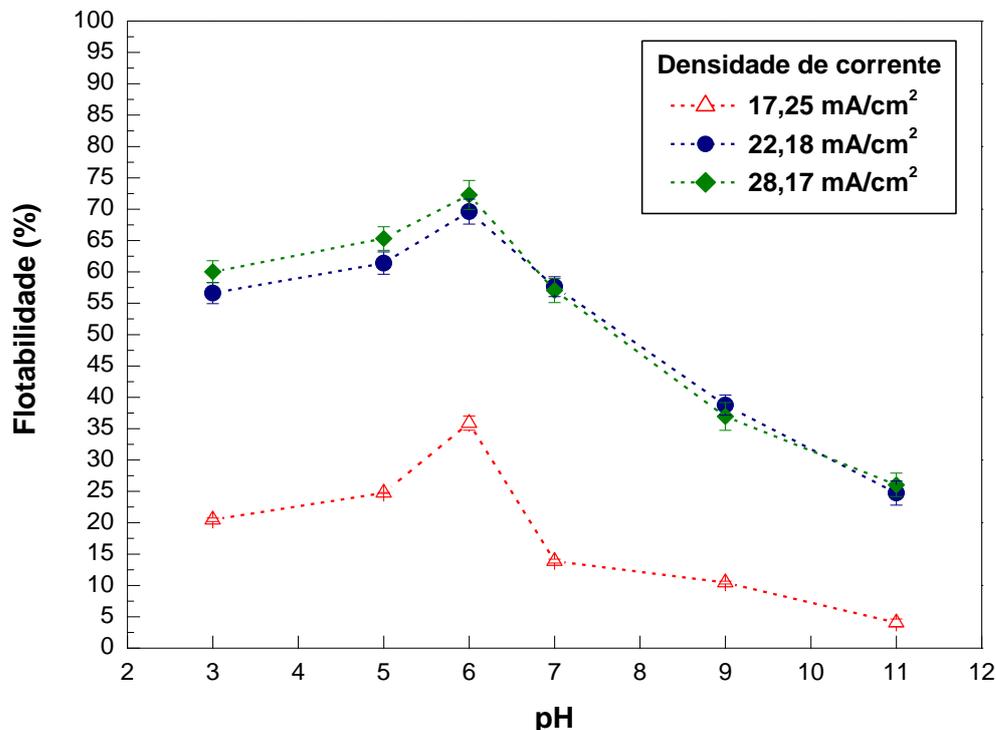


Figura 68 – Efeito da densidade de corrente na flotabilidade de hematita com bolhas de oxigênio. Concentração de *R. opacus*: 300 mg/L; fração -20 µm.

#### 6.6.2.5. Efeito do tipo de bolha na eletroflotação

As Figuras 69, 70, 71 e 72 mostram a flotabilidade da hematita em relação as bolhas de hidrogênio e oxigênio. Em todos os casos avaliados, as bolhas de hidrogênio apresentaram uma flotabilidade de até 10% maior em comparação

com a flotabilidade obtida com as bolhas de oxigênio. Esta diferença no valor de flotabilidade pode estar relacionada aos seguintes fatores:

a) Um número maior de bolhas de hidrogênio é produzido em comparação as bolhas de oxigênio para um mesmo valor de densidade de corrente. Esta diferença no número de bolhas permite uma melhor distribuição das bolhas de hidrogênio no sistema. Além disso, o número maior de bolhas de hidrogênio produzidas resulta em uma maior probabilidade de colisão bolha/partícula. Um dos fatores para aumentar a flotabilidade de partículas finas é a redução do tamanho da bolha médio do processo, este fator é cumprido no processo de eletroflotação (geração de bolhas de hidrogênio e oxigênio de diâmetros médios abaixo de 100  $\mu\text{m}$ ). No entanto, é necessária a produção de um determinado número de bolhas para que a colisão bolha/partícula seja satisfatória. É nesse ponto que o número maior de bolhas de hidrogênio produzidas nas mesmas condições se sobrepõe ao número de bolhas de oxigênio resultando assim em um melhor desempenho de flotabilidade.

b) Outra possibilidade para a diferença na flotabilidade das microbolhas está relacionada às características físico-químicas do tipo de bolha. Raju e Khangaonkar (1982) observaram esta diferença na flotação com bolhas de hidrogênio e oxigênio separadamente. Os autores realizaram estudos de eletroflotação de partículas finas de calcopirita (abaixo de 20  $\mu\text{m}$ ) usando o coletor etil xantato de potássio. Nesse estudo foi obtida uma recuperação de calcopirita com bolhas de hidrogênio próximo a 57% e em torno de 90% com bolhas de oxigênio em pH 8. Esta diferença na flotabilidade foi atribuída a uma maior formação da espécie dixantoge provocado pela oxidação das bolhas de oxigênio no sistema.

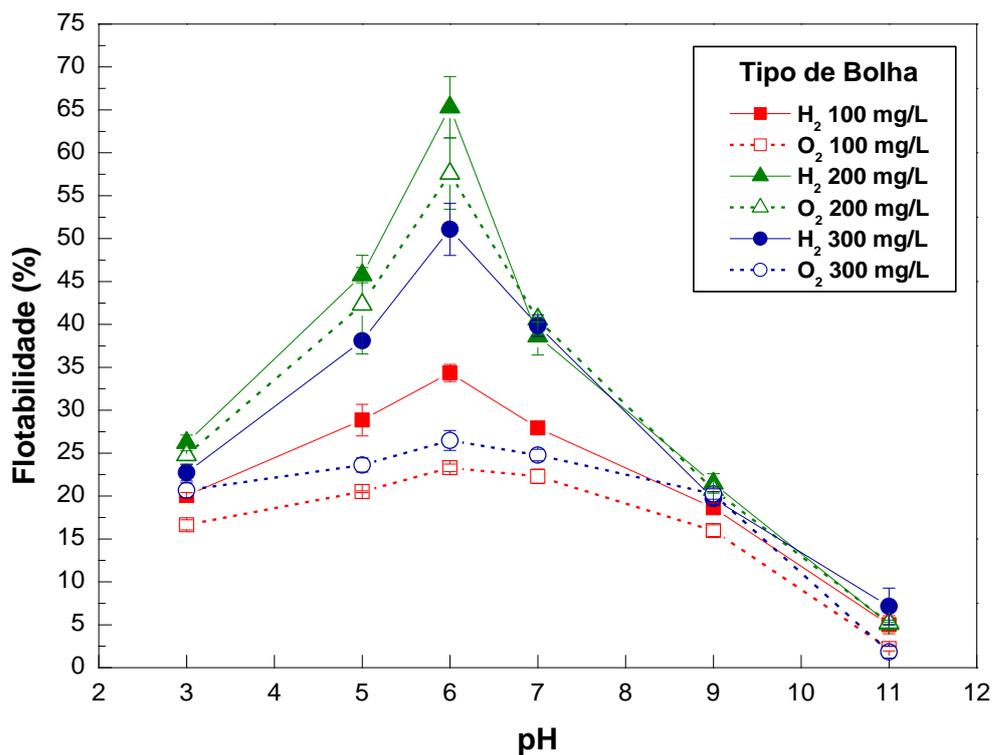


Figura 69 – Efeito do tipo de bolha e concentração de *R. opacus* na eletroflotação de hematita. Tamanho de partícula:  $-38+20 \mu\text{m}$ ; densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ .

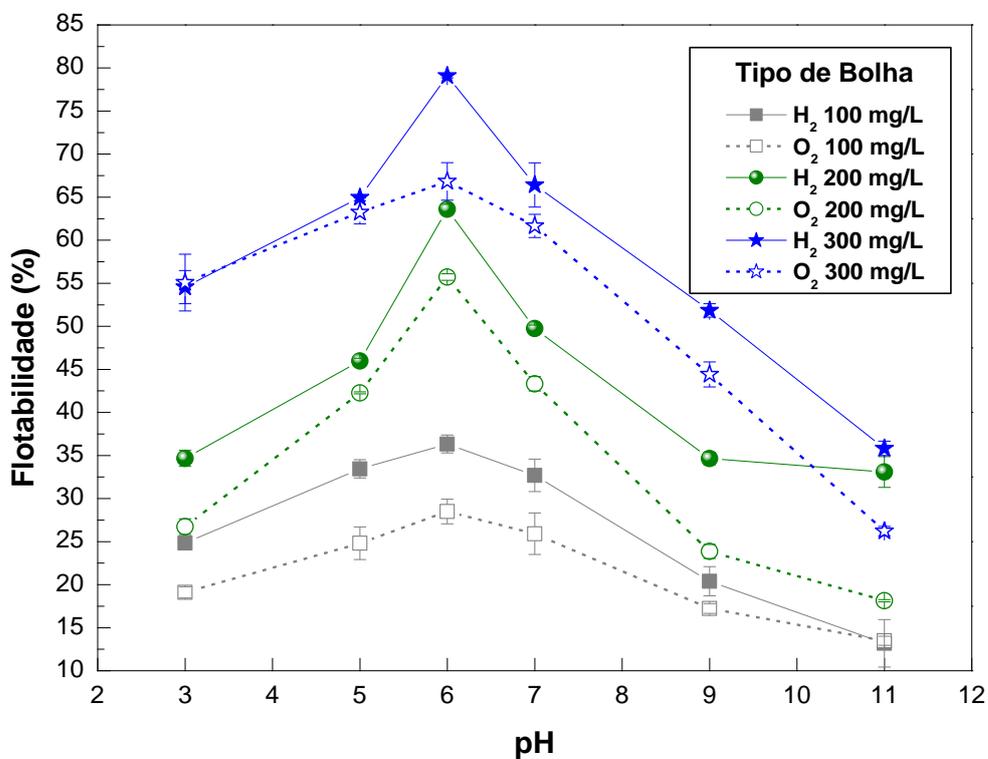


Figura 70 – Efeito do tipo de bolha e da concentração de *R. opacus* na eletroflotação de hematita. Tamanho de partícula:  $-20 \mu\text{m}$ ; densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ .

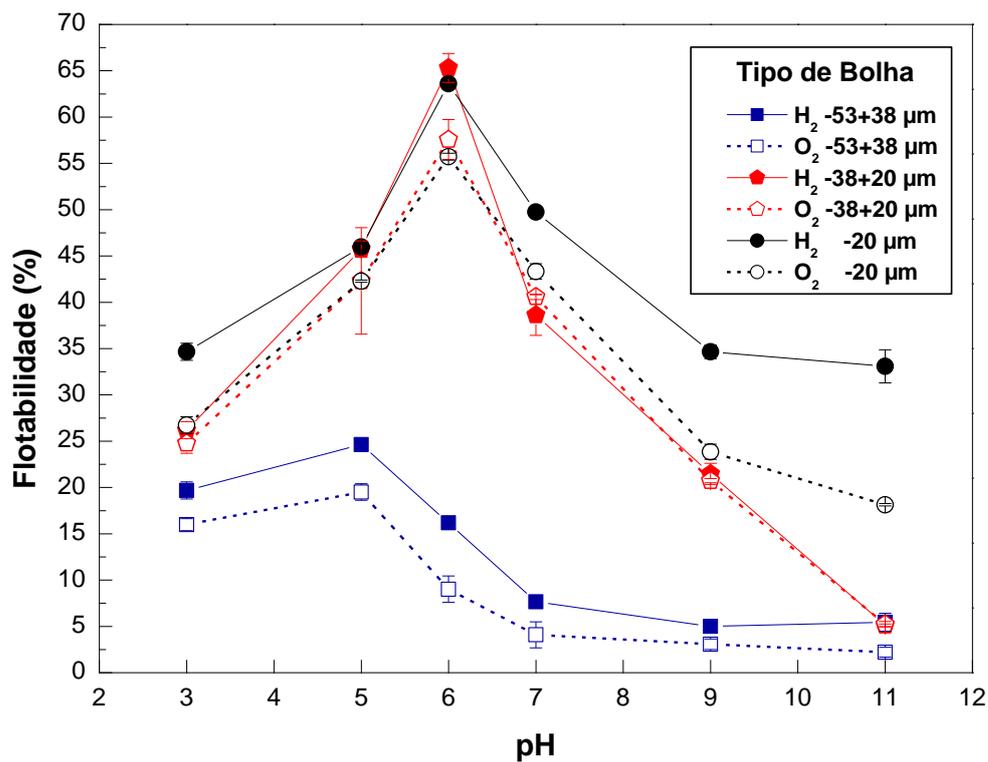


Figura 71 – Efeito do tipo de bolha e tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de *R. opacus*: 200mg/L.

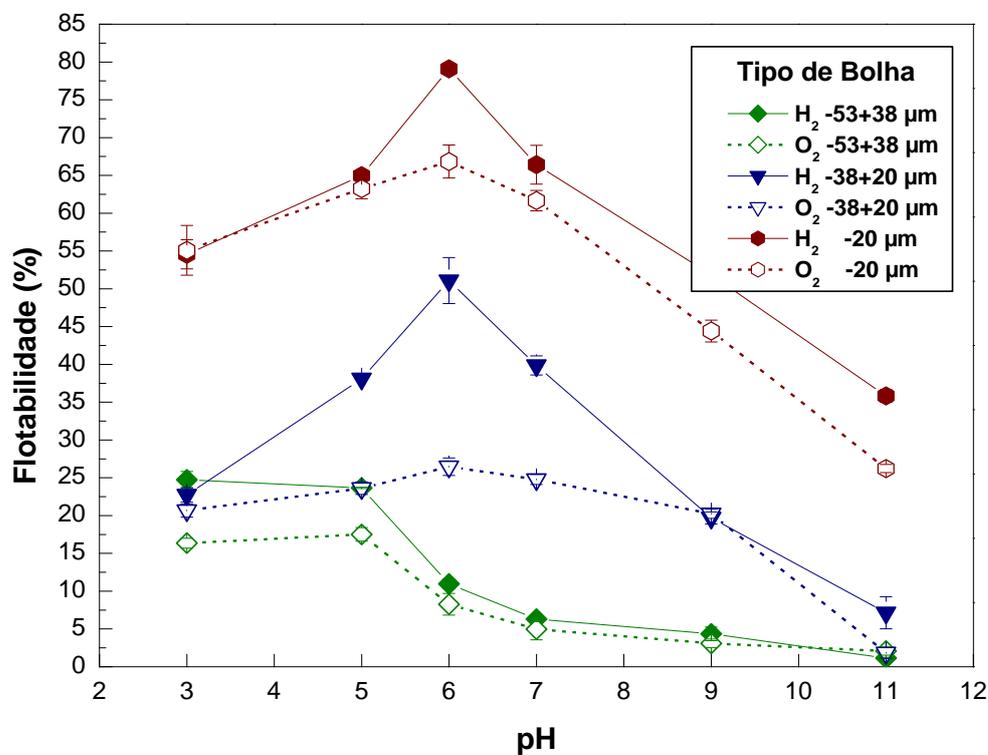


Figura 72 – Efeito do tipo de bolha e tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de *R. opacus*: 300mg/L.

### 6.6.3. Eletroflotação de hematita usando oleato de sódio

Neste item serão realizados ensaios de eletroflotação com o uso de oleato de sódio e utilizando bolhas de hidrogênio e oxigênio.

