

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Flotação de Minerais

Estima-se que aproximadamente 2 bilhões de toneladas de rochas são tratadas por flotação anualmente (Pearse, 2005). A Flotação pode ser aplicada para minérios de baixo teor e é um processo amplamente empregado para minerais metálicos, não sulfetados, minerais industriais e carvão (Kelly e Spotiswood, 1982). Nos últimos anos tem sido empregado no tratamento de efluentes assim como na reciclagem de matérias de papel e plástico. (Torem e Casqueira, 2003). A flotação apresenta vantagens sobre os outros processos de separação devido a sua flexibilidade e eficácia além de que requer pouco espaço físico.

A flotação é realizada em uma célula mediante a dispersão de ar numa suspensão mineral chamada polpa. A separação na flotação está baseada nas diferenças das propriedades superficiais das partículas presentes na polpa. A afinidade que as partículas têm pela água (hidrofilicidade) faz com que haja uma seletividade entre partículas hidrofóbicas e hidrofílicas. As bolhas de ar formam uma espuma que capturam as partículas hidrofóbicas e estas são conduzidas através do leito. Posteriormente a espuma mineralizada é retirada mecanicamente e as partículas hidrofílicas permanecem na suspensão aquosa.

A concentração por flotação pode ser considerada em termos de dois grupos de variáveis:

- Pelas condições químicas: Considera a interação dos reagentes químicos com as partículas minerais. O objetivo dos reagentes é modificar as superfícies das partículas tornando-as hidrofóbicas ou hidrofílicas com o objetivo de separar seletivamente o mineral. Nesta condição, diferentes tipos de agentes podem ser empregados para se adsorver seletivamente e modificar a superfície da partícula.

- Pelas condições físico-químicas: São determinadas as características dos equipamentos da flotação. Diferentes tipos de equipamentos de flotação têm sido desenhados para fornecer a função primária de permitir o contato das partículas hidrofóbicas com as bolhas de ar. A colisão e adesão com as bolhas permitem que as partículas hidrofóbicas alcancem a superfície formando uma espuma que irá ser removida posteriormente (Kelly e Spotiswood, 1982).

3.1.1

Flotação dos minerais de interesse

- Barita A Barita é um dos minerais mais comuns do grupo anidrido de sulfatos. É reconhecido por sua elevada densidade específica, característica de seus cristais e propriedades de segmentação. Os cristais de barita são usualmente em forma de diamante formando cristais prismáticos retangulares alongados paralelos.

Em geral mais de 80 % da barita produzida é empregada como lama para prevenir saídas de gás de perfuração dos poços de petróleo e gás. O hidróxido de bário também é usado em pigmentos, fabricação de papéis e refino de açúcar (Dana, 1993).

Atualmente, a barita é lavrada em 66 países, sendo a China a maior produtora e detentora de reservas, seguida pelos Estados Unidos e Índia. Brasil situa-se modestamente com 0,4% das reservas e apenas 1% da produção mundial. O panorama nacional em termos de reservas de barita é sumarizado no Tabela 2. (Macedo Veras, 2001)

Tabela 2. Reservas de Barita aprovadas no ano 2000.
(Fonte DNPM/DIRIN -Macedo Veras, 2001) (Unidade 10³ Toneladas)

UF	Minério	Contido	Teor (% BaSO ₄)	Indicada	Inferida
BA	2.462.534	1.670.313	66,35	1.674.419	1.058.649
GO	3.590	2.513	70,00	1.220	-
MG	48.522.365	8.303.593	17,11	37.570.949	456.263.281
PR	173.530	139.124	80,17	131.851	-
Total Brasil	51.162.019	10.115.543	19,75	39.378.439	457.321.930

No Brasil, o grande produtor de barita é a companhia Química Geral do Nordeste, com minas no interior da Bahia. Ela está colocando em operação uma usina de beneficiamento gravítico e de flotação reversa (Pinto Chaves, 2002).

- Magnesita: É naturalmente a fonte principal de magnésio, exibe um estrutura hexagonal e apresenta estrutura cristalina idêntica à calcita.

A magnesita é uma matéria prima nobre, largamente utilizada na obtenção de magnésio metálico e de alguns compostos de magnésio, comumente utilizados na indústria farmacêutica, química e de refratários.

O Brasil é detentor de algumas das melhores jazidas de magnesita natural do mundo em termos de qualidade, estando toda a potencialidade disponível restrita à região Nordeste do País, mais especificamente concentrada nos estados de Bahia e Ceará.

A Tabela 3 apresenta as reservas de magnesita oficialmente aprovadas no ano 2000 de acordo com DNPM/DIRIN. (Benherens, 2001)

Tabela 3. Reservas de Magnesita aprovadas no ano 2000
(Fonte DNPM/DIRIN - Benherens, 2001) (Unidade 10^3 Toneladas)

UF	Minério	Contido	Teor (% MgO)	Inferida Minérios	Indicada Minérios	Total Minerio
BA	352.792	154.508	44 – 46	275.953	46.197	674.942
CA	58.503	25.492	44 – 46	58.502	858	117.863
Total	411.295	180.000	44 – 46	334.445	47.055	792.805

A Bahia possui aproximadamente 85% dessas reservas, estando por Serra de Éguas, destacando-se as minas de Pedra Preta, Jatobá e Pomba, dentre outras. No Ceara as jazidas mais importantes estão concentradas na região centro sul abrangendo os municípios de Jucás, Iguate e Orós.

No que diz respeito à produção mundial de magnesita. O Brasil ocupa a 5ª posição em termos de oferta. O principal produtor do país é a Magnesita S.A., que responde por 90% da produção. (Behrens, 2001)

O minério é lavrado com a utilização de escavadeiras hidráulicas, perfuratrizes, compressores e passa em seguida por um processo de britagem e de seleção. Dali, a

parte mais nobre é enviada à usina de flotação onde se obtém concentrados, com alto teor de óxido de magnesita (Misk, 2006).