#### 6.6.3.1. Efeito da concentração do oleato de sódio

Foram realizados testes de flotação para concentrações de oleato de 50, 100 e 200 mg/L e um valor de densidade de corrente de 22,18 mA/cm<sup>2</sup> em função do pH (Figuras 73, 74 e 75). Segundo os resultados obtidos o pH ideal do sistema de eletroflotação de hematita com bolhas de hidrogênio e oxigênio foi em pH neutro. A boa flotabilidade neste valor de pH pode estar relacionado ao comportamento do coletor em meio aquoso. A natureza química das espécies de oleato de sódio em meio aquoso e o grau de dissociação é governada pelo pH (Rao, 2013). Portanto, o oleato de sódio apresenta uma boa dissociação formando ânions  $R^-$  a partir de pH 5, também apresenta a formação de outra espécie (dímeros de  $R_2^{2-}$ ) em um estado pré-micelar em pH muito alcalino (pH acima de 9) que pode prejudicar a interação com a hematita resultando em uma redução na flotação. Além disso, em meio ácido a flotabilidade de hematita é baixa e pode estar ligada ao fato de que os ânions  $R^-$  reagem com o  $H^+$  voltando à forma molecular dificultando a interação com a hematita (Baltar, 2010).

Diferentes autores estudaram a flotabilidade de hematita com oleato de sódio, os melhores resultados com respeito à flotabilidade foram obtidos em pH neutro, por exemplo, Nascimento (2010) realizou estudos de flotação com oleato de sódio como coletor (70 mg/L) e silicato de sódio como depressor para uma fração granulométrica de -53+45  $\mu$ m, os testes foram conduzidos em célula de flotação de bancada em pH 7 e 9. A recuperação de hematita em pH 7 foi de 70,4% e 82,42% em pH 9. Além disso, Vidyadhar *et al.* (2012) estudaram a flotabilidade da hematita com oleato de sódio para uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  moles/L e uma fração granulométrica de -150+63  $\mu$ m em tubo de *Hallimond*. A melhor recuperação de hematita foi alcançada em pH entre 6 e 7 e foi em torno de 80%. Os autores mencionados acima obtiveram resultados similares com respeito à melhor condição de pH obtido no processo de eletroflotação de hematita com oleato de sódio neste estudo.

Por outro lado, a concentração de oleato de sódio também apresentou um papel importante na flotação de hematita. Os resultados obtidos revelaram que o aumento da concentração de oleato favoreceu a flotação de hematita (Figuras 73, 74 e 75). Nesse sentido, a Figura 73 apresenta os resultados do efeito da concentração na flotabilidade em função do pH para uma fração de  $-53+38 \mu\text{m}$ . O melhor resultado de flotabilidade foi de aproximadamente 85% em uma concentração de 200 mg/L de coletor para bolhas de hidrogênio e oxigênio.

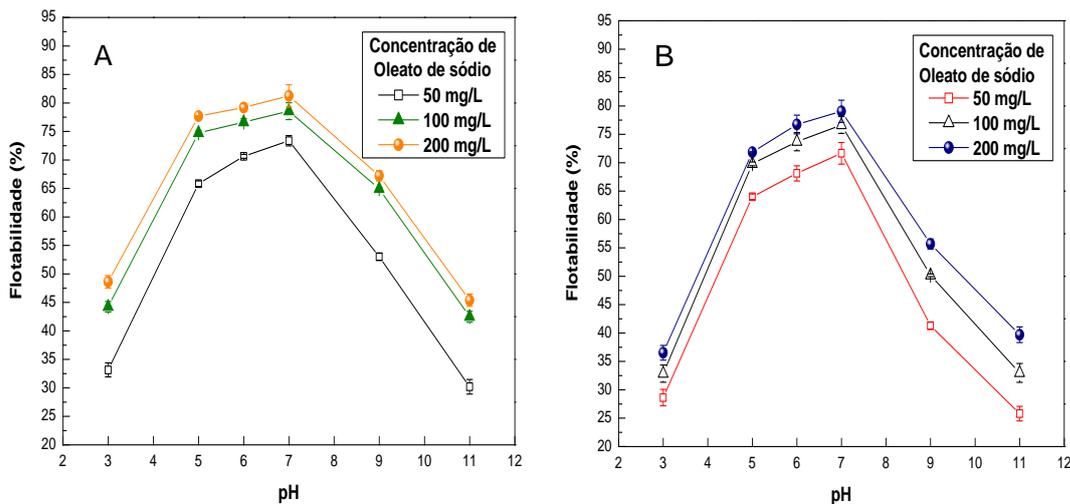


Figura 73 – Efeito da concentração de oleato de sódio na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula:  $-53+38 \mu\text{m}$ ; densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ .

A Figura 74 apresenta o mesmo perfil de comportamento com relação ao efeito da concentração de coletor em comparação aos resultados anteriores. A diferença nesta fração flotada ( $-38+20 \mu\text{m}$ ) é por conta de uma recuperação ainda maior e comportamentos diferentes das bolhas de hidrogênio e oxigênio. A Flotabilidade com bolhas de hidrogênio foi de aproximadamente 98% enquanto que a flotabilidade com bolhas de oxigênio foi menor em torno de 90%. Este incremento no valor da flotabilidade provavelmente esteja relacionado ao aumento da área superficial das partículas de hematita (Shahbazi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2015). Outro fator que pode estar relacionado ao incremento da recuperação é o aumento da colisão das partículas hidrofobizadas.

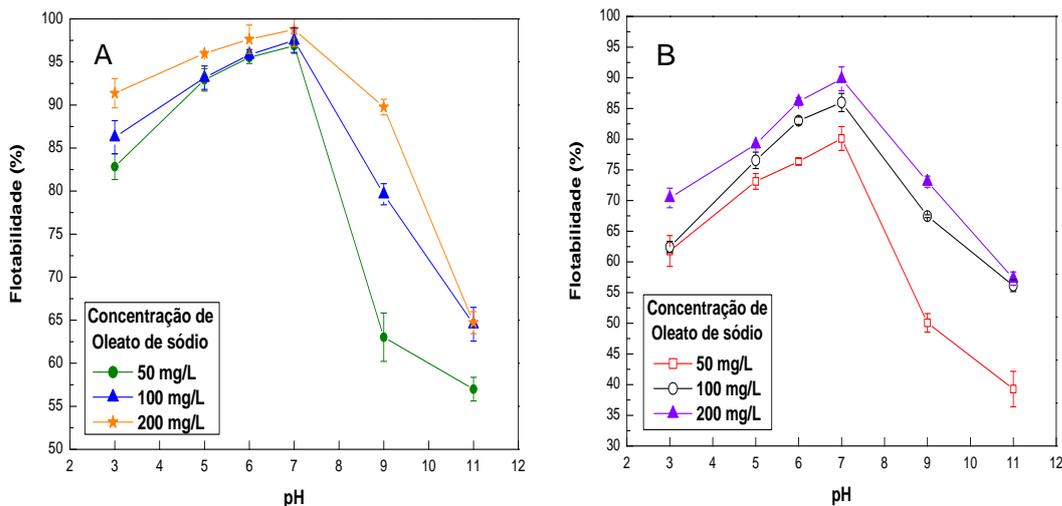


Figura 74 – Efeito da concentração de oleato de sódio na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula:  $-38+20 \mu\text{m}$ ; densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ .

A Figura 75 continua a apresentar os resultados do efeito da concentração de oleato de sódio para partículas de hematita abaixo de  $20 \mu\text{m}$  na flotação com bolhas de hidrogênio e oxigênio. Segundo os resultados obtidos observa-se que o aumento da concentração até  $200 \text{ mg/L}$  favoreceu no incremento da flotabilidade das partículas abaixo de  $20 \mu\text{m}$ . Este fenômeno é provocado pelo aumento da área superficial das partículas, partículas finas têm uma maior área superficial em comparação às partículas intermediárias e grosseiras. Conseqüentemente, o consumo de coletor nesta faixa granulométrica irá aumentar. Observa-se que nesta fração ( $-20 \mu\text{m}$ ) a flotabilidade de hematita foi similar ao obtido na fração anterior. A flotabilidade com bolhas de hidrogênio foi em torno de  $99\%$  e com bolhas de oxigênio em torno de  $90\%$ .

Diferentes autores observaram um efeito favorável do aumento da concentração de oleato de sódio na flotabilidade de hematita. Nesse sentido, Lopes e Lima (2009) realizaram estudos de flotabilidade de uma fração de hematita ( $d_{80}$ :  $180 \mu\text{m}$ ) com oleato de sódio em diferentes concentrações (10 até  $50 \text{ mg/L}$ ). Nesses estudos foram obtidas recuperações de  $100\%$  de hematita em uma dosagem de oleato de sódio de  $50 \text{ mg/L}$  e em pH 7. Além disso, Santos (2010) estudou a flotabilidade de finos e ultrafinos de hematita ( $90\%$  passante em  $13,1 \mu\text{m}$ ) com oleato de sódio. No estudo o autor avaliou o efeito favorável do aumento da concentração de oleato de sódio (250 até  $1500 \text{ g/t}$ ) na flotabilidade de hematita. Os resultados apresentados no presente estudo mostraram similaridade com os resultados apresentados na literatura.

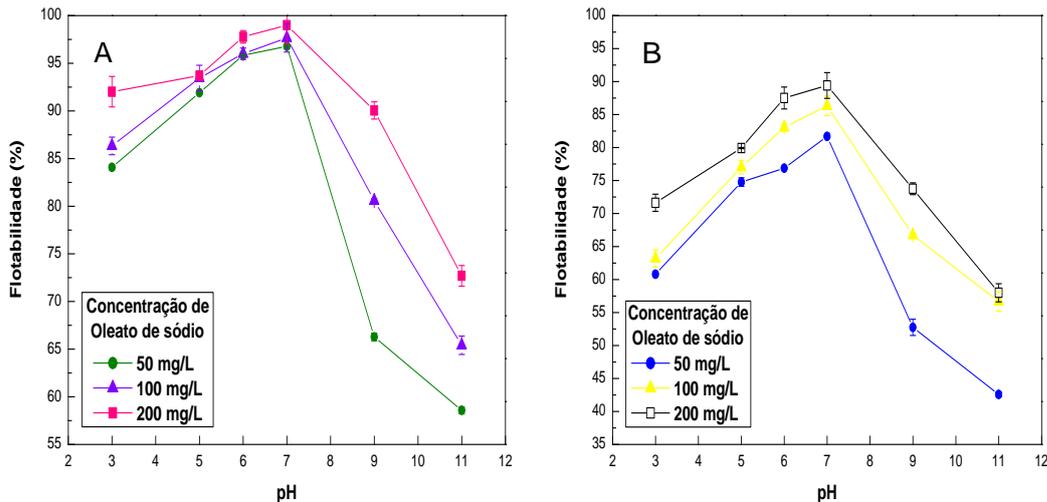


Figura 75 – Efeito da concentração de oleato de sódio na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Tamanho de partícula:  $-20 \mu\text{m}$ ; densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ .

### 6.6.3.2.

#### Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação com oleato de sódio

As Figuras 76, 77 e 78 apresentam os resultados de flotabilidade do efeito do tamanho de partícula em função do pH. Segundo estes resultados a diminuição do tamanho de partícula favoreceu o aumento da flotabilidade. Partículas grosseiras como é o caso da fração ( $-53+38 \mu\text{m}$ ) apresentaram uma flotabilidade muito baixa em comparação às frações mais finas. Esta fração grosseira apresentou uma baixa flotabilidade, produto da baixa probabilidade de colisão, prejudicando a sua flotabilidade. A Figura 76 apresentou uma flotabilidade ótima em pH 7 para bolhas de hidrogênio em torno 98% enquanto que as bolhas de oxigênio alcançaram uma flotabilidade de aproximadamente 80% na fração mais fina ( $-20 \mu\text{m}$ ) para uma concentração de oleato de sódio de 50mg/L. O melhor pH de flotabilidade foi encontrado no pH 7.

Partículas finas exibem uma maior superfície específica ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) que as partículas grosseiras, o consumo de coletor requerido para produzir um dado grau de hidrofobicidade é muito maior por unidade de massa de partículas finas em comparação às partículas grosseiras (Bazin e Proulx, 2001). No entanto, além da preferência de hidrofobização por parte das partículas finas é necessário que essas partículas sejam submetidas a uma boa probabilidade de colisão para serem flotadas, esta condição é satisfeita no processo de eletroflotação, em conclusão, a flotabilidade das partículas finas será superior às partículas grosseiras no processo de eletroflotação. Estudos realizados por Lima

(2010) sobre o efeito do tamanho de partícula na flotação de minério de ferro mostraram que partículas finas e grosseiras apresentam diferentes comportamentos com respeito à área superficial específica, hidrofobicidade, massa específica e consumo de reagentes, podendo favorecer ou reduzir a flotabilidade do processo. Portanto, a escolha de faixas de tamanhos de partículas mais curtas pode favorecer a flotação de partículas grosseiras e finas dependendo do tamanho de bolha a ser utilizado no processo de flotação. Assim como, o tamanho de partícula é de vital importância, o tamanho das bolhas também cumpre um papel crucial no processo de flotação. Um melhor estudo com respeito ao uso de tamanho de partícula e bolha adequadas resultará em maior flotabilidade de diferentes tamanhos de partícula.

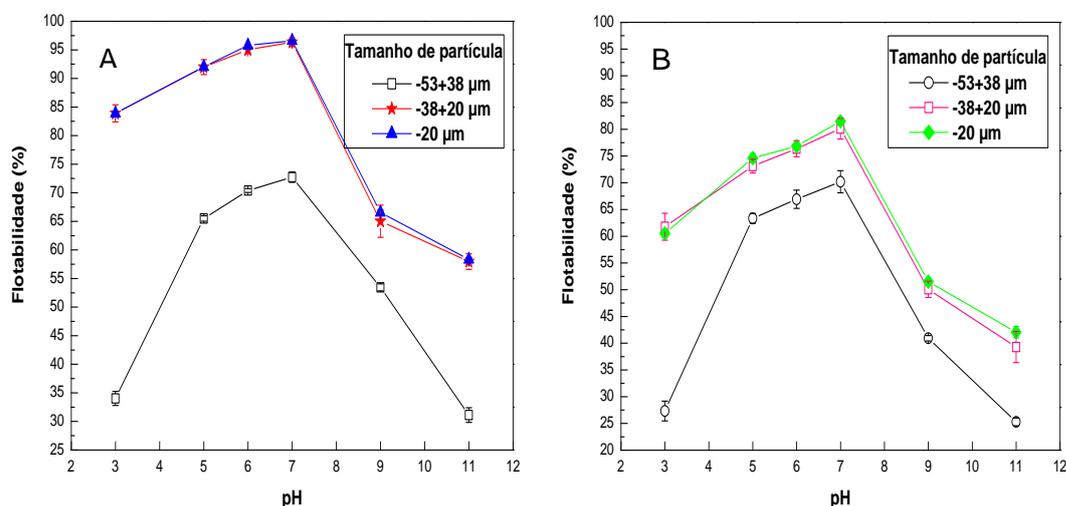


Figura 76 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de oleato de sódio: 50mg/L.

A Figura 77 apresenta os resultados da flotabilidade de partículas de hematita em função do pH para uma concentração de oleato de sódio de 100 mg/L. Os resultados mostraram um incremento da flotabilidade com a diminuição do tamanho de partícula e pelo aumento da concentração do oleato de sódio. Valores ótimos de flotabilidade foram encontrados em pH 7. Além disso, bolhas de hidrogênio apresentaram uma flotabilidade em torno de 98% enquanto que as bolhas de oxigênio atingiram uma flotabilidade de aproximadamente 85% na fração abaixo de 20 μm. A diferença nos valores de flotabilidade das bolhas de hidrogênio e oxigênio pode ser atribuída às características físico-químicas das bolhas.

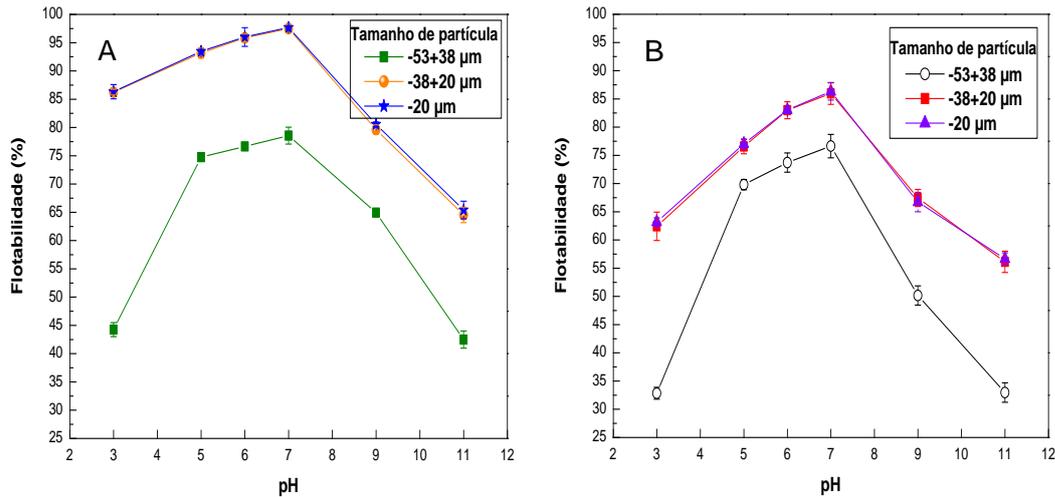


Figura 77 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de oleato de sódio: 100mg/L.

A Figura 78 apresenta os resultados obtidos sobre o efeito do tamanho de partículas na flotabilidade de hematita em função do pH para uma concentração de oleato de sódio de 200 mg/L. O melhor valor de flotabilidade com bolhas de hidrogênio foi em torno de 99% e de aproximadamente 90% com bolhas de oxigênio no tamanho de partícula abaixo de 20 μm. O pH ótimo de flotabilidade para todas as frações foi em pH 7.

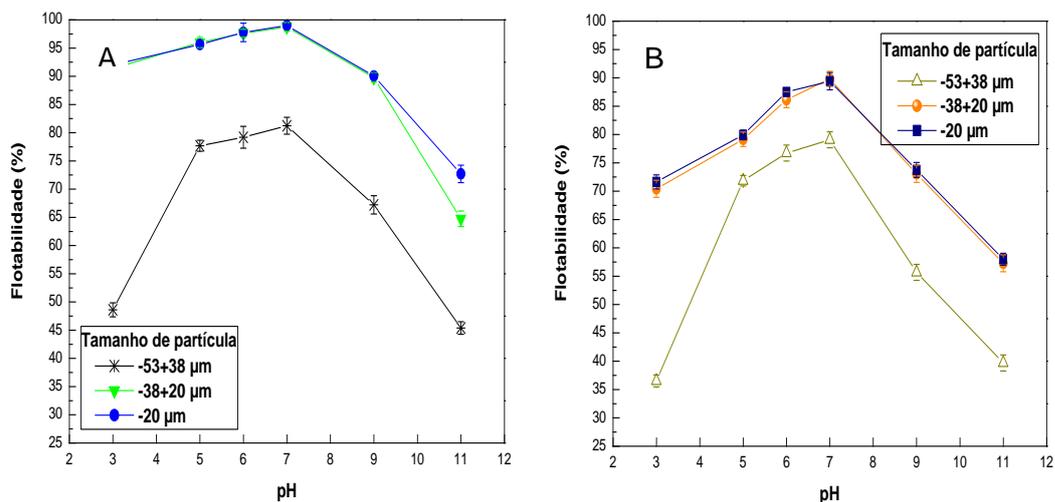


Figura 78 – Efeito do tamanho de partícula na eletroflotação de hematita. A) Bolhas de hidrogênio. B) Bolhas de oxigênio. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; Conc. de oleato de sódio: 200mg/L.

#### 6.6.4. Desempenho do tipo de coletor

Neste item foram realizados estudos comparativos entre o coletor sintético (oleato de sódio) e o biocoletor (*Rhodococcus opacus*) em diferentes concentrações, diferentes tamanhos de partícula e com uso de bolhas de hidrogênio e oxigênio.

##### 6.6.4.1. Concentração e tipo de coletor

A concentração dos coletores teve uma forte influência na flotabilidade das partículas de hematita, nesse sentido, são apresentados os resultados comparativos do desempenho dos coletores com respeito à concentração em duas frações granulométricas (-38+20 e -20  $\mu\text{m}$ ). As Figuras 79 e 80 apresentam resultados comparativos de flotabilidade na presença de oleato de sódio e com *Rhodococcus opacus* para a fração -38+20  $\mu\text{m}$ .

A Figura 79 mostra os resultados comparativos do tipo de coletor na flotação de partículas de hematita (38+20  $\mu\text{m}$ ) com bolhas de hidrogênio. Segundo os resultados obtidos, observou-se um melhor desempenho por parte do oleato de sódio em comparação ao *R. opacus* em toda a faixa de pH avaliada para uma concentração de coletor de 200 mg/L. A melhor flotabilidade com Oleato de sódio foi de aproximadamente 98% em pH 7 enquanto que a flotabilidade com *Rhodococcus opacus* foi menor em torno de 65% em pH 6.

Por outro lado, a Figura 80 apresenta os resultados comparativos do tipo de coletor na flotação de partículas de hematita (38+20  $\mu\text{m}$ ) com bolhas de oxigênio, os resultados evidenciam uma menor flotabilidade quando comparadas aos resultados obtidos com bolhas de hidrogênio. Nesse sentido, a melhor flotabilidade para oleato de sódio foi de aproximadamente 90% em pH 7 e de 55% com *R. opacus* em pH 6. O melhor desempenho do oleato de sódio pode estar relacionado com o tipo de interação mineral/coletor e grau de pureza do coletor.

Com respeito ao tipo de interação, a adsorção do oleato de sódio é predominantemente de natureza química, com todas as consequências decorrentes desse tipo de interação: a) adsorção no plano interno de Helmholtz, b) formação de composto superficial, c) seletividade, d) alta energia (o que implica na irreversibilidade da adsorção); e e) necessidade de um tempo mínimo de contato para a interação com o mineral (Baltar, 2010). O mecanismo de

quimissorção do oleato na superfície de hematita formando oleato férrico foi observado mediante análise por espectrometria de absorção no infravermelho (Quast, 2016). Por outro lado, o *R. opacus* apresenta uma adsorção predominantemente de natureza eletrostática. Este tipo de interação é uma interação de menor energia, é produto das propriedades de carga superficial dos microrganismos na interface sólido/líquido que podem ser caracterizadas pelo potencial Zeta e o ponto isoelétrico estabelecido por medidas de mobilidade eletroforética (Merma *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013).

Em relação à pureza do coletor: o oleato de sódio utilizado é um coletor de alta pureza (99%), assim como o *R. opacus*, no entanto a composição da parede celular e o envoltório do microrganismo apresentam diversos componentes (peptideoglicano, polissacarídeos, ácidos orgânicos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), proteínas e lipídeos) que confere ao *R. opacus* uma seletividade e eficiência reduzida com respeito ao coletor sintético.

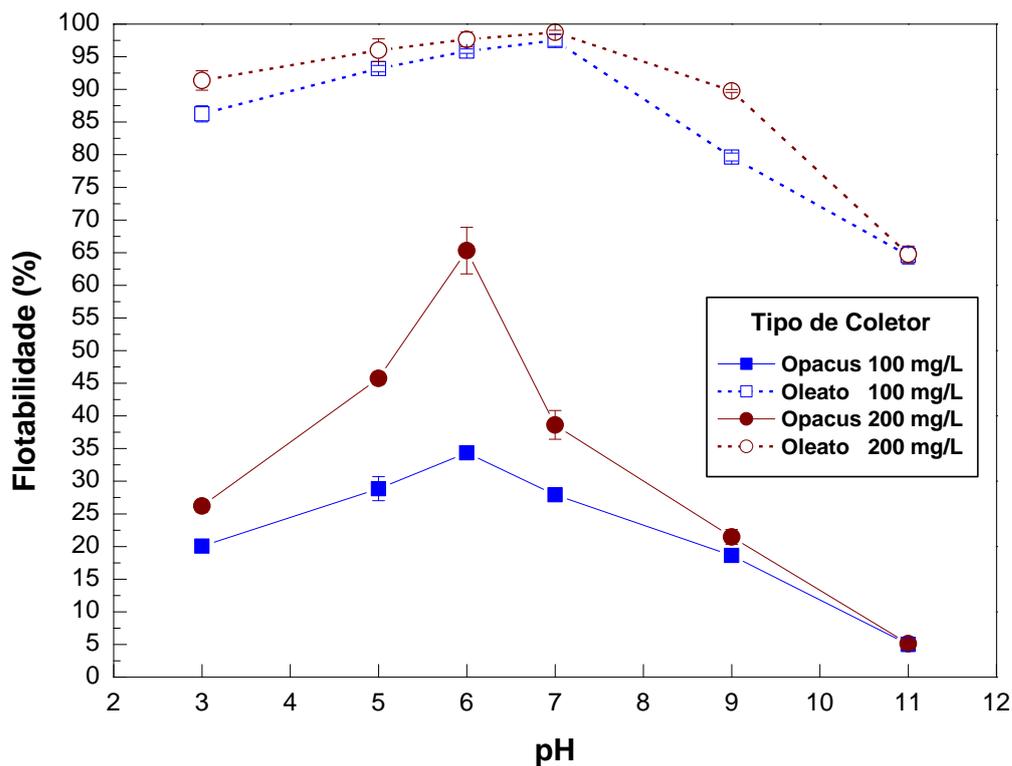


Figura 79 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de  $H_2$ . Densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ ; tamanho de partícula:  $-38+20 \mu\text{m}$ .

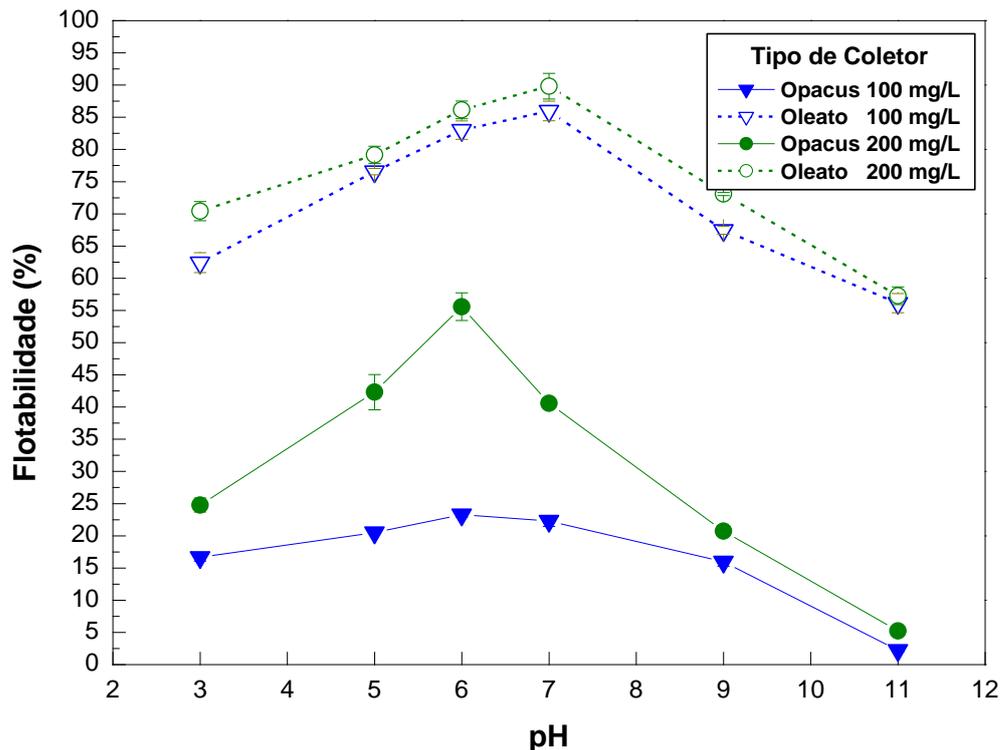


Figura 80 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de  $O_2$ . Densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ ; tamanho de partícula:  $-38+20 \mu\text{m}$ .

A Figura 81 apresenta os resultados referentes ao desempenho do oleato de sódio e do *R. opacus* na flotabilidade de partículas de hematita abaixo de  $20 \mu\text{m}$  com bolhas de hidrogênio. Os resultados indicaram um melhor desempenho do oleato de sódio em comparação ao *R. opacus* em toda a faixa de pH estudada para uma concentração de coletor de  $200 \text{ mg/L}$ . A melhor flotabilidade com oleato de sódio foi de aproximadamente 99% em pH 7 enquanto que a flotabilidade com *R. opacus* foi menor em torno de 65% em pH 6.

Por outro lado, bolhas de oxigênio apresentaram o mesmo perfil de flotabilidade para os dois coletores em relação com as bolhas de hidrogênio com uma pequena diferença na porcentagem de flotabilidade. A Figura 82 indica o melhor valor de flotabilidade para o oleato de sódio em torno de 92% em pH 7 e próximo de 55% para o *R. opacus* em pH 6. O melhor desempenho do oleato de sódio pode estar relacionado com o tipo de interação mineral/coletor e grau de pureza do coletor explicado anteriormente.

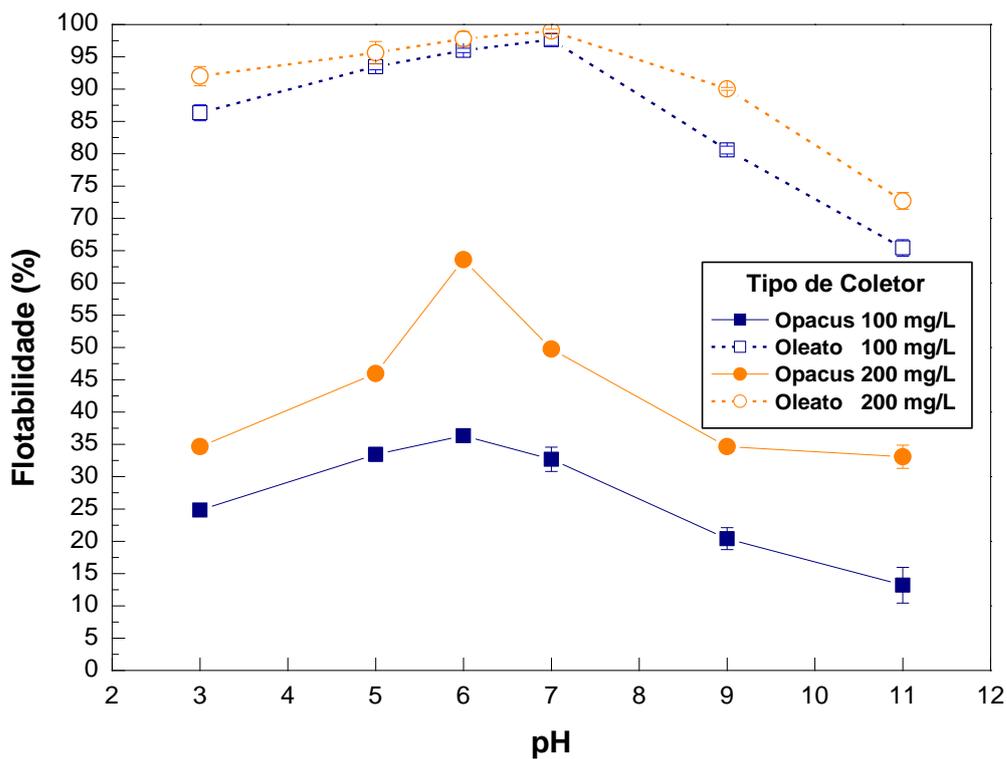


Figura 81 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de H<sub>2</sub>. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; tamanho de partícula: -20 µm.