A separação gravimétrica e a flotação são os dos métodos mais usados para o beneficiamento da magnesita. A primeira é usada para a obtenção de partículas de magnesita com tamanhos maiores de 1 mm. A flotação é empregada para a produção de finos de magnesita e particularmente para obter magnesita de alta pureza (Chen e Tão, 2004)

- Calcita (CaCO_3) é um dos minerais mais comuns e disseminados. Ocorre como massas rochosas sedimentares enormes e amplamente espalhadas, nas quais é o único mineral preponderante, sendo o único presente em certos calcários.

As rochas calcárias formam-se por processos orgânicos e inorgânicos. No primeiro caso resulta da deposição em fundo marinho, de grandes camadas de material calcário, sob a forma de carapaças e esqueletos de animais marinhos. Uma proporção menor dessas rochas é formada inorganicamente pela precipitação direta de carbonato de cálcio em soluções aquosas

O uso mais importante da calcita é para a manufatura de cimento e cal. O cimento tipo Portland é um insumo básico para a indústria de construção civil o qual está composto de 75% de carbonato de cálcio, o restante composto de sílica e alumina (Dana, 1993).

A pesquisa de processos de beneficiamento no Brasil é importante e necessária podendo viabilizar novas jazidas. A flotação do calcário pode ser realizada, mas apresenta problemas muito particulares de controle do pH, devido à reatividade da calcita (CaCO_3) (Pinto Chaves, 2002).

3.1.2 Reagentes empregados na Flotação

O processamento mineral emprega diferentes tipos de reagentes.

Dentre os reagentes de tipo inorgânico, os mais empregados são ácido sulfúrico e cal, usados para ajuste de pH, coagulação, precipitação de metais pesados. Os cianetos e a soda cáustica são empregados na lixiviação de ouro (Pearse, 2005).

Para a operação de flotação, além dos reagentes de tipo inorgânico, são empregados outros tipos de compostos que modificam a superfície mineral na forma de coletores, ativadores, depressores entre outros.

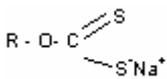
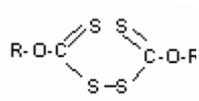
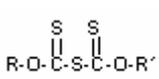
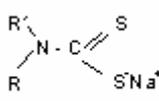
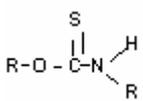
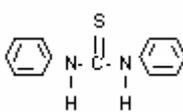
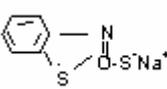
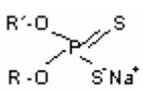
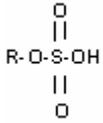
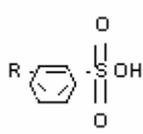
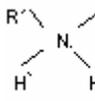
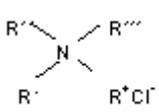
A maioria dos coletores são moléculas orgânicas do tipo ácido fracos, bases ou seus sais. Estes compostos são heteropolares com duas extremidades funcionais, uma delas é iônica e outra extremidade tem um grupo orgânico. A extremidade iônica do coletor interage com os íons presentes na superfície mineral é adsorvida por estes mediante reação química (químio-sorção), ou por atração eletrostática (adsorção física). A extremidade orgânica torna a superfície do mineral como hidrofóbica, assim esta pode ser arrastada pelas bolhas de gás e posteriormente separada na célula de flotação. (Kelly e Spottiswood, 1982).

Os coletores empregados no processo de flotação podem-se classificar como do tipo aniônico ou do tipo catiônico. Pearse (2005) recopilou alguns dos coletores comumente empregados na flotação mineral. A Tabela 4 apresenta a classificação e algumas das suas aplicações.

Para melhorar a separação seletiva da flotação podem-se adicionar substâncias auxiliares que tornem hidrofílica alguma das partículas minerais presentes na polpa. Estes compostos são chamadas de depressores.

Além dos coletores e modificadores, outras substâncias podem ser adicionadas para ativar seletivamente a superfície mineral. Estes compostos são ativadores. Também podem ser adicionados outros reagentes, como espumantes, sequestradores, soluções tampão entre outros que melhoram a separação mineral na operação de flotação.

Tabela 4: Principais coletores empregados na flotação e suas principais aplicações (Kelly e Spottiswood, 1982, Pearse 2005).

Coletor aniônico tipo Sulfidrílico	Alguns exemplos de coletores	Formula	Principais Aplicações
	Alquil Mercaptano	$R - SH$	Coletores não seletivos para Cu
	Xantatos		Flotação de Cu
	Dixantogenos		Flotação de Pb e Cu
	Formiato de Xantogeno		Flotação de Cu – Mo e na Flotação de Cu, Pb, Zn e Ni
	Dialquilditiocarbamatos		Coletores seletivos para Cu
	Dialquiltiocarbamatos		Flotação de Minérios do tipo Sulfetos: galena, esfarelita
	Tiocarbanilida		
	Mercaptobenzotiazol		Coletores de Au, Ag
	Dialkiltiofosfatos		Coletores de Au, Ag e Cu
Coletores aniônico tipo Oxidrílicos	Ácidos Graxos		Flotação de minerais não sulfetos
	Alquil Sulfatos		Flotação de Fosfatos e Flourita Remoção de oxido de ferro
	Alquil Aril sulfonatos		Flotação de apatita, calcita e barita
Coletores catiônicos baseados em aminas	Aminas Primarias		Coletores de sylvita e halita na Flotação de Potássio
	Aminas Quaternárias		Flotação de silicato Flotação reversa de hematita magnetita e taconita

Além dos reagentes tradicionais acima mencionados, a indústria química tem pesquisado fortemente o desenvolvimento de novos produtos a fim de melhorar a capacidade modificadora dos reagentes empregados na flotação. Fuerstenau (1999) no Diagrama 2 fez uma recopilção dos desenvolvimentos no uso de reagentes na flotação desde o início do século passado. O Diagrama 2 representa os avanços nos fundamentos da química da flotação e apresenta como a produção de biorreagentes abrange os desenvolvimentos dos últimos anos.