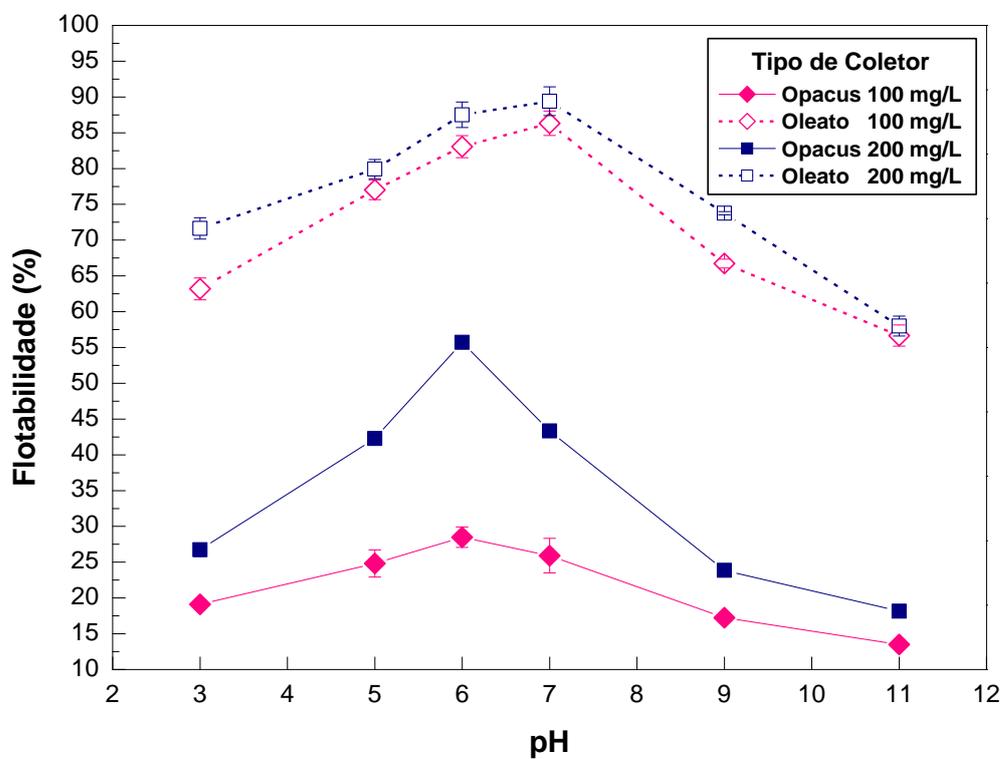


Figura 82 – Efeito do tipo de coletor e concentração na eletroflotação de hematita com bolhas de O<sub>2</sub>. Densidade de corrente: 22,18 mA/cm<sup>2</sup>; tamanho de partícula: -20 µm.

#### 6.6.4.2. Tamanho de partícula e o tipo de coletor

A Figura 83 apresenta os resultados comparativos do desempenho dos coletores oleato de sódio e *R. opacus* em função do tamanho de partícula para uma concentração de coletor de 200 mg/L para bolhas de hidrogênio. Os resultados obtidos indicaram que a diminuição do tamanho de partícula favoreceu a flotabilidade. No entanto, não se observou uma diferença significativa de flotabilidade das partículas -38+20 µm para partículas menores a 20 µm. Os resultados também mostraram um desempenho de flotabilidade superior por parte do oleato de sódio em comparação ao *R. opacus*. As melhores condições de flotabilidade para o oleato de sódio foi em torno de 99% em pH 7 enquanto que a flotabilidade com *R. opacus* foi menor em torno de 65% em pH 6.

Por outro lado, bolhas de oxigênio apresentaram o mesmo perfil de flotabilidade em comparação às bolhas de hidrogênio com respeito ao tamanho de partículas, no entanto, apresentaram menores valores de flotabilidade (Figura 84). Os ensaios de flotabilidade foram realizados nas mesmas condições tanto para bolhas de hidrogênio como para bolhas de oxigênio. Os resultados mostraram também que a diminuição do tamanho de partícula favoreceu a flotabilidade de partículas de hematita. As melhores condições de flotabilidade para o oleato de sódio foi de aproximadamente 90% em pH 7 enquanto que a flotabilidade com *R. opacus* foi menor em torno de 55% em pH 6. O melhor desempenho do oleato de sódio pode estar relacionado com o tipo de interação mineral/coletor e grau de pureza do coletor como explicado anteriormente. Porém, segundo os resultados obtidos, o *R. opacus* se apresentou como um biorreagente com um alto potencial para o uso como biocoletor de hematita porque foi capaz de alcançar valores de flotabilidade acima de 50% para um estágio de flotação.

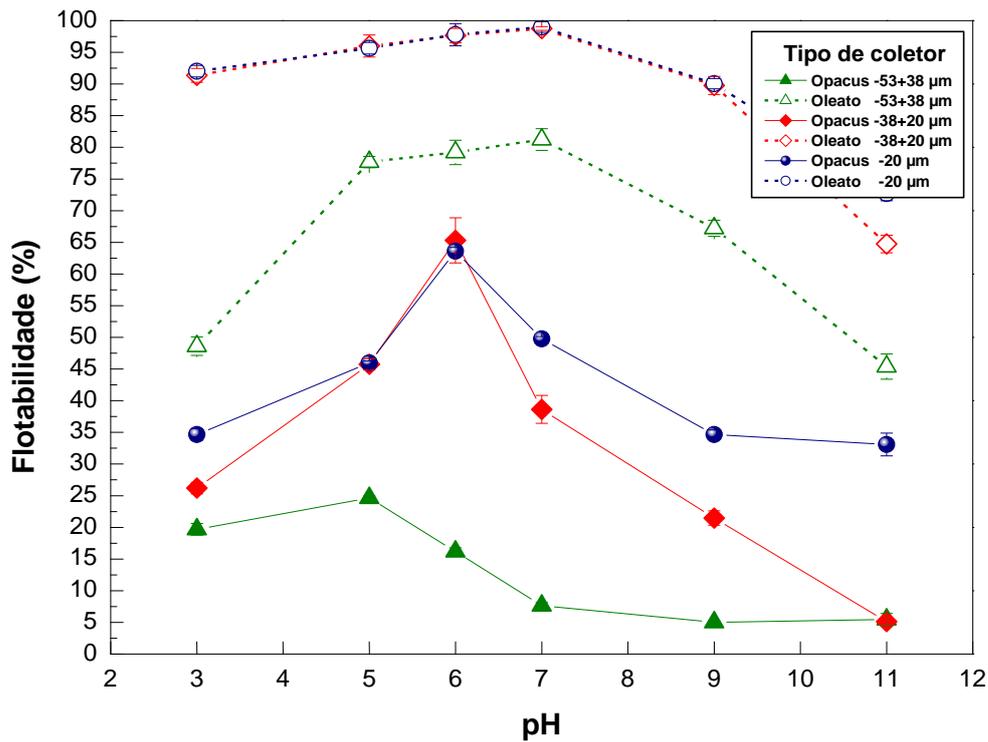


Figura 83 – Efeito do tipo de coletor e tamanho de partícula na eletroflotação de hematita com bolhas de  $\text{H}_2$ . Densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ ; Conc. de coletor:  $200 \text{ mg/L}$ .

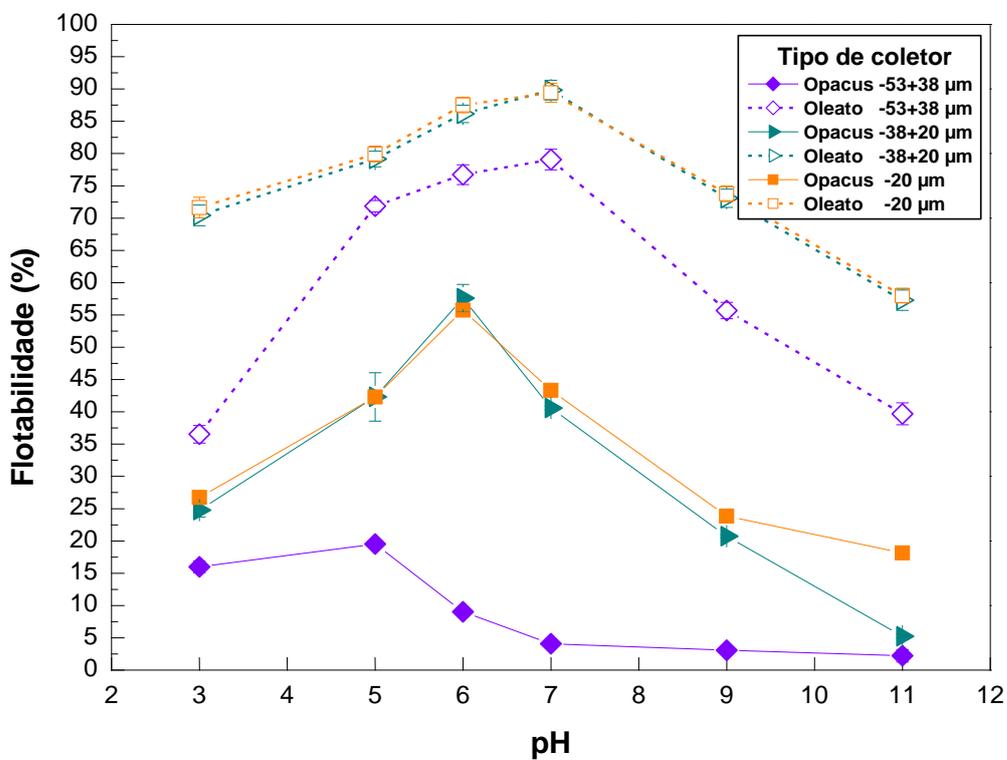


Figura 84 – Efeito do tipo de coletor e tamanho de partícula na eletroflotação de hematita com bolhas de  $\text{O}_2$ . Densidade de corrente:  $22,18 \text{ mA/cm}^2$ ; Conc. de coletor:  $200 \text{ mg/L}$ .

## 7 Conclusões

Foi desenvolvida uma unidade de eletroflotação de célula binária adequada para a flotação de partículas finas por bolhas de hidrogênio e oxigênio separadamente. Esta célula binária é capaz de produzir bolhas abaixo de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio, as bolhas produzidas atingem uma distribuição homogênea nas semi-células de eletroflotação. A unidade de eletroflotação permite uma flexibilidade no controle do tamanho de bolha a ser produzido mediante a manipulação de diferentes fatores, assim como permitir o uso de vários materiais e tipos de malha de eletrodos.

Foi possível realizar a medição do diâmetro médio Sauter ( $d_{32}$ ) e o número de microbolhas de hidrogênio e oxigênio geradas no processo de eletroflotação mediante o uso do aparelho *Bubble sizer*. O  $d_{32}$  das bolhas geradas no processo para os eletrodos I e II foram as seguintes: O Eletrodo I apresentou  $d_{32}$  para bolhas de hidrogênio entre 50 - 71  $\mu\text{m}$  e  $d_{32}$  para bolhas de oxigênio entre 55 - 67  $\mu\text{m}$ . Além disso, o Eletrodo II indicou o  $d_{32}$  para bolhas de hidrogênio entre 55 - 72  $\mu\text{m}$  e  $d_{32}$  para bolhas de oxigênio de 56 - 70  $\mu\text{m}$ .

Foi possível quantificar a taxa de bolhas utilizadas no processo de eletroflotação. A taxa de bolhas de hidrogênio utilizadas foi de aproximadamente  $6 \times 10^4$  até  $1 \times 10^5$  bolhas/seg enquanto que a taxa de bolhas de oxigênio ficou em torno de  $2 \times 10^4$  até  $4 \times 10^4$  bolhas/seg.

As medições do perfil de potencial Zeta para o microrganismo, mineral e a interação mineral/biorreagente e mineral/oleato revelaram as seguintes apreciações: O PIE da bactéria foi próximo a pH 2,5 enquanto que o PIE da hematita se revelou próximo a pH 5,2. A interação mineral/*R. opacus* provocou o deslocamento do PIE da hematita de pH 5,2 para pH 3,9. Por outro lado, a interação mineral/oleato de sódio apresentou também uma mudança no PIE da hematita de pH 5,2 para pH 7 o que indicou interações de natureza eletrostática e química.

Foram identificados diferentes grupos funcionais presentes nos componentes do microrganismo, no oleato de sódio e no mineral mediante a utilização da espectroscopia no infravermelho. Nesse sentido, foi identificada a presença de grupamentos Fe-O elucidando a identificação da hematita. Por outro lado, o *R. opacus* acusou a presença de polissacarídeos (O-H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), proteínas (NH) ácidos graxos (COO<sup>-</sup>), fosfolipídios (PO<sub>2</sub><sup>-</sup>), lipídeos e triglicerídeos (C=O). Finalmente, o oleato de sódio foi identificado com a presença do grupo carbonila (C=O) e CH<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos no processo de eletroflotação permitiram concluir que a utilização de *R. opacus* como biorreagente, na flotação de partículas finas de hematita foi satisfatória. O tempo de acondicionamento das partículas de hematita com *R. opacus* foi 10 min em pH 6. A maior flotabilidade da hematita com *R. opacus* foi obtida em pH 6, densidade de corrente de 22,18 mA/cm<sup>2</sup>, faixa granulométrica de -20 µm e 300 mg/L de biorreagente. A maior recuperação de partículas de hematita foi obtida próximo de 80% com bolhas de hidrogênio e em torno 70% com bolhas de oxigênio.

No caso do oleato de sódio, o tempo de acondicionamento foi 5 min em pH 7. A maior flotabilidade da hematita com oleato de sódio foi obtida em pH 7, densidade de corrente de 22,18 mA/cm<sup>2</sup>, faixa granulométrica de -20 µm e 200 mg/L de coletor. A maior recuperação de partículas de hematita foi de 99% com bolhas de hidrogênio e em torno 90% com bolhas de oxigênio.

Quanto ao tipo de coletor pode-se concluir que o oleato de sódio apresentou melhor desempenho em comparação ao *R. opacus*. Um dos aspectos é o tipo de interação que apresenta o oleato sobre a superfície de hematita (quimissorção) enquanto que a interação do *R. opacus* sobre a superfície mineral é predominantemente de natureza eletrostática. Outro aspecto está relacionado à pureza do coletor: o oleato de sódio utilizado é um coletor de alta pureza (99,9%), assim como o *R. opacus*, no entanto a composição da parede celular e envoltório deste microrganismo apresenta diversos componentes não homogêneos com características surfactantes (peptideoglicano, polissacarídeos, ácidos orgânicos, EPS, proteínas e lipídeos) que confere ao *R. opacus* uma seletividade e eficiência reduzida em comparação ao oleato de sódio. No entanto, a eficiência deste biorreagente pode ser

aprimorada mediante a separação e a obtenção de biossurfactantes de interesse. Desta forma, a utilização de um biossurfactante com alta pureza irá aumentar a seletividade e desta forma poderá ser utilizado no processamento mineral em escala industrial.

Os resultados obtidos indicaram a viabilidade técnica do processo de eletroflotação na recuperação de partículas finas e ultrafinas de hematita com *R. opacus*. Isto porque se obteve valores de flotação acima de 50% em uma primeira etapa de flotação. Também devido à unidade de eletroflotação desenvolvida permite a flexibilidade na produção de bolhas de diferentes tamanhos e fluxos de hidrogênio e oxigênio separadamente.

## 8 Referências bibliográficas

ABAKA-WOOD, G. B.; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. A study of flotation characteristics of monazite, hematite and quartz using anionic collectors. **International Journal of Mineral Processing**, v. 158, p. 55-62, 2016.

ADJEROUD, N. *et al.* Improvement of electrocoagulation-electroflotation treatment of effluent by addition of *Opuntia ficus indica* pad juice. **Separation and Purification Technology**, v. 144, p. 168-176, 2015.

ALAM, R. Fundamentals of Electro-Flotation and Electrophoresis and Applications in Oil Sand Tailings Management. Tese de Doutorado – Engenharia Civil e Ambiental, The University of Western Ontario, 2015.

ALDRICH, C.; FENG, D. The effect of mothers on bubble size distributions in flotation pulp phases and surface froths. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 10, p. 1049-1057, 2000.

ALVAREZ, H. M. *et al.* Physiological and morphological responses of the soil bacterium *Rhodococcus opacus* strain PD630 to water stress. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 50, n. 2, p. 75-86, 2004.

AMMANN, A. B.; BRANDL, H. Detection and differentiation of bacterial spores in a mineral matrix by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and chemometrical data treatment. **BMC biophysics**, v. 4, n. 1, p. 1, 2011.

ANDRADE, E. M. de. Estudo de depressores na flotação de finos de minério de manganês com oleato de sódio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

ARAUJO, A. C. de; PERES, A. E. C. Froth flotation: relevant facts and the Brazilian case. In: **CETEM/CNPq Serie Tecnologia Mineral**. CETEM/CNPq, 1995.

ARAUJO, A. C. *et al.* Ore mineralogy and its relevance for selection of concentration methods in processing of Brazilian iron ores. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 112, n. 1, p. 54-64, 2003.

ARVIDSON, B. R.; BARNEA, E. Recent Advances in Dry High-Density Permanent-Magnetic Separator Technology. In: **Paper Presented At XIVth International Mineral Processing Congress**. 1982.

ASTUMIAN, R. D.; SASAKI, M.; YASUNAGA, T.; SCHELLY, Z. A. Proton adsorption-desorption kinetics on iron oxides in aqueous suspensions, using the pressure-jump method. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 25, p. 3832-3835, 1981.

ATCHLEY, A. A.; PROSPERETTI, A. The crevice model of bubble nucleation. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 86, n. 3, p. 1065-1084, 1989.

BAGOTSKY, V. S. Industrial Electrolytic Processes. In: **Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition**, p. 321-326, 2006.

- BAIERLE, F. *et al.* Biomass from microalgae separation by electroflotation with iron and aluminum spiral electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 274-281, 2015.
- BALTAR, C. A. M. Flotação no tratamento de minérios, Editora Universitaria UFPE, Recife, 2010.
- BANYAY, M.; SARKAR, M.; GRASLUND, A. A library of IR bands of nucleic acids in solution. **Biophysical chemistry**, v. 104, n. 2, p. 477-488, 2003.
- BAZIN, C.; PROULX, M. Distribution of reagents down a flotation bank to improve the recovery of coarse particles. **International journal of mineral processing**, v. 61, n. 1, p. 1-12, 2001.
- BEVERIDGE, T. J. Structures of gram-negative cell walls and their derived membrane vesicles. **Journal of bacteriology**, v. 181, n. 16, p. 4725-4733, 1999.
- BELL, K. S. *et al.* The genus *Rhodococcus*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 85, n. 2, p. 195-210, 1998.
- BISPERINK, C. GJ; PRINS, A. Bubble growth in carbonated liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 85, n. 2, p. 237-253, 1994.
- BORISOVA, R. B. Isolation of a *Rhodococcus* Soil Bacterium that Produces a Strong Antibacterial Compound. Tennessee, 85p. Tese - Faculty of the Department of Health Sciences, East Tennessee State University, 2011.
- BOTERO, A. E. C.; TOREM, M. L.; DE MESQUITA, L. M. S. Surface chemistry fundamentals of biosorption of *Rhodococcus opacus* and its effect in calcite and magnesite flotation. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 1, p. 83-92, 2008.
- BRANDON, N. P.; KELSALL, G. H. Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 15, n. 4, p. 475-484, 1985a.
- BRANDON, N. P. *et al.* Interfacial electrical properties of electrogenerated bubbles. **Journal of applied electrochemistry**, v. 15, n. 4, p. 485-493, 1985b.
- BREEUWSMA, A.; LYKLEMA, J. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 43, n. 2, p. 437-448, 1973.
- BRENNEN, Christopher E. Heterogeneous nucleation. In: **Cavitation and bubble dynamics**. Cambridge University Press, 2014.
- BRUJAN, E. A. Numerical investigation on the dynamics of cavitation nanobubbles. **Microfluidics and nanofluidics**, v. 11, n. 5, p. 511-517, 2011.
- BURMAN, J. E. Bubble growth in supersaturated solution. London, Tese - Imperial College London, University of London, 1974.
- BUENO, B. Y. M. *et al.* Biosorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 1, p. 65-75, 2008.
- BUENO, B. Y. M. *et al.* Fundamental aspects of biosorption of lead (II) ions onto a *Rhodococcus opacus* strain for environmental applications. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 14, p. 1619-1624, 2011.
- CALGAROTO, S.; WILBERG, K. Q.; RUBIO, J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. **Minerals Engineering**, v. 60, p. 33-40, 2014.

CARVALHO, P. S. L. de *et al.* Minério de ferro. **(BNDES) Setorial, Rio de Janeiro**, n. 39, p. 197-233, 2014.

CASTRO, C.; DONATI, E. Effects of different energy sources on cell adhesion and bioleaching of a chalcopyrite concentrate by extremophilic archaeon *Acidianus copahuensis*. **Hydrometallurgy**, v. 162, p. 49-56, 2016.

CASTAÑEDA, C. A. O. Bioflotação da hematita usando a bactéria *Rhodococcus erythropolis* 133 p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Química e de Materiais, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2014.

CAYLLAHUA, J. E. B.; TOREM, M. L. Biosorptive flotation of nickel and aluminum ions from aqueous solution. **Desalination**, v. 279, n. 1, p. 195-200, 2011.

CHEN, G.; CHEN, X.; YUE, P. L. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. **Journal of environmental engineering**, v. 126, n. 9, p. 858-863, 2000.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 4, p. 778-783, 2002.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

CHO, Y. S.; LASKOWSKI, J. S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 2, p. 69-80, 2002.

CHURCH, C. C. Spontaneous homogeneous nucleation, inertial cavitation and the safety of diagnostic ultrasound. **Ultrasound in medicine & biology**, v. 28, n. 10, p. 1349-1364, 2002.

CONWAY, B. E.; MURPHY, O. J.; SRINIVASAN, S. (Ed.). **Electrochemistry in Transition: From the 20th to the 21st Century**. Springer Science & Business Media, 2013.

DAI J. *et al.* Analysis of influencing factors of flotation bubble size. **Coal Prep Technol**, v. 3, p. 7-10, 2007.

DANA, J. D.; HURLBUT JR, C. S. Manual de Mineralogia, v. 2, p. 642. **Livros Técnicos e Científicos Editora SA Rio de Janeiro**, 1976.

DAS, A. J.i; KUMAR, R. Bioremediation of petroleum contaminated soil to combat toxicity on *Withania somnifera* through seed priming with biosurfactant producing plant growth promoting rhizobacteria. **Journal of environmental management**, v. 174, p. 79-86, 2016.

DAVY, R. Part A. A contribution on the chemical composition of Precambrian iron-formations. **Developments in Precambrian Geology**, v. 6, p. 325-343, 1983.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. An Introduction to the Rockforming Minerals. Ed. **Longmans Scientific and Technical**, ed.2, p.696, 1992.

DEO, N.; NATARAJAN, K. A. Interaction of *Bacillus polymyxa* with some oxide minerals with reference to mineral beneficiation and environmental control. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 12, p. 1339-1354, 1997.

DORR, J. V. N. Physiographic, stratigraphic, and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. 1969.

- DUBEL, J. et al. Microorganisms as chemical reagents: the hematite system. **Minerals Engineering**, v. 5, n. 3, p. 547-556, 1992.
- EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 3-4, p. 1-23, 1995.
- EKMEKYAPAR, F. *et al.* Biosorption of copper (II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis hoffm.* **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 293-298, 2006.
- EISAPOUR, M. *et al.* Bioleaching of uranium in batch stirred tank reactor: Process optimization using Box–Behnken design. **Annals of Nuclear Energy**, v. 54, p. 245-250, 2013.
- ELMAHDY, A. M.; MIRNEZAMI, M.; FINCH, J. A. Zeta potential of air bubbles in presence of frothers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 89, n. 1, p. 40-43, 2008.
- EL-MIDANY, A. A.; ABDEL-KHALEK, M. A. Reducing sulfur and ash from coal using *Bacillus subtilis* and *Paenibacillus polymyxa*. **Fuel**, v. 115, p. 589-595, 2014.
- FARROKHPAY, S. The significance of froth stability in mineral flotation-A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 166, n. 1, p. 1-7, 2011.
- FERREIRA, T.; RASBAND, W. ImageJ user guide IJ 1.45 m. **Image J Softw**, 2011.
- FINCH, J. A.; SMITH, G. W. Contact angle and wetting. **Minerals Science and Engineering**, v. 11, n. 1, p. 36-63, 1979.
- FUERSTENAU, D. W. Fine particle flotation. **Fine particles processing**, v. 1, p. 669-705, 1980.
- FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. Metal-Surfactant Precipitation and Adsorption in Froth Flotation. **Journal of colloid and interface science**, v. 256, n. 1, p. 175-182, 2002.
- FUERSTENAU M. C.; SOMASUNDARAN, P. Flotation. **Principles of Mineral Processing. SME, Littleton, CO**, p. 245-306, 2003.
- FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in colloid and interface science**, v. 114, p. 9-26, 2005.
- GARIP, S.; GOZEN, A. C.; SEVERCAN, F. Use of Fourier transform infrared spectroscopy for rapid comparative analysis of *Bacillus* and *Micrococcus* isolates. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 1301-1307, 2009.
- GARVERICK, L. Chemical Cleaning. In: **Corrosion in the petrochemical industry**. ASM international, p. 168-172, 1994.
- GAUDIN, A.M. Flotation, 2nd edn. **McGraw-Hill**, New York, 1957.
- GOODFELLOW, M. The family Nocardiaceae. In: **The prokaryotes**. Springer New York, 1992. p. 1188-1213.
- GONTIJO, C. D. F.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The limits of fine and coarse particle flotation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, p. 739-747, 2007.
- GONZALES, L. G. V.; PINO, G. A. H.; TOREM, M. L. Electroflotation of cassiterite fines using a hydrophobic bacterium strain. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 4, p. 507-512, 2013.

GORAIN, B. K.; FRANZIDIS, J.-P.; MANLAPIG, E. V. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell-Part 1: Effect on bubble size distribution. **Minerals Engineering**, v. 8, n. 6, p. 615-635, 1995.

GOTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO<sub>4</sub> solutions. **Journal of molecular structure**, v. 834, p. 445-453, 2007.

GOVENDER, E.; BRYAN, Ch. G.; HARRISON, S. T. L. A novel experimental system for the study of microbial ecology and mineral leaching within a simulated agglomerate-scale heap bioleaching system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 95, p. 86-97, 2015.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; SALZBERG, H. W. Adsorption surface area and porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 114, n. 11, p. 279-279, 1967.

GLEMBOTSKII, V. A.; MAMAKOV, A. A.; SOROKINA, V. N. Size of gas bubbles formed under electroflotation conditions. **Elektronnaya Obrabotka Materialov**, v. 5, p. 66-68, 1973.

GUPTA, V. K.; ALI, I. **Environmental water: advances in treatment, remediation and recycling**. Newnes, 2012.

HANCOCK, I. C. Microbial cell surface architecture. **Microbial cell surface analysis**, p. 23-59, 1991.

HARVEY, P. A. et al. Influence of sodium dodecyl sulphate and Dowfroth frothers on froth stability. **Minerals engineering**, v. 18, n. 3, p. 311-315, 2005.

HELM, D.; NAUMANN, D. Identification of some bacterial cell components by FT-IR spectroscopy. **FEMS Microbiology Letters**, v. 126, n. 1, p. 75-79, 1995.

HERBST, J. A.; LO, Y. C.; FLINTOFF, B. Size reduction and liberation. **Principles of Mineral Processing. SME, Littleton, CO**, p. 61-118, 2003.

HOSSEINI, T. R. *et al.* Bioflotation of Sarcheshmeh copper ore using Thiobacillus ferrooxidans bacteria. **Minerals engineering**, v. 18, n. 3, p. 371-374, 2005.

HOGG, Stuart. **Essential microbiology**. John Wiley & Sons, 2013.

HUNTER, R. J. Zeta potential in colloid science - Principles and applications, Academic Press Inc. p. 59-175, 1981.

HUNTER, T. N. et al. The role of particles in stabilising foams and emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 137, n. 2, p. 57-81, 2008.

JABASINGH, S. A.; LALITH, D.; GARRE, P. Sorption of chromium (VI) from electroplating effluent onto chitin immobilized *Mucor racemosus* sorbent (CIMRS) impregnated in rotating disk contactor blades. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 79-92, 2015.

JAMESON, G. J.; ALLUM, P. A survey of bubble sizes in industrial flotation cells. **A report prepared for AMIRA limited**, 1984.

JAMES, H. L. Sedimentary facies of iron-formation. **Economic Geology**, v. 49, n. 3, p. 235-293, 1954.

JAMES, R. O.; PARKS, G. A. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. **Surface and colloid science**. p. 119-216, 1982.

JANSSEN, L. J. J.; HOOGLAND, J. G. The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer-II. **Electrochimica Acta**, v. 18, n. 8, p. 543-550, 1973.

JENSEN, L. G.; STEINHARDT, P. J. Bubble nucleation and the Coleman-Weinberg model. **Nuclear Physics B**, v. 237, n. 1, p. 176-188, 1984.

JIANG, B. *et al.* A novel integration system of magnetically immobilized cells and a pair of graphite plate-stainless iron mesh electrodes for the bioremediation of coking wastewater. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 684-690, 2016.

JIMÉNEZ, C. *et al.* Study of the production of hydrogen bubbles at low current densities for electroflotation processes. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 85, n. 10, p. 1368-1373, 2010.

JIMÉNEZ, C. *et al.* Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: A key step to explain electro-coagulation processes. **Separation and purification technology**, v. 98, p. 102-108, 2012.

JIMÉNEZ, C. *et al.* Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-12, 2016.

JO, H. J. *et al.* Heterogeneous bubble nucleation on ideally-smooth horizontal heated surface. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 71, p. 149-157, 2014.

JONES, S. F.; EVANS, G. M.; GALVIN, K. P. Bubble nucleation from gas cavities-a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 80, n. 1, p. 27-50, 1999.

KETKAR, D. R.; MALLIKARJUNAN, R.; VENKATACHALAM, S. Size determination of electrogenerated gas bubbles. **Journal of the Electrochemical Society of India**, v. 37, n. 4, p. 313-18, 1988.

KETKAR, D. R.; MALLIKARJUNAN, R.; VENKATACHALAM, S. Electroflotation of quartz fines. **International Journal of Mineral Processing**, v. 31, n. 1-2, p. 127-138, 1991.

KIM, G. *et al.* Bioflotation of malachite using different growth phases of *Rhodococcus opacus*: Effect of bacterial shape on detachment by shear flow. **International Journal of Mineral Processing**, v. 143, p. 98-104, 2015.

KING, R.P. Modelling & Simulation of Mineral Processing Systems. Butterworth-Heinemann, Oxford, p.1-4, 2001.