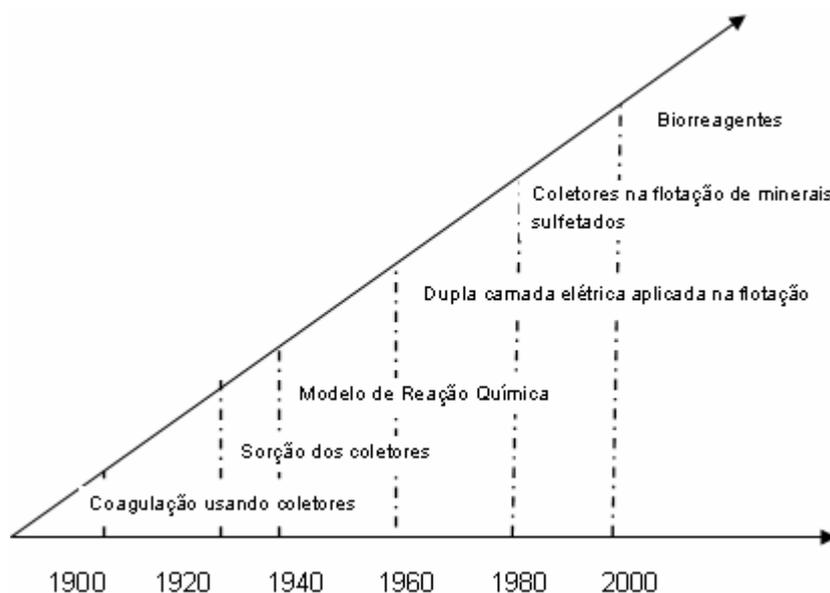


Diagrama 2 Recopilção dos avanços na química da flotação (Fuerstenau, 1999).

De acordo com Fuerstenau (1999), são chamados de biorreagentes os coletores, modificadores ou depressores orgânicos de origem biológica. Estes compostos têm como vantagens a não agressividade ao meio ambiente e a produção a baixo custo. Biorreagentes obtidos a partir de plantas assim como de fungos e bactérias tem sido estudados como potenciais para serem usados na separação mineral (Subramanian et al., 2003; Smith e Mietinemm, 2006; Natarajan, 2006, Pearse 2005)

Os polissacarídeos são polímeros de elevado peso molecular e como base estrutural possuem unidades de monômeros de açúcares. Estes compostos são de origem vegetal e alguns deles têm sido usados na indústria mineral como depressores na flotação de minerais. A Tabela 5 apresenta alguns dos principais polissacarídeos usados na flotação de minerais (Liu et al., 2000).

Tabela 5: Aplicação dos polissacarídeos na Flotação mineral (Liu et al., 2000).

Mineral depreciado	Mineral Flotado	Descrição
Hematita	Quartzo	Amido atua como depressor em condições neutras
Fosfato	Quartzo	Amido atua como depressor de fosfato
Apatita	Quartzo	Amido atua como depressor de apatita
Calcita		Calcita adsorve Amido
Calcita	Fluorita	Amido atua como depressor de calcita
Calcopirita	Galena	Amido atua como depressor em condições neutras
Galena	Calcopirita	Dextrina com SO ₂ atua como depressor de galena Goma guar com SO ₂ a pH 4 atua como depressor CMC com pirofosfato atua como depressor de galena
Galena	Esfarelita	CMC e dextrina atuam como depressoress em condições alcalinas
Pendalita	Calcocita	Dextrina é empregada na separação de Cu – Ni
Molibdenita	Sulfeto de Cu	Amido e dextrina atuam como depressoress de molibdenita Mistura de polissacarídeos atuam como depressor de Fe
Sulfeto de Fe	Sulfeto de Cu	Dextrina atua como depressor de pirita a pH 4
Pirita	Pb, Zn	
Carvão	Esfarelita	Amido como depressor de carvão.
	Pirita	

Outros estudos realizados por Pavlovic e Brandão (2003) avaliaram o efeito da adsorção dos polissacarídeos amido, amilose, amilopectina e glicose na flotação de hematita e quartzo. Foi observado que todos os carboidratos testados são efetivos para manter a hematita como hidrofílica (Pavlovic e Brandão, 2003).

3.2

Características das bactérias no Bioprocessamento de minerais.

Mecanismos diretos e indiretos são utilizados pelas bactérias para modificar a superfície do mineral. Os mecanismos diretos implicam a adesão das células à superfície. Os indiretos se dão via o emprego de compostos produzidos a partir dos microrganismos que interagem com a superfície mineral modificando suas propriedades físico-químicas (Mesquita et al., 2002).

O emprego de microrganismos, ou compostos a partir deles derivados, usados como reagentes na bioflotação dependem da capacidade de produzir substâncias com características similares aos reagentes convencionais. Bactérias, por exemplo, têm sido estudadas como biorreagentes na flotação de minerais (Namita e Natarajam. 1997; Dubel et al., 1992; Mesquita, 2000; Sheng et al., 2001; Patra e Natarajam 2003; Hosseini et al., 2004, Natarajan e Das, 2003).

Os microorganismos são organismos vivos divididos como seres eucariontes ou procariontes. Os procariontes se diferenciam dos eucariontes por não possuírem membrana nuclear definida. As bactérias são microorganismos procariontes e possuem parede celular. A parede celular é composta de polissacarídeos, proteínas, lipídeos e do peptidoglicano. Este composto é um polissacarídeo do tipo peptídico que confere proteção à parede.

As bactérias podem ter forma esférica (cocos), de bastões (bacilos) ou de hélice (espirilos). O diâmetro médio de uma bactéria varia entre 0,01 e 2 μm . Além da parede celular, a bactéria pode possuir flagelos que permitem mobilidade celular assim como numerosas projeções denominadas como pilis ou fimbrias (Madigan et al., 1997).

A classificação das células procariontes pode ser considerada em três grandes aspectos:

De acordo com os requerimentos nutricionais, podem ser heterotróficas (se utilizam de moléculas orgânicas complexas) ou autotróficas (usam CO_2 para obter as moléculas orgânicas).

Podem ser classificadas como bactérias Gram positivas ou Gram negativas, dependendo do conteúdo do composto peptidoglicano na parede celular.

Respeito à sua reação ao oxigênio, as bactérias podem ser agrupadas como aeróbicos (podem crescer apenas na presença de oxigênio) anaeróbicos (crescem apenas na ausência de oxigênio); e anaeróbicos facultativos (podem crescer tanto na presença como na ausência de oxigênio).

O Diagrama 3 apresenta a classificação das células de acordo com as considerações citadas. (Pelczar, 1993)

Quando uma célula cresce num meio nutricional definido podem ser estabelecidas diferentes etapas de crescimento. No início, o microrganismo se encontra num período de adaptação ao meio de cultura, neste período conhecido como fase "lag" algumas das células podem morrer as outras iniciam a etapa de divisão celular. Após adaptação, as células, dependendo da sua espécie e nas condições do meio de cultura, se reproduzem exponencialmente até alcançar o máximo de crescimento possível, é a chamada fase exponencial. Após esta fase,

algumas das células morrem por causa do esgotamento de nutrientes e outras se alimentam delas estabelecendo-se um equilíbrio no crescimento, esta etapa é denominada como estacionária. No estágio final, são esgotados todos os nutrientes, as células finalmente morrem de inanição e o número de células diminui rapidamente. O Diagrama 4 representa cada uma das etapas de crescimento. (Madigan et al, 1997).

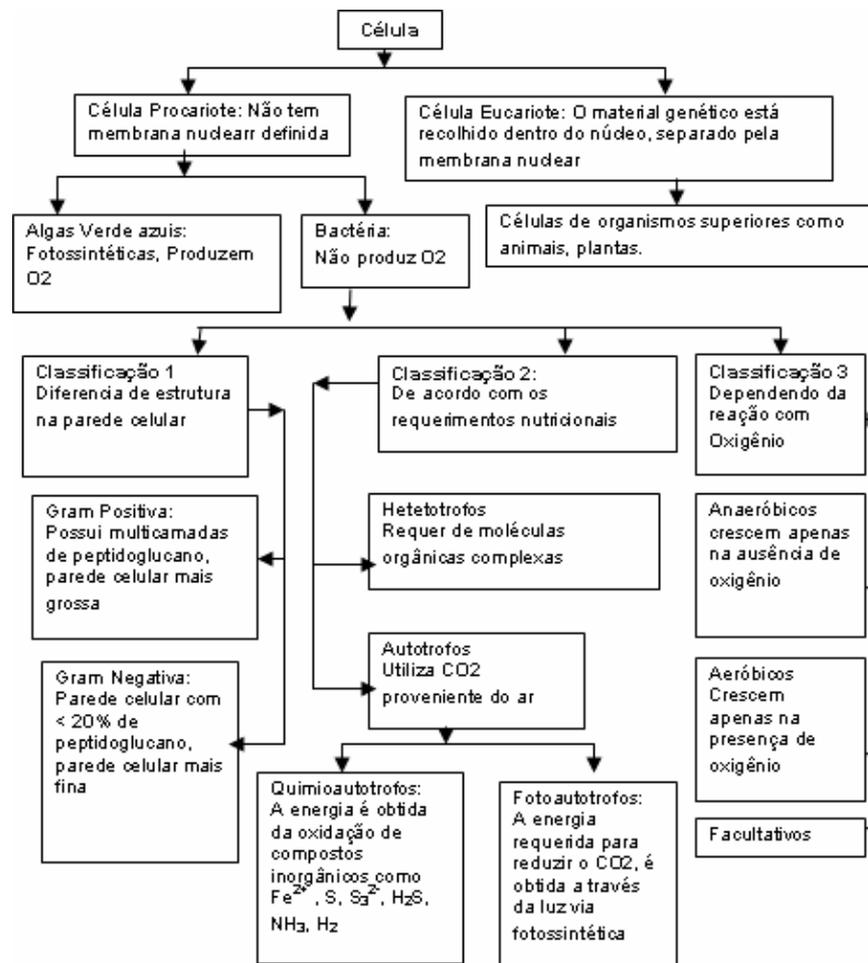


Diagrama 3: Classificação das células bacterianas (Pelczar, 1993)

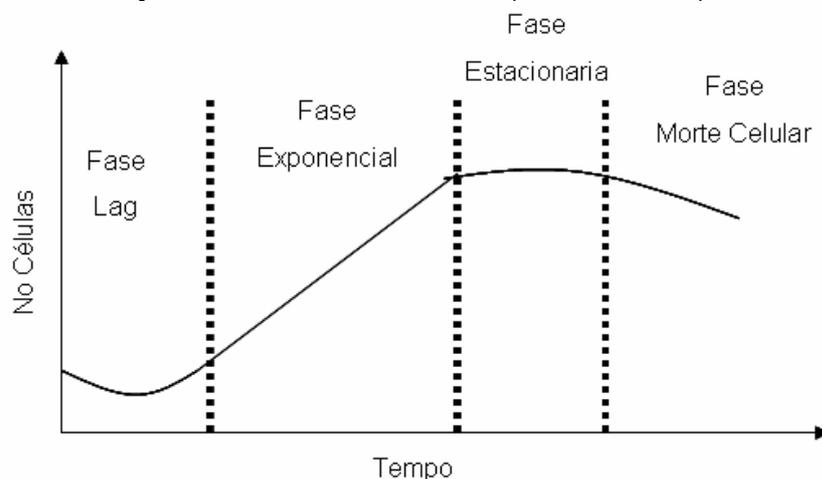


Diagrama 4. Representação das etapas de crescimento celular (Madigan et al., 1997)

O microrganismo *Rhodococcus opacus*, objeto deste estudo, é uma bactéria pertencente ao gênero *Rhodococcus*, unicelular, heterótrofa, Gram positiva e estritamente aeróbia. De acordo com o estágio de crescimento a forma da bactéria pode variar, se apresentado alongada na etapa exponencial ou mais arredondada na etapa estacionária (Shubtai e Fleiminger, 1994). A principal característica de *R. opacus* é a presença de filamentos os quais são os responsáveis pela formação de espumas quando em meio aquoso (Stratton et al, 2002). Os membros da família *Rhodococcus* não têm esporos e possuem a habilidade de metabolizar diferentes tipos de hidrocarbonetos, gerando uma reserva de lipídeos para manter a viabilidade celular durante os períodos de limitação de nutrientes (Alvarez et al, 2004).