KLATTE, S.; KROPPESTEDT, R. M.; RAINEY, F. A. *Rhodococcus opacus* sp. nov., an unusual nutritionally versatile *Rhodococcus*-species. **Systematic and applied microbiology**, v. 17, n. 3, p. 355-360, 1994.

KOROLEVA, L. F.; LARIONOV, L. P.; GORBUNOVA, N. P. Biomaterial based on doped calcium carbonate-phosphate for Active Osteogenesis. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 3, n. 02, p. 226, 2012.

KUYUMCU, H. Z. *et al.* Biocoagulation and its application potentials for mineral bioprocessing. **Open Mineral Processing Journal**, v. 2, p. 1-11, 2009.

LANDOLT, D. *et al.* An Optical Study of Cathodic Hydrogen Evolution in High-Rate Electrolysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 117, n. 6, p. 839-845, 1970.

LASKOWSKI, J. The relationship between floatability and hydrophobicity. In: **Advances in mineral processing: A half century of progress in application of theory and practice**. 1986.

LEITE, J. C. A. Estudo de um reator para eletroflotação de águas da indústria do petróleo visando sua reutilização. Tese de Doutorado - Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press, New York and London, p.757, 1982.

LI, C.; SOMASUNDARAN, P. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions-effect of magnesium. **Journal of colloid and interface science**, v. 146, n. 1, p. 215-218, 1991.

LI, X. *et al.* Bioremediation of lead contaminated soil with *Rhodobacter sphaeroides*. **Chemosphere**, v. 156, p. 228-235, 2016.

LIEN, P. J. *et al.* Enhanced bioremediation of TCE-contaminated groundwater with coexistence of fuel oil: Effectiveness and mechanism study. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 525-536, 2016.

LIMA, O. A. de. Suspensão de partículas grossas em células mecânicas de flotação. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

LIMA, N. P. Avaliação do processo de flotação para diferentes frações granulométricas. Tese de doutorado – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

LINS, F. A. F. Concentração gravítica. In: **Tratamento de Minérios - 5ª Edição**, p.300-326, 2010.

LOPES, G. M.; LIMA, R. M. F. Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 3, p. 323-329, 2009.

LOPEZ, L. Y. *et al.* Fundamental aspects of hematite flotation using the bacterial strain *Rhodococcus ruber* as bioreagent. **Minerals Engineering**, v. 75, p. 63-69, 2015.

LUBETKIN, S. D. Bubble nucleation and growth. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, p. 159-190, 1994.

LUMANAUW, Daniel. Hydrogen bubble characterization in **alkaline water electrolysis**. National Library of Canada Bibliothèque nationale du Canada, 2001.

LUMSDON, D. O.; EVANS, L. J. Surface complexation model parameters for goethite ( $\alpha$ -FeOOH). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 164, n. 1, p. 119-125, 1994.

LLERENA, C.; HO, J. C. K.; PIRON, D. L. Effects of pH on electroflotation of sphalerite. **Chemical Engineering Communications**, v. 155, p. 217-228, 1996.

MA, M. Iron Ore Flotation. **Copyright ©. All Rights Reserved**, 2012.

MAITY, D.; AGRAWAL, D.C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.308, p.46-55, 2007.

MAMAKOV, A. A. in Modern State and Perspective of Electrolytic Flotation, v. I (edited by V.P. Schtiinsta), Kishinev, p. 3-66, 1975.

MANSOUR, L. B.; KESENTINI, I. Treatment of effluents from cardboard industry by coagulation-electroflotation. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 3, p. 1067-1070, 2008.

MARIS, H. J. Introduction to the physics of nucleation. **Comptes Rendus Physique**, v. 7, n. 9, p. 946-958, 2006.

MARSDEN, R.W. Iron-bearing rocks of the precambrian and their mining development. In: **The Development Potential of Precambrian Mineral Deposits**, p. 75–89, 1982.

MATOV, B.M.; LAZAVENKO, B.R. Size distribution of hydrogen bubbles evolved during electrolysis at a wire cathode. **Electroannaya Obrabotka Materialov**, v. 2, p. 201-206, 1965.

MAYER, J.; ZHANG, L.; HAHN, H.H. Liquid-Solid Separation by Electroflotation: An Attractive Alternative to Dissolved Air-Flotation. **Chemical Water and Wastewater Treatment**. Springer Berlin Heidelberg, p. 151-167, 1990.

MEIJER, W.G.; PRESCOTT, J. F. *Rhodococcus equi*. **Veterinary research**, v. 35, n. 4, p. 383-396, 2004.

MELO, F.; LASKOWSKI, J.S. Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation. **Minerals engineering**, v. 19, n. 6, p. 766-773, 2006.

MERMA, A. G. *et al.* On the fundamental aspects of apatite and quartz flotation using a Gram positive strain as a bioreagent. **Minerals Engineering**, v. 48, p. 61-67, 2013.

MESQUITA, L. M. S.; LINS, F. F.; TOREM, M. L. Biobeneficiamento mineral: potencialidade dos microrganismos como reagentes de flotação. **Série Tecnologia Mineral**, ISSN 0103-7382, 2002.

MESQUITA, L. M. S.; LINS, F. F.; TOREM, M. L. Interaction of a hydrophobic bacterium strain in a hematite–quartz flotation system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 71, n. 1, p. 31-44, 2003.

MESNAGE, S. *et al.* The capsule and S-layer: two independent and yet compatible macromolecular structures in *Bacillus anthracis*. **Journal of bacteriology**, v. 180, n. 1, p. 52-58, 1998.

MCBRIDE, M. B. *et al.* Environmental chemistry of soils. Oxford university press, 1994.

MERZOUK, B.; MADANI, K.; SEKKI, A. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 573-577, 2010.

MERMA, A. G. *et al.* On the fundamental aspects of apatite and quartz flotation using a Gram positive strain as a bioreagent. **Minerals Engineering**, v. 48, p. 61-67, 2013.

MELIN, A. M. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy as a new tool for characterization of mollicutes. **Journal of microbiological methods**, v. 56, n. 1, p. 73-82, 2004.

MIETTINEN, T.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. The limits of fine particle flotation. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 5, p. 420-437, 2010.

MONTE, MB de M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: **Tratamento de Minérios - 5ª Edição**, p. 339-407, 2010.

MONTES-ATENAS, G. *et al.* Effect of suspension chemistry onto voltage drop: Application to electro-flotation. **Powder Technology**, v. 204, n. 1, p. 1-10, 2010.

MØRCH, K. A. Cavitation nuclei: experiments and theory. **Journal of Hydrodynamics, Ser. B**, v. 21, n. 2, p. 176-189, 2009.

MÜLLER, B.; SIGG, L. Adsorption of lead (II) on the goethite surface: Voltammetric evaluation of surface complexation parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 148, n. 2, p. 517-532, 1992.

NASCIMENTO, D. R. Flotação aniônica de minério de ferro. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

NETO, FN de S. Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Goiás, 2012.

NEAGU, Cristina et al. The electrolysis of water: an actuation principle for MEMS with a big opportunity. **Mechatronics**, v. 10, n. 4, p. 571-581, 2000.

NICOLAU, A. Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

PATRA, P.; NATARAJAN, K. A. Microbially induced flocculation and flotation for separation of chalcopyrite from quartz and calcite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. 1, p. 143-155, 2004.

PATRA, P.; NATARAJAN, K. A. Role of mineral specific bacterial proteins in selective flocculation and flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 88, n. 1, p. 53-58, 2008.

PATRA, P.; NATARAJAN, K. A. Microbially-induced separation of chalcopyrite and galena. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 10, p. 691-698, 2008.

PEASE, J. D.; CURRY, D. C.; YOUNG, M. F. Designing flotation circuits for high fines recovery. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 6, p. 831-840, 2006.

PENG, Y. *et al.* Effect of flotation reagent adsorption by different ultra-fine coal particles on coal flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 142, p. 17-21, 2015.

PERES, A. E. C., SALUM, M. J. G. Métodos de concentração. In: Apostila de Tratamento de Minérios. Departamento de Engenharia de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, p.109-149, 2004.

PHIANMONGKHOL, A.; VARLEY, J.  $\zeta$  potential measurement for air bubbles in protein solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 260, n. 2, p. 332-338, 2003.

POTYSZ, A. *et al.* Comparison of Cu, Zn and Fe bioleaching from Cu-metallurgical slags in the presence of *Pseudomonas fluorescens* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Applied Geochemistry**, v. 68, p. 39-52, 2016.

PRAKASH, S.; DAS, B.; VENUGOPAL, R. Surface properties of Indian hematite and bauxite and their coating mechanism with colloidal magnetite. **Journal of scientific and industrial research**, v. 58, p. 436-442, 1999.

QUAST, K. Effects of solution ageing on the zeta potential characteristics of a hematite ore. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 4, p. 1219-1224, 2015.

QUAST, Keith. The use of zeta potential to investigate the interaction of oleate on hematite. **Minerals Engineering**, v. 85, p. 130-137, 2016.

RAICHUR, A. M. *et al.* Flocculation and flotation of coal by adhesion of hydrophobic *Mycobacterium phlei*. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 8, n. 1, p. 13-24, 1996.

RAJU, G. B.; KHANGAONKAR, P. R. Electro-flotation of chalcopyrite fines. **International Journal of Mineral Processing**, v. 9, n. 2, p. 133-143, 1982.

RAJU, G. B.; KHANGAONKAR, P. R. Electroflotation of chalcopyrite fines with sodium diethyldithiocarbamate as collector. **International journal of mineral processing**, v. 13, n. 3, p. 211-221, 1984.

RALSTON, J.; DUKHIN, S. S. The interaction between particles and bubbles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, n. 1, p. 3-14, 1999.

RAMOS-ESCOBEDO, G. T. *et al.* Bio-collector alternative for the recovery of organic matter in flotation processes. **Fuel**, v. 176, p. 165-172, 2016.

RAO, S. R. Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: **Fundamentals**. Springer Science & Business Media, 2013.

RAO, K. H.; SUBRAMANIAN, S. Bioflotation and bioflocculation of relevance to minerals bioprocessing. In: **Microbial processing of metal sulfides**. Springer Netherlands, 2007. p. 267-286.

RATH, S. S. *et al.* Influence of band thickness of banded hematite quartzite (BHQ) ore in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 130, p. 48-55, 2014.

REN, L. *et al.* Investigation of condition-induced bubble size and distribution in electroflotation using a high-speed camera. **International Journal**, v. 1, p. 003, 2014a.

REN, L. *et al.* Collision and attachment behavior between fine cassiterite particles and H<sub>2</sub> bubbles. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, n. 2, p. 520-527, 2014b.

REGAZZONI, A. E.; BLESÁ, M. A.; MAROTO, A. JG. Interfacial properties of zirconium dioxide and magnetite in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 91, n. 2, p. 560-570, 1983.

RIGAS, B. *et al.* Human colorectal cancers display abnormal Fourier-transform infrared spectra. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 87, n. 20, p. 8140-8144, 1990.

ROBERT, P. *et al.* FT-IR investigation of cell wall polysaccharides from cereal grains. Arabinoxylan infrared assignment. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, n. 18, p. 7014-7018, 2005.

RODRIGUES, M. L. M. *et al.* Bioleaching of fluoride-bearing secondary copper sulphides: Column experiments with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1279-1286, 2016.

RUBIO, J. *et al.* Avanços na flotação de finos de minérios sulfetados de cobre e molibdênio. **XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis-SC**, v. 2, p. 69-78, 2004.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; DA LUZ, A. B. Separação magnética e eletrostática, **Tratamento de Minérios - 5ª Edição**, p. 366-395, 2010.

SANTOS, I. J. Estudo da produção de concentrados de minério de ferro a partir de rejeitos da Barragem de Germano. 107 p. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2003.

SANTOS, E.P. Alternativas para o tratamento de ultrafinos de minério de ferro da Mina do Pico/MG por flotação em coluna. 114p. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

- SANWANI, E. *et al.* Bioflotation: Bacteria-Mineral Interaction for Eco-friendly and Sustainable Mineral Processing. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 666-672, 2016.
- SARKAR, M. S. K. A.; EVANS, G. M.; DONNE, S. W. Bubble size measurement in electroflotation. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 11, p. 1058-1065, 2010.
- SARKAR, M. S. K. A.; DONNE, S. W.; EVANS, G. M. Utilization of hydrogen in electroflotation of silica. **Advanced Powder Technology**, v. 22, n. 4, p. 482-492, 2011.
- SARKAR, M. S. K. A. Electroflotation: its application to water treatment and mineral processing. **Thesis**. The University of Newcastle's Digital Repository. 2012.
- SARVAMANGALA, H.; NATARAJAN, K. A. Microbially induced flotation of alumina, silica/calcite from haematite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 99, n. 1, p. 70-77, 2011.
- SARVAMANGALA, H.; NATARAJAN, K. A.; GIRISHA, S. T. Microbially-induced pyrite removal from galena using *Bacillus subtilis*. **International Journal of Mineral Processing**, v. 120, p. 15-21, 2013.
- SCHAECHTER, M. **Encyclopedia of microbiology**. Academic Press, 2009.
- SCHINDLER, F. *et al.* Seasonal change of microbial activity in microbially aided bioremediation. **Journal of Geochemical Exploration**, 2016.
- SCHULZE, H. J. *et al.* Investigations of the collision process between particles and gas bubbles in flotation-a theoretical analysis. **International Journal of Mineral Processing**, v. 27, n. 3, p. 263-278, 1989.
- SCHULZE, H. J. Probability of particle attachment on gas bubbles by sliding. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 40, p. 283-305, 1992.
- SCRIVEN, L. E. On the dynamics of phase growth. **Chemical engineering science**, v. 10, n. 1-2, p. 1-13, 1959.
- SEELY, B. E.; GORDON, R. American Iron, p. 1607-1900. 1998.
- SAHOO, H. *et al.* Role of silica and alumina content in the flotation of iron ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 83-91, 2016.
- SHASHIKALA, A. R.; RAICHUR, A. M. Role of interfacial phenomena in determining adsorption of *Bacillus polymyxa* onto hematite and quartz. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 24, n. 1, p. 11-20, 2002.
- SHERGOLD, H. L. Flotation in mineral processing. In: **The Scientific Basis of Flotation**. Springer Netherlands, p. 229-287, 1984.
- SHRIMALI, K. *et al.* The surface state of hematite and its wetting characteristics. **Journal of colloid and interface science**, v. 477, p. 16-24, 2016.
- SHAHBAZI, B.; REZAI, B.; KOLEINI, SM J. Bubble-particle collision and attachment probability on fine particles flotation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 6, p. 622-627, 2010.
- SHAW, D. J.; COSTELLO, B. Introduction to colloid and surface chemistry: Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991.
- SHEN, F. *et al.* Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3, p. 987-993, 2003.
- SHEN, V. K.; DEBENEDETTI, P. G. A kinetic theory of homogeneous bubble nucleation. **The Journal of chemical physics**, v. 118, n. 2, p. 768-783, 2003.

SHI, F. N.; ZHENG, X. F. The rheology of flotation frother. **International Journal of Mineral Processing**, v.69, p.115-128, 2003.

SIVAMOCHAN, R.; FORSSBERG, E. A review of the literature on intermediate and fine particle gravity concentration. **International Journal of Mineral Processing**, v. 15, p. 155, 1985.

SIDES, P. J. Phenomena and effects of electrolytic gas evolution. In: **Modern aspects of electrochemistry**. Springer US, p. 303-354, 1986.

SOMASUNDARAN, P.; HEALY, T. W.; FUERSTENAU, D. W. Surfactant adsorption at the solid-liquid interface-dependence of mechanism on chain length. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 3562-3566, 1964.

SOMASUNDARAN, P.; MOUDGIL, B. M. Preparation and Characterization of Clean Mineral Surfaces. In: **Surface Contamination**. Springer US, p. 457-475, 1979.

SPOSITO, G. On points of zero charge. **Environmental science & technology**, v. 32, n. 19, p. 2815-2819, 1998.

STRATTON, H. M. *et al.* Cell surface hydrophobicity and mycolic acid composition of Rhodococcus strains isolated from activated sludge foam. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 28, n. 5, p. 264-267, 2002.

STRENGE, P. H.; ORELL, A. WESTWATER, J. W. Microscopic study of bubble growth during nucleate boiling. **AIChE Journal**, v. 7, n. 4, p. 578-583, 1961.

STUART, B. Biological applications of infrared spectroscopy: Analytical chemistry by open learning, England. **John Wiley & Sons**, p. 114, 1997.

STUMM, W. Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. **John Wiley & Son Inc.**, 1992.

SUBRAMANIAN, S.; SANTHIYA, D.; NATARAJAN, K. A. Surface modification studies on sulphide minerals using bioreagents. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1, p. 175-188, 2003.

SUN, W. *et al.* Hydrogen bubble flotation of fine minerals containing calcium. **Mining Science and Technology (China)**, v. 21, n. 4, p. 591-597, 2011.

SUTHERLAND, K. L. Physical chemistry of flotation. XI. Kinetics of the flotation process. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 394-425, 1948.

SUTCLIFFE, I. C.; BROWN, A. K.; DOVER, L. G. The rhodococcal cell envelope: composition, organisation and biosynthesis. In: **Biology of Rhodococcus**. Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 29-71.

SWENSON, T. L. *et al.* Competitive sorption of microbial metabolites on an iron oxide mineral. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 90, p. 34-41, 2015.

TORTORELLI, J. P. *et al.* The effect of external gas/slurry contact on the flotation of fine particles. **Minerals engineering**, v. 10, n. 10, p. 1127-1138, 1997.

TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. The flotability of very fine particles-a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 3, n. 2, p. 103-131, 1976

TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 8, p. 289-327, 1981.

TUCKER, J. P. et al. An evaluation of a direct method of bubble size distribution measurement in a laboratory batch flotation cell. **Minerals Engineering**, v. 7, n. 5-6, p. 667-680, 1994.

VAN DER GEIZE, R.; DIJKHUIZEN, L. Harnessing the catabolic diversity of rhodococci for environmental and biotechnological applications. **Current opinion in microbiology**, v. 7, n. 3, p. 255-261, 2004.

VASANTHAKUMAR, B.; RAVISHANKAR, H.; SUBRAMANIAN, S. Microbially induced selective flotation of sphalerite from galena using mineral-adapted strains of *Bacillus megaterium*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 112, p. 279-286, 2013.

VENKATACHALAM, S. Electrogenerated Gas Bubbles in Flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 8, n. 1-4, p. 47-55, 1992.

VENEU, D. M.; TOREM, M. L.; PINO, G. A. H. Fundamental aspects of copper and zinc removal from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain. **Minerals Engineering**, v. 48, p. 44-50, 2013.

VIDYADHAR, A.; KUMARI, N.; BHAGAT, R. P. Adsorption mechanism of mixed collector systems on hematite flotation. **Minerals Engineering**, v. 26, p. 102-104, 2012.

VOGT, H. The rate of gas evolution of electrodes-I. An estimate of the efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 2, p. 167-173, 1984.

VOGT, H. Studies on gas-evolving electrodes: the concentration of dissolved gas in electrolyte bulk. **Electrochimica acta**, v. 30, n. 2, p. 265-270, 1985.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water research**, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.

VU, T. P. *et al.* Characteristics of an electrocoagulation-electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 196-203, 2014.

WANG, Y. *et al.* Bacterial community dynamics during bioremediation of Cr (VI)-contaminated soil. **Applied Soil Ecology**, v. 85, p. 50-55, 2015.

WARREN, L. J. Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests. **International Journal of Mineral Processing**, v. 14, n. 1, p. 33-44, 1985.

WATERS, K. E.; HADLER, K.; CILLIERS, J. J. The flotation of fine particles using charged microbubbles. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 12, p. 918-923, 2008.

WEBER, M. E.; PADDOCK, D. Interceptional and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate Reynolds numbers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 94, n. 2, p. 328-335, 1983.

WHELAN, P. F.; BROWN, D. J. Particle-bubble attachment in froth flotation. **Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy**, v. 65, p. 181, 1956

WU, Z.L. *et al.* Column bioleaching characteristic of copper and iron from Zijinshan sulfide ores by acid mine drainage. **International Journal of Mineral Processing**, v. 149, p. 18-24, 2016.

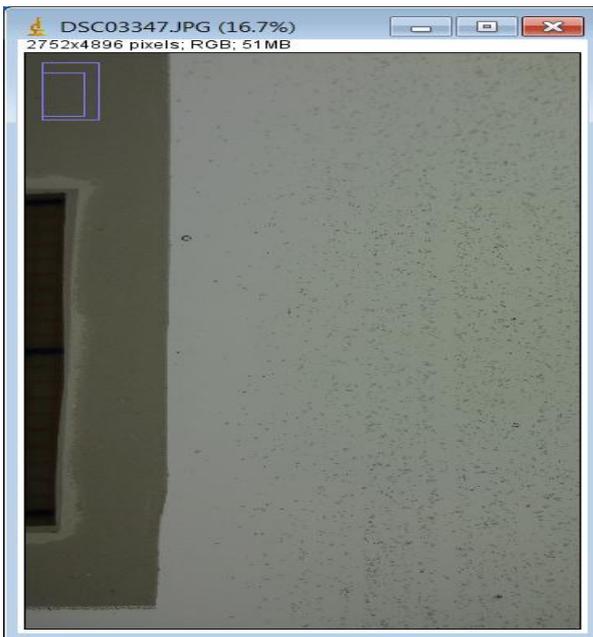
XU, W. *et al.* Foam film rheology and thickness stability of foam-based food products. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 214, n. 1, p. 13-21, 2003.

- YAO, J.; YIN, W.; GONG, E. Depressing effect of fine hydrophilic particles on magnesite reverse flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 149, p. 84-93, 2016.
- YANG, C. *et al.* Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 243, n. 1, p. 128-135, 2001.
- YANG, H. *et al.* Flocculation and flotation response of *Rhodococcus erythropolis* to pure minerals in hematite ores. **Minerals Engineering**, v. 45, p. 67-72, 2013.
- YANG, H. F. *et al.* Possibility of using strain F9 (*Serratia marcescens*) as a bio-collector for hematite flotation. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 21, n. 3, p. 210-215, 2014.
- YIANATOS, J. B. *et al.* Bubble size estimation in a bubble swarm. **Journal of colloid and interface science**, v. 126, n. 1, p. 37-44, 1988.
- YIN, Wan-Zhong *et al.* Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 3, p. 652-664, 2011.
- YORDAN, J. L.; YOON, R. H. Induction time measurement for the quartz amine flotation system. In: **115th SME annual meeting, Chem Techn.** 1986. p. 86-105.
- YOON, R. H.; LUTTRELL, G. H. The effect of bubble size on fine particle flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, n. 1-4, p. 101-122, 1989.
- YOON, R. H.; MAO, L. Application of extended DLVO theory, IV: derivation of flotation rate equation from first principles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 181, n. 2, p. 613-626, 1996.
- YOON, R. H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n. 1, p. 129-143, 2000.
- ZABEL, Th F. Flotation in water treatment. In: **Innovations in Flotation Technology**. Springer Netherlands, 1992. p. 431-454.
- ZENG, K.; ENG, M. **Improvements and Optimisation of Water Electrolysis for Hydrogen Production**. Tese de Doutorado – Engenharia Química, University of Western Australia, 2012.
- ZHAO, J.; HUGGRNS, F. E.; FENG, Z.; HUFFMA, G. P. Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 6, p. 737-746, 1994
- ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. Removal of cadmium from dilute solutions by flotation. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 3-4, p. 315-326, 1995.

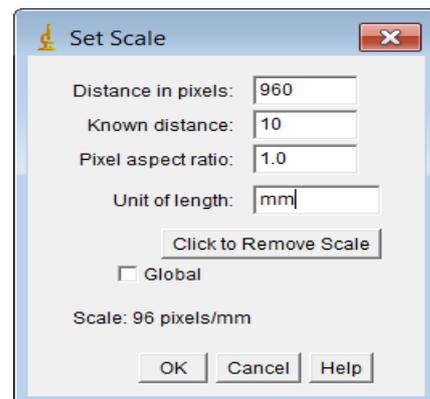
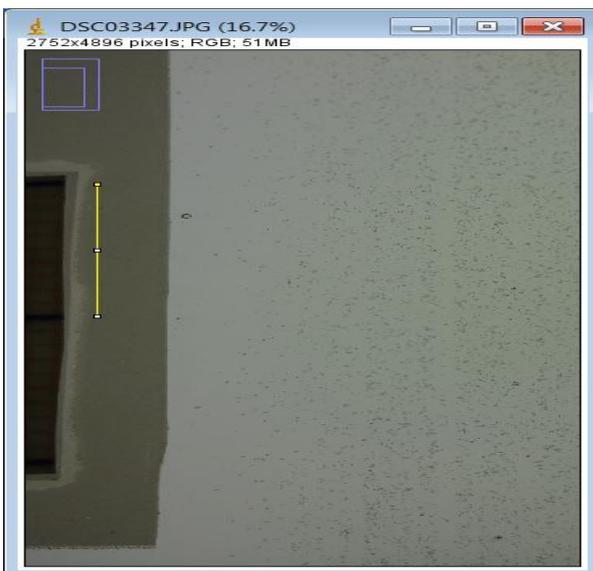
## 9 Anexos

### 9.1. Diâmetro de Bolha - processamento de Imagens

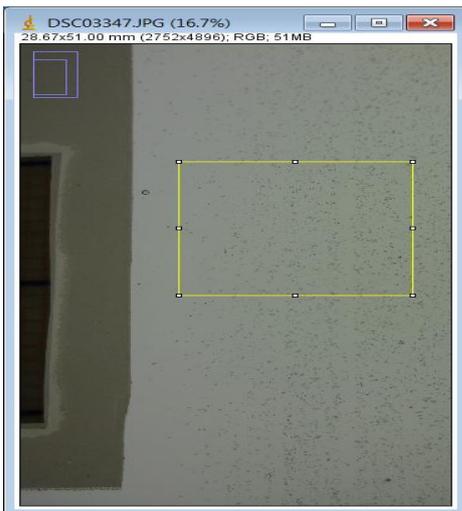
#### 1. Arquivo; imagem original



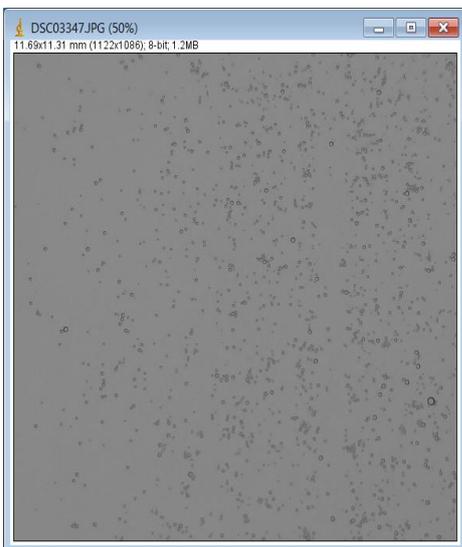
#### 2. Análise; configuração da escala



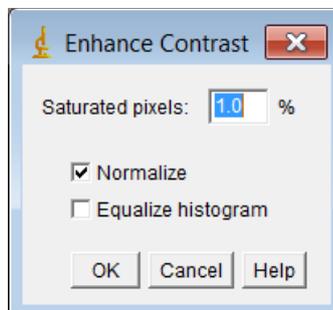
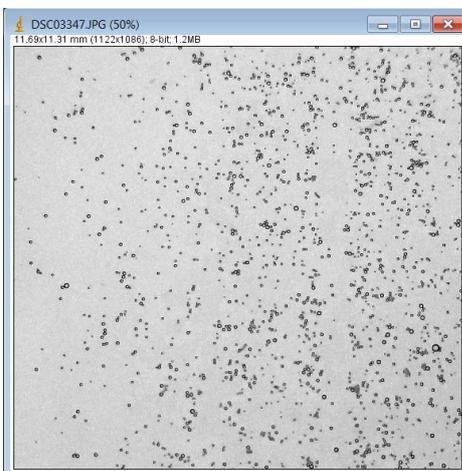
### 3. Imagem; seleção da área para quantificação



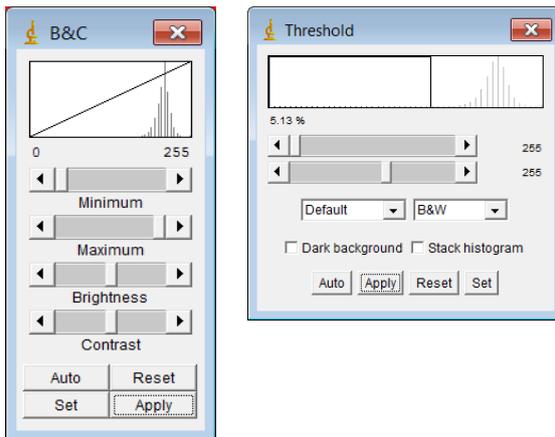
### 4. Imagem; conversão de imagem (8 Bit)