As células de *R. opacus* possuem na sua parede celular diversos tipos de componentes tais como polissacarídeos, ácidos micólicos e lipídeos o que confere um caráter anfipático à superfície celular (Mesquita et al., 2003).

O *R. opacus* tem sido estudado para diversas aplicações, devido à sua capacidade metabólica para degradar substâncias sendo avaliada na bioremediação de vários poluentes tais como hidrocarbonetos, herbicidas e outros componentes xenobióticos presentes em solos contaminados com óleos (Alvarez et al., 2004). Também tem algumas aplicações na indústria cosmética para facilitar a aplicação de cremes e pastas (Lang e Philp, 1998).

Mesquita (2000), apresentou um estudo de seletividade da bactéria *R. opacus* para a bioflotação de hematita e quartzo onde foi observada uma forte interação entre a bactéria e as partículas dos minerais. A Figura 1 apresenta uma fotografia de microscopia eletrônica de varredura onde se observa a presença de *R. opacus* aderida na superfície da hematita.

A interação das células com as partículas minerais de quartzo e hematita resultou em mudanças nas propriedades de superfície dos minerais, conferindo um caráter hidrofóbico às superfícies originalmente hidrofílicas, principalmente no caso da hematita.

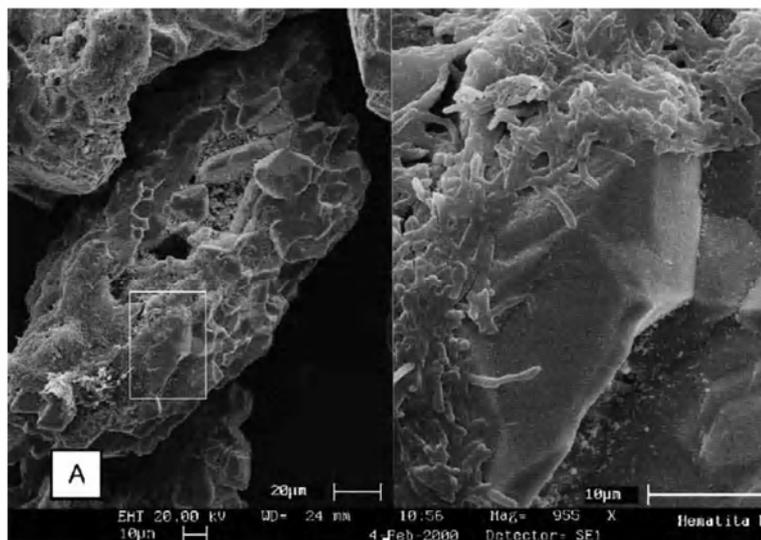


Figura 1: Microfotografia em microscopia eletrônica de varredura de *R. opacus* aderida na superfície da hematita. Aumento 2000X (Mesquita, 2000).

3.2.1

Presença de grupos funcionais e configuração da parede celular.

A parede bacteriana é uma estrutura única que rodeia a membrana celular. Embora, ela não esteja presente em todas as espécies bacterianas, a parede cumpre uma função estrutural muito importante na célula. Algumas das funções da parede celular são:

- Manter a forma característica da célula;
- Neutralizar os efeitos de pressão osmótica sobre a célula;
- Prover uma plataforma rígida para pilis, fimbrias e flagelos;
- Promover os sítios de adesão para vírus (Sharma, 2001).

A parede celular é composta principalmente de polímeros como peptídeoglicana, além de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), fosfoglicerídeos, fosfolipídeos, proteínas e ácidos orgânicos como ácido micólico (Van der Wal et al., 1997). A composição da parede celular determina a capacidade das bactérias de se aderir sobre diferentes tipos de superfícies. A Figura 2 apresenta a conformação dos diferentes compostos presentes na parede de uma bactéria do tipo actinomycetos.

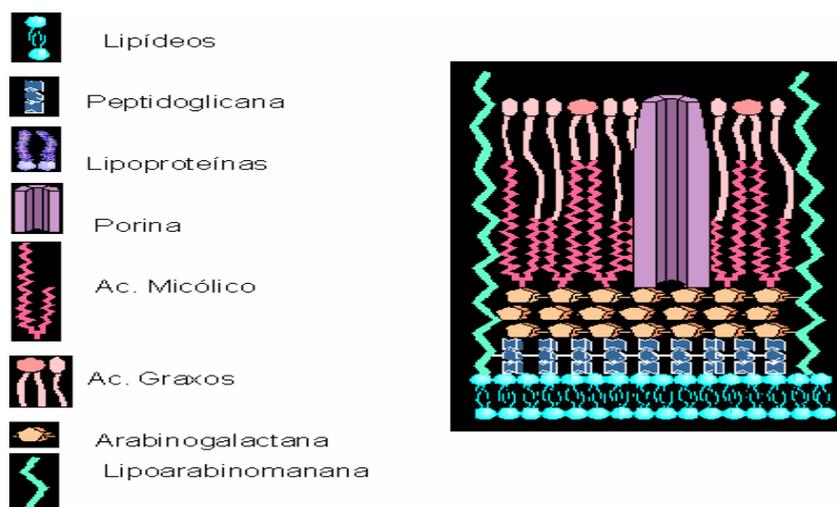


Figura 2: Conformação da parede celular de bactérias Actinomycetos.

(Stannard, 1996).

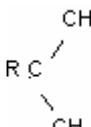
A afinidade dos compostos presentes na parede celular pelas superfícies minerais e as modificações nas características da superfície mineral decorrente da adesão com as células estão relacionadas com a interação entre os grupos funcionais presentes nos EPS e os grupos amidos das proteínas da parede celular. Dependendo do tipo de mineral e das condições do meio aquoso estes compostos interagem com os grupos da superfície mineral através de pontes de hidrogênio e ligações químicas. (Pelczar, 1993). A Tabela 6 apresenta os diferentes grupos funcionais presentes na parede dos microrganismos.

Namita e Natarajan (1997) estudaram o comportamento dos polissacarídeos extracelulares e proteínas de células de *B. polymyxa* na presença dos minerais de calcita, hematita, coríndon e quartzo. Foi observado que a interação de *B. polymyxa* com os minerais levou à mudanças significativas na superfície dos mesmos. Quartzo tornou-se mais hidrofóbico, enquanto que calcita, hematita, coríndon tornaram-se mais hidrofílicos. Essas mudanças são atribuídas à maior afinidade dos minerais pelas moléculas presentes na parede celular. No caso de quartzo, ele tem maior afinidade por moléculas de proteínas as quais são mais hidrofóbicas. No caso da calcita, hematita e coríndon, eles têm maior afinidade pelos polissacarídeos os quais tem características hidrofílicas.

A presença dos compostos protéicos e poliméricos na superfície celular pode ser modificada dependendo das condições nutricionais na cultura do microrganismo. A

carência de alguns nutrientes essenciais no meio de crescimento, assim como a presença de alguns compostos específicos pode ativar o metabolismo dos microrganismos para a produção de diferentes moléculas na parede celular (Anand, 1996; Pelczar, 1993).

Tabela 6: Diferentes grupos funcionais presentes na parede de microrganismos (Pelczar 1993).

Grupo	Nome	Propriedade
	Grupo carboxila (ácido)	Ioniza-se a RCOO^-
	Grupo Amina básico	Ioniza-se a RNH_3^+
	Grupo Fosfato ácido	Ioniza-se a RPO_3^{2-}
R OH	Grupo Hidroxila	Polar
	Grupo Carbonila	Polar
RCH_3	Grupo Metil	Apolar
	Grupo Fenil	Apolar

Alguns autores observaram diferenças na capacidade de adesão dos microrganismos à superfície mineral, quando eram modificados os nutrientes em que estes cresciam. Anand et al., (1996), em seus experimentos de biobeneficiamento de bauxita usando *Bacillus polymyxa*, verificaram que a presença do íon cálcio assim como a quantidade de sacarose no meio determinam uma melhoria na produção de polissacarídeos extracelulares totais.

Misra et al., (1996), estudaram o efeito do meio de cultura na flotação de pirita por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Eles estabeleceram que o condicionamento de pirita no meio de cultura da bactéria leva a uma maior capacidade de adesão e uma modificação nas características da superfície do mineral. A Figura 3 apresenta as diferenças na capacidade adesão de *A. ferrooxidans* sobre a pirita quando a bactéria foi cultivada em diferentes meios de cultura.

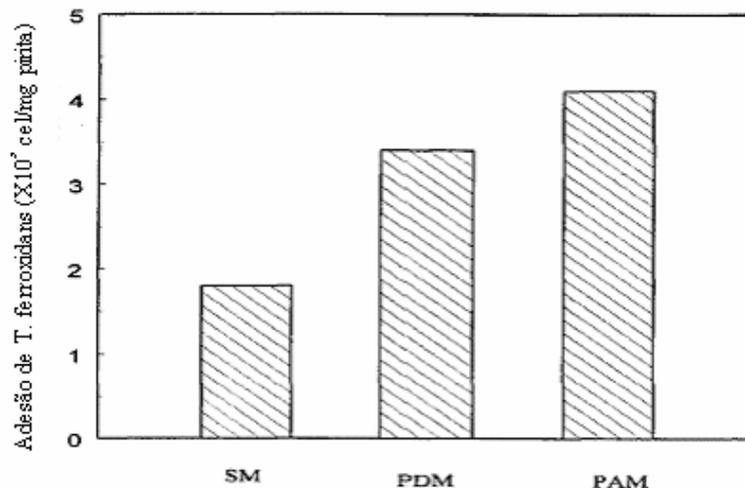


Figura 3: Diferenças na capacidade de adesão de *Thiobacillus ferrooxidans* Meio padrão (SM), meio com deficiência de fosfato (PDM) e meio como pirita (PAM) (Misra et al., 1996).

Nos estudos de Sharma et al., (2003), as diferenças na composição da parede celular de *Acidithiobacillus* foram avaliadas através de análises por espectrometria de infravermelho. Os resultados apresentaram que para todas as condições de cultura, a parede celular da bactéria possui os mesmos grupos funcionais protéicos característicos, tais como CH₃, NH, NH₂, NH₃, COOH, CONH. No entanto, a capacidade de adesão à superfície mineral é maior quando a bactéria é cultivada em enxofre elementar e nesta condição de cultivo a intensidade dos picos característicos dos grupos protéicos é maior. A Figura 4 apresenta o Espectro de IV das células que crescem na presença de enxofre, pirita e íon ferro respectivamente.

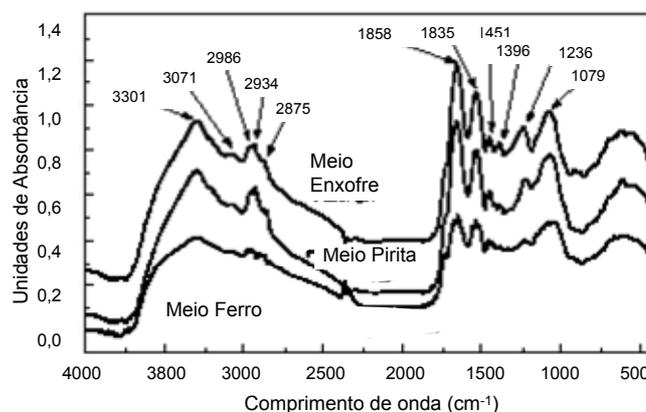


Figura 4: Espectro IR de células de *Acidithiobacillus* cultivadas em presença de enxofre, pirita e íon ferro (Sharma et al., 2003).