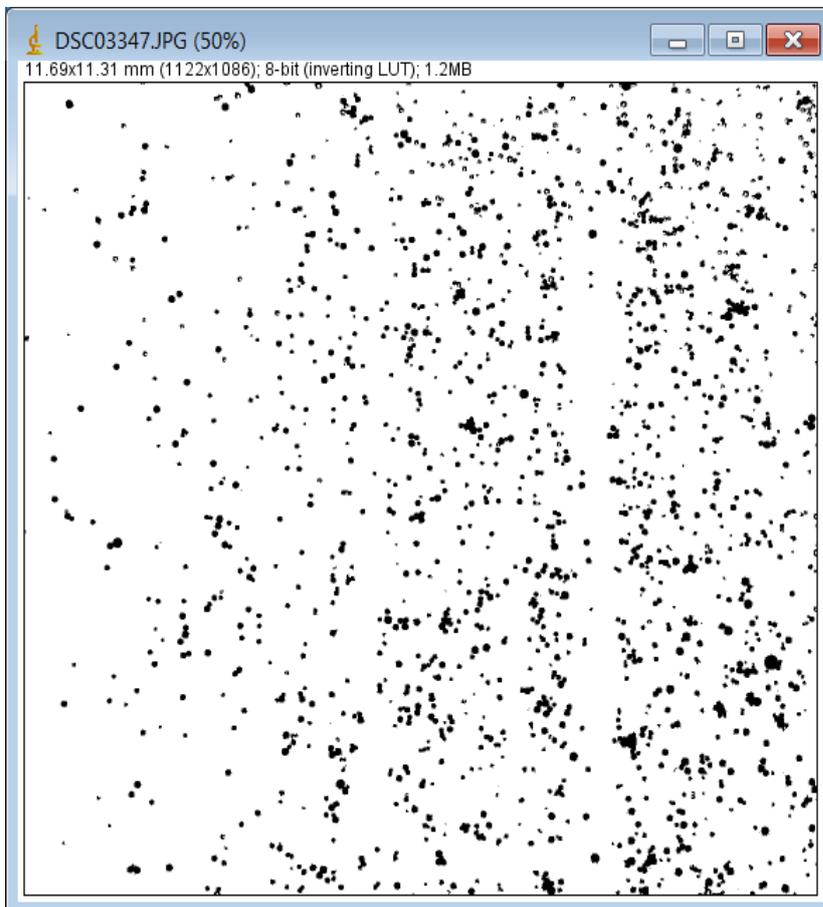
### 5. Processo; ajuste de contraste



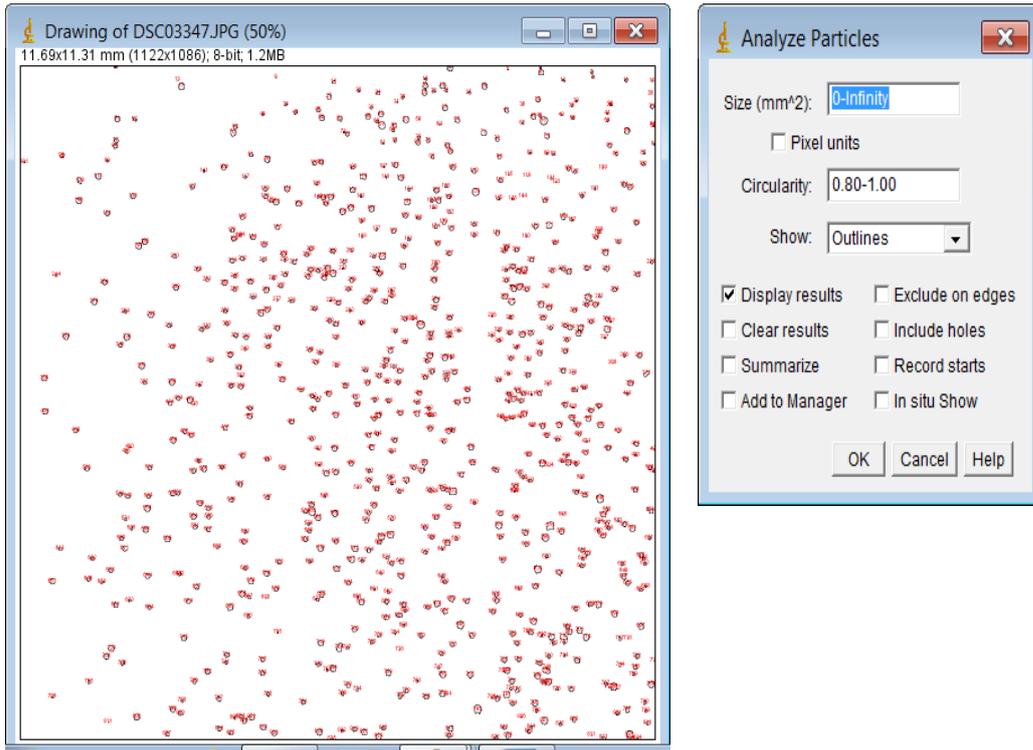
## 6. Imagem; ajuste do brilho/contraste



## 7. Processamento; segmentação da imagem



## 8. Análise; análise e medição da área das bolhas



## 9. Análise; reporte das medições realizadas

The 'Results' window displays a table with the following data:

	Area	Mean	Min	Max
809	0.006	255	255	255
810	0.002	255	255	255
811	1.085E-4	255	255	255
812	0.002	255	255	255
813	0.006	255	255	255
814	0.001	255	255	255
815	0.004	255	255	255
816	0.003	255	255	255
817	0.007	255	255	255
818	0.002	255	255	255
819	0.004	255	255	255
820	0.008	255	255	255
821	0.007	255	255	255
822	0.002	255	255	255
823	0.003	255	255	255
824	0.011	255	255	255
825	0.003	255	255	255
826	0.005	255	255	255
827	0.004	255	255	255
828	0.007	255	255	255
829	0.008	255	255	255
830	0.004	255	255	255
831	1.085E-4	255	255	255
832	0.002	255	255	255
833	0.003	255	255	255
834	9.766E-4	255	255	255
835	3.255E-4	255	255	255
836	1.085E-4	255	255	255

## 9.2. Eletroflotação de hematita com o uso de *Rhodococcus opacus*

### 9.2.1. Eletroflotação de hematita com bolhas de H<sub>2</sub> (-53+38 µm)

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	0,97	12,66	87,33
2	5	100	22,18	1,01	15,54	84,45
3	6	100	22,18	0,98	8,14	91,85
4	7	100	22,18	0,98	6,09	93,90
5	9	100	22,18	0,96	3,08	96,91
6	11	100	22,18	0,94	2,09	97,90

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	0,97	10,65	89,35
2	5	100	22,18	1,02	16,42	83,58
3	6	100	22,18	0,95	8,43	91,57
4	7	100	22,18	0,97	6,39	93,61
5	9	100	22,18	0,97	2,89	97,11
6	11	100	22,18	0,96	2,49	97,51

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	1,04	19,03	80,97
2	5	200	22,18	0,88	24,39	75,61
3	6	200	22,18	1,04	15,74	84,26
4	7	200	22,18	0,95	7,30	92,70
5	9	200	22,18	1,00	4,82	95,18
6	11	200	22,18	1,04	4,75	95,25

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	1,08	20,33	79,67
2	5	200	22,18	0,93	24,85	75,15
3	6	200	22,18	1,06	16,59	83,41
4	7	200	22,18	1,02	7,99	92,01
5	9	200	22,18	0,98	5,15	94,85
6	11	200	22,18	0,97	6,12	93,88

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	0,99	23,93	76,07
2	5	300	22,18	1,08	23,72	76,28
3	6	300	22,18	0,99	11,42	88,58
4	7	300	22,18	0,98	6,56	93,44
5	9	300	22,18	0,96	3,70	96,30
6	11	300	22,18	0,93	1,21	98,79

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	0,94	25,49	74,51
2	5	300	22,18	1,06	23,59	76,41
3	6	300	22,18	0,97	10,49	89,51
4	7	300	22,18	1,01	6,06	93,94
5	9	300	22,18	0,99	4,98	95,02
6	11	300	22,18	0,92	1,10	98,90

### 9.2.2. Eletroflotação de hematita com bolhas de O<sub>2</sub> (-53+38 µm)

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,00	10,09	89,91
2	5	100	22,18	0,96	12,47	87,53
3	6	100	22,18	1,01	6,83	93,17
4	7	100	22,18	0,99	3,26	96,74
5	9	100	22,18	1,01	2,89	97,11
6	11	100	22,18	1,00	1,01	98,99

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,00	10,33	89,67
2	5	100	22,18	0,97	13,28	86,72
3	6	100	22,18	1,03	7,46	92,54
4	7	100	22,18	1,01	3,57	96,43
5	9	100	22,18	0,98	3,36	96,64
6	11	100	22,18	1,00	1,50	98,50

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	0,99	15,98	84,02
2	5	200	22,18	1,01	19,50	80,50
3	6	200	22,18	1,00	9,01	90,99
4	7	200	22,18	0,98	4,08	95,92
5	9	200	22,18	0,98	3,06	96,94
6	11	200	22,18	1,00	2,21	97,79

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	1,00	16,63	83,37
2	5	200	22,18	1,01	19,77	80,23
3	6	200	22,18	1,01	9,72	90,28
4	7	200	22,18	0,99	4,85	95,15
5	9	200	22,18	0,99	3,84	96,16
6	11	200	22,18	1,01	2,51	97,49

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	0,97	16,34	83,66
2	5	300	22,18	1,02	17,50	82,50
3	6	300	22,18	0,98	8,25	91,75
4	7	300	22,18	0,99	4,96	95,04
5	9	300	22,18	0,97	3,08	96,92
6	11	300	22,18	1,02	2,06	97,94

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	0,97	16,48	83,52
2	5	300	22,18	1,02	17,62	82,38
3	6	300	22,18	0,99	8,98	91,02
4	7	300	22,18	0,99	5,04	94,96
5	9	300	22,18	0,97	3,09	96,91
6	11	300	22,18	1,02	2,58	97,42

### 9.2.3. Eletroflotação de hematita com bolhas de H<sub>2</sub> (-38+20 µm)

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,00	20,29	79,71
2	5	100	22,18	1,00	30,14	69,86
3	6	100	22,18	0,97	33,63	66,37
4	7	100	22,18	1,00	28,27	71,73
5	9	100	22,18	0,96	18,23	81,77
6	11	100	22,18	0,95	4,25	95,75

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	0,97	19,78	80,22
2	5	100	22,18	1,08	27,54	72,46
3	6	100	22,18	0,98	35,04	64,96
4	7	100	22,18	0,97	27,55	72,45
5	9	100	22,18	0,96	19,01	80,99
6	11	100	22,18	1,03	5,73	94,27

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	0,94	26,83	73,17
2	5	200	22,18	1,00	45,10	54,90
3	6	200	22,18	0,92	62,78	37,22
4	7	200	22,18	1,05	40,17	59,83
5	9	200	22,18	0,92	20,65	79,35
6	11	200	22,18	0,95	5,00	95,00

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	0,94	25,54	74,46
2	5	200	22,18	0,99	46,36	53,64
3	6	200	22,18	0,83	67,82	32,18
4	7	200	22,18	1,01	37,06	62,94
5	9	200	22,18	0,91	22,26	77,74
6	11	200	22,18	0,98	5,21	94,79

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	1,00	22,04	77,96
2	5	300	22,18	0,98	38,04	61,96
3	6	300	22,18	0,94	53,23	46,77
4	7	300	22,18	0,98	40,75	59,25
5	9	300	22,18	0,94	20,25	79,75
6	11	300	22,18	0,99	5,63	94,37

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	0,99	23,41	76,59
2	5	300	22,18	0,98	38,12	61,88
3	6	300	22,18	0,96	48,92	51,08
4	7	300	22,18	0,98	38,96	61,04
5	9	300	22,18	0,95	19,12	80,88
6	11	300	22,18	0,99	8,64	91,36

#### 9.2.4. Eletroflotação de hematita com bolhas de O<sub>2</sub> (-38+20 µm)

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,00	16,22	83,78
2	5	100	22,18	0,99	20,44	79,56
3	6	100	22,18	0,96	22,98	77,02
4	7	100	22,18	0,96	22,87	77,13
5	9	100	22,18	1,06	15,48	84,52
6	11	100	22,18	1,00	2,02	97,98

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,00	17,06	82,94
2	5	100	22,18	1,05	20,56	79,44
3	6	100	22,18	1,00	23,59	76,41
4	7	100	22,18	1,03	21,69	78,31
5	9	100	22,18	0,91	16,43	83,57
6	11	100	22,18	0,91	2,39	97,61

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	0,94	24,00	76,00
2	5	200	22,18	1,00	38,24	61,76
3	6	200	22,18	0,95	54,64	45,36
4	7	200	22,18	1,03	40,78	59,22
5	9	200	22,18	0,90	20,56	79,44
6	11	200	22,18	0,98	5,43	94,57

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	0,94	25,54	74,46
2	5	200	22,18	0,99	46,36	53,64
3	6	200	22,18	0,93	60,50	39,50
4	7	200	22,18	1,01	40,37	59,63
5	9	200	22,18	0,96	20,88	79,12
6	11	200	22,18	0,83	5,03	94,97

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	1,00	20,04	79,96
2	5	300	22,18	0,98	24,19	75,81
3	6	300	22,18	0,99	25,64	74,36
4	7	300	22,18	1,00	24,29	75,71
5	9	300	22,18	0,97	20,65	79,35
6	11	300	22,18	0,94	1,33	98,67

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	1,00	21,27	78,73
2	5	300	22,18	0,97	23,02	76,98
3	6	300	22,18	1,01	27,28	72,72
4	7	300	22,18	0,99	25,24	74,76
5	9	300	22,18	0,95	19,80	80,20
6	11	300	22,18	0,96	2,33	97,67

### 9.2.5. Eletroflotação de hematita com bolhas de H<sub>2</sub> (-20 µm)

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,01	24,46	75,54
2	5	100	22,18	1,01	32,69	67,31
3	6	100	22,18	1,00	35,59	64,41
4	7	100	22,18	1,02	31,35	68,65
5	9	100	22,18	0,97	19,19	80,81
6	11	100	22,18	1,00	15,13	84,87

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,00	25,20	74,80
2	5	100	22,18	1,03	34,19	65,81
3	6	100	22,18	1,00	37,06	62,94
4	7	100	22,18	1,00	34,01	65,99
5	9	100	22,18	1,02	21,58	78,42
6	11	100	22,18	0,98	11,23	88,77

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	1,00	33,99	66,01
2	5	200	22,18	1,02	45,74	54,26
3	6	200	22,18	1,04	63,16	36,84
4	7	200	22,18	0,99	49,46	50,54
5	9	200	22,18	1,03	34,11	65,89
6	11	200	22,18	0,95	31,81	68,19

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	1,00	35,30	64,70
2	5	200	22,18	1,00	46,18	53,82
3	6	200	22,18	1,03	64,00	36,00
4	7	200	22,18	1,00	50,01	49,99
5	9	200	22,18	1,05	35,16	64,84
6	11	200	22,18	1,00	34,34	65,66

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	0,98	53,18	46,82
2	5	300	22,18	1,00	64,89	35,11
3	6	300	22,18	0,99	79,25	20,75
4	7	300	22,18	1,02	68,22	31,78
5	9	300	22,18	1,00	51,29	48,71
6	11	300	22,18	0,97	35,23	64,77

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	1,02	55,91	44,09
2	5	300	22,18	1,00	65,03	34,97
3	6	300	22,18	1,00	78,92	21,08
4	7	300	22,18	1,05	64,58	35,42
5	9	300	22,18	1,01	52,38	47,62
6	11	300	22,18	0,97	36,41	63,59

### 9.2.6. Eletroflotação de hematita com bolhas de O<sub>2</sub> (-20 µm)

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	0,98	18,64	81,36
2	5	100	22,18	0,99	23,47	76,53
3	6	100	22,18	1,07	27,47	72,53
4	7	100	22,18	1,01	24,20	75,80
5	9	100	22,18	0,99	17,63	82,37
6	11	100	22,18	0,99	13,85	86,15

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	100	22,18	1,02	19,56	80,44
2	5	100	22,18	0,99	26,14	73,86
3	6	100	22,18	1,06	29,49	70,51
4	7	100	22,18	1,01	27,61	72,39
5	9	100	22,18	1,01	16,82	83,18
6	11	100	22,18	0,99	13,10	86,90

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	1,01	26,08	73,92
2	5	200	22,18	1,00	42,18	57,82
3	6	200	22,18	1,03	55,45	44,55
4	7	200	22,18	0,96	43,91	56,09
5	9	200	22,18	0,99	23,27	76,73
6	11	200	22,18	0,95	18,22	81,78

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	200	22,18	1,01	27,37	72,63
2	5	200	22,18	1,05	42,35	57,65
3	6	200	22,18	1,04	55,98	44,02
4	7	200	22,18	1,01	42,72	57,28
5	9	200	22,18	1,03	24,42	75,58
6	11	200	22,18	0,93	18,03	81,97

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	1,05	57,40	42,60
2	5	300	22,18	1,00	62,28	37,72
3	6	300	22,18	1,06	65,28	34,72
4	7	300	22,18	1,06	62,61	37,39
5	9	300	22,18	1,02	45,42	54,58
6	11	300	22,18	1,00	25,83	74,17

Nro	pH	Con. (mg/L)	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Total (g)	Flotado (%)	N Flotado (%)
1	3	300	22,18	0,99	52,75	47,25
2	5	300	22,18	1,00	64,18	35,82
3	6	300	22,18	0,96	68,37	31,63
4	7	300	22,18	1,02	60,70	39,30
5	9	300	22,18	0,93	43,38	56,62
6	11	300	22,18	0,98	26,59	73,41