3.2.1 Carga elétrica superficial dos microrganismos

Quando a partícula se encontra num meio aquoso e é submetida a um campo elétrico, irá apresentar um movimento, positivo, negativo ou neutro, dependendo das características aniônicas ou catiônicas da superfície. O deslocamento no campo da partícula pode ser medido como o potencial zeta.

O potencial zeta, ξ (mV), pode ser determinado pelas técnicas de eletroforese ou de potencial de escoamento, por exemplo. A eletroforese mede a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma superfície aquosa sob a ação de um campo elétrico.

O cálculo do ξ para partículas esféricas obedece a lei de Stokes, e com base nas medidas eletroforética pode ser calculado segundo a equação de Smoluchowski. (Leja, 1982).

$$\xi = \frac{1.5\mu_e\eta}{\varepsilon}$$

Onde

μ_e : Mobilidade eletroforética: Relaciona a velocidade das partículas com o campo elétrico aplicado. ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}\text{cm}$)

η : Viscosidade do meio. (Pa.s)

ε : Permissividade da suspensão ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$)

Uma característica das células microbianas é que quando estas se encontram em meio aquoso podem ser consideradas como partículas que possuem carga elétrica. As proteínas, grupos aminas, ácidos orgânicos e polissacarídeos que a célula contém na sua parede vão conferir carga negativa ou positiva à superfície do microrganismo.

Dependendo da presença de determinados grupos funcionais presentes na superfície, estabelece-se o comportamento total da carga. Esta característica vai depender da espécie e das condições de cultivo. Tem-se verificado que a presença de polissacarídeos determina um comportamento mais aniônico devido aos grupos

fosfatos. A presença de átomos de nitrogênio nas proteínas e aminas confere um comportamento mais catiônico à superfície. (Mozes et al., 1989).

O potencial zeta determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O valor de pH onde se anulam as cargas, apresentando reversibilidade (valor do potencial zeta igual a zero) é chamado de ponto isoelétrico (PIE), e indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do microrganismo.

Geralmente o PIE do microrganismo tem tendência a ser negativo devido à predominância dos grupos fosfatos sobre os grupos amidos presentes na parede celular (Mozes et al., 1989). A Tabela 7 apresenta diferentes espécies de bactérias com diferentes valores de PIE.

Tabela 7: Valores de PIE para diferentes espécies de bactérias (Mozes, 1989)

Tipo Bactéria	PIE
<i>Arthobacter sp</i>	1,7
<i>Pseudomona olecorants</i>	1,7
<i>Pseudomonas sp</i>	2,2
<i>Pseudomanos putida</i>	3,2
<i>Coryneform sp</i>	2,6
<i>Rhodococcus erytopolis</i>	2,8
<i>Rhodococcus sp</i>	3,0
<i>Gordona sp</i>	3,4

A afinidade da bactéria com a superfície mineral depende em grande parte da força iônica da solução aquosa, assim como a variação do pH. Estes fatores determinam a ativação dos grupos funcionais presentes na parede dos microrganismos conduzindo a uma maior ou menor aderência à superfície mineral.

Raichur e Vijayalaksshmi (2003) observaram que a adesão de *Bacillus polymyxa* na superfície do carvão, em um meio que contenha KNO_3 , diminui com o aumento do pH. A máxima adesão bacteriana foi verificada em valor de pH em torno 2,0 que corresponde ao ponto isoelétrico do microrganismo.

A Figura 5 apresenta as diferentes curvas de potencial zeta em função dos valores de pH de *Acidithiobacillus ferrooxidans* crescendo na presença de ferro, enxofre e pirita (Sharma et al., 2003).

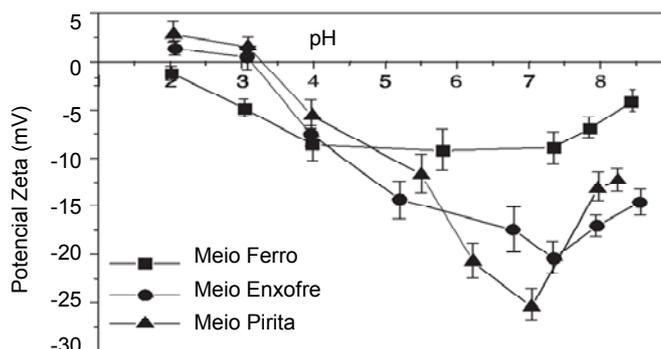


Figura 5: Potencial zeta de *Acidithiobacillus ferroxidans* em função dos valores de pH para diferentes condições de crescimento (Sharma et al., 2003).

Mesquita et al., (2003) estudaram a interação de *R. opacus* e partículas de hematita e quartzo em presença de NaCl como polieletrólito. Neste estudo, o microrganismo aderiu às superfícies de quartzo apenas em uma faixa de pH ácida entre 2,8 e 4,0. Para hematita os valores de pH que favoreceram a adesão corresponderam a uma faixa alcalina, entre 5,0 e 11. Estes resultados apresentam uma seletividade de adesão em função dos valores de pH empregados.

3.2.2 Caráter anfipático dos microrganismos

Outra característica dos microrganismos é seu caráter anfipático, ou seja, sua capacidade de apresentar características hidrofóbicas e hidrofílicas. A hidrofobicidade é a propriedade das moléculas de serem repelidas da superfície aquosa. Esta característica vai depender da interação dos grupos apolares e polares presentes na parede microbiana.

Muitos microrganismos sintetizam lipídeos como parte integral de seu metabolismo como uma reserva de energia. As bactérias têm a capacidade de acumular lipídeos em sua parede sob a forma de diferentes tipos ácidos como poli hidroxibutíricos e polihidroxialcanoatos (PHAs), micólicos, entre outros (Wältermann et al., 2005).

A hidrofobicidade das células microbianas apresenta grande variação dependendo da proporção de grupos graxos de sua parede. Os grupos funcionais hidrofóbicos e o caráter ácido ou básico da superfície celular determinam as

características anfipáticas (Mesquita et al, 2003). Um microrganismo que apresentar uma superfície hidrofóbica, e que for capaz de aderir à superfície do mineral, pode tornar esta hidrofóbica, e assim promover a flotação do mineral. Neste caso o microrganismo poderá atuar como coletor.

A medida de ângulo de contato determina a preferência dos microrganismos pelas bolhas de ar; quanto maior o ângulo de contato, maior é a hidrofobicidade. Esta propriedade vai depender das espécies microbianas. Van der Mei et al., (1998), compilaram da literatura valores de ângulo de contato para um total de 142 espécies microbianas, incluindo bactérias, leveduras e actinomicetes, com graus de hidrofobicidade variando de 15° a 100°. A Tabela 8 apresenta diferentes valores de ângulos de contato para microrganismos de diferentes espécies.

Tabela 8: Valores de ângulos de contato para diferentes microrganismos. (Van der Mei et al., 1998).

Tipo de Bactéria	Ângulo de Contato θ (Graus)
Arthobacter sp	15
Pseudomona flourecens	25
Rhodococcus sp	70
Corynebacterium sp	89
Gordona	103*

Os microrganismos com valores muito altos de ângulo de contato podem ocasionar a formação de micelas entre os grupos funcionais hidrofóbicos da parede, sendo prejudicial para a separação seletiva de partículas minerais nos processos de flotação (Mesquita et al., 2002).

3.3 Adesão Microbiana

A película formada pela adesão e formação de colônias de microrganismos nas superfícies minerais é chamada de biofilme. A formação de biofilme é estudada para a aplicação em diferentes áreas como biocorrosão, biodeterioração, odontologia, implantes de biomateriais e biobeneficiamento. (Sharma e Hunumantha, 2003. Donlan, 2005) Para entender e controlar os processos de biobeneficiamento é importante entender os processos de adesão e adsorção microbiana.

Biofilme é uma agregação de células microbianas que estão associadas numa superfície sólida. Geralmente o biofilme é uma matriz de material polissacarídico. Os

biofilmes podem se formar sob diferentes superfícies não vivas, e a adesão do microorganismos na superfície mineral é influenciado por muitas propriedades das partículas, tais como a carga superficial, a hidrofobicidade, o pH, a presença e configuração de superfícies poliméricas, rugosidade, assim como a presença de estruturas na célula como polissacarídeos, ácidos graxos, proteínas, flagelos e fimbrias, que promovem a adesão celular (Donlan, 2005).

A adesão microbiana é o processo de transporte da célula desde um estado na fase aquosa a um estado de aderência numa interface sólido - líquido. Todas as interações estão limitadas pelo transporte de bactérias para a superfície o qual será função da difusividade celular, do transporte convectivo que promova o movimento das células à superfície, assim como o transporte ativo que facilite a deposição sobre as superfícies (Mueller, 1996).

A adesão microbiana pode ser medida como o número de células aderidas antes e após processo de lavagem onde as células não adsorvidas são removidas. O processo de adesão pode ser medido em função do tempo ou depois de um tempo definido. A técnica de microscopia eletrônica de varredura pode ser usada para observar a deposição e dessorção das células sob a superfície. (Hermansson, 1999). Na Figura 6 pode-se observar mediante microfotografias de varredura a formação de biofilme de células de *Bacillus subtilis* sobre a superfície de dolomita (Sheng et al., 2001).

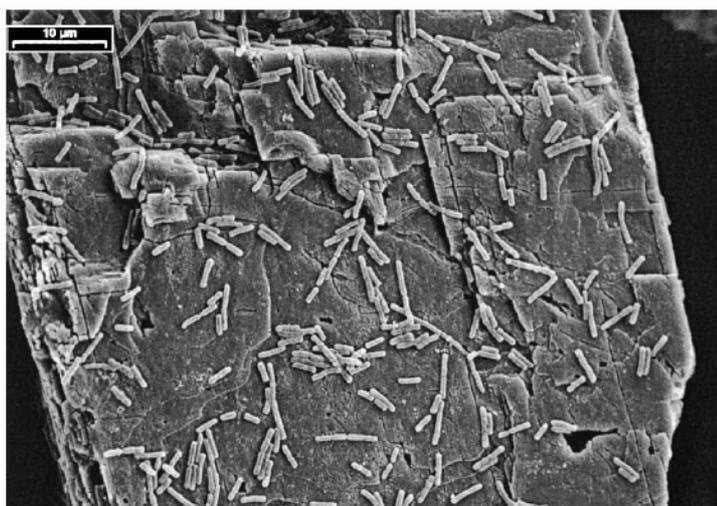


Figura 6: Microfotografias de varredura da formação de biofilme de células de *B. subtilis* sob a superfície de dolomita (Sheng et al., 2001).

No processo de interação microbiana e formação de biofilme na superfície mineral, estão estabelecidos três estágios importantes: primeiro ocorre uma adsorção física de células na superfície (reversível) governado pelas interações físicas entre as partículas; seguido por fenômenos de quimioadsorção e, finalmente, ocorre o crescimento e colonização dos microrganismos na superfície.

A velocidade de cada um dos processos para a formação do biofilme depende das condições ambientais e tipo do microrganismo; mas as etapas de quimioadsorção e colonização são relativamente lentas, comparadas com a primeira etapa de adsorção da célula (Cunliffe et al., 1999).

Na etapa de adsorção é importante determinar o comportamento das isotermas de adsorção da célula sobre as superfícies dos minerais. As isotermas de adsorção refletem um processo de equilíbrio, onde as células ligadas aos minerais se encontram num estado de equilíbrio com as células que ainda estão presentes na solução. Este equilíbrio é atingido com o passar do tempo. Uma vez obtido, o sistema de adsorção permanece teoricamente em estado estável, com certa quantidade de células ligadas e imobilizadas na fase sólida, enquanto que outra porção se encontra dissolvida na solução (Volesky, 2003). A capacidade de captação do mineral pode ser quantificada experimentalmente através das isotermas de captação em condições de equilíbrio através da variação da concentração da bactéria à temperatura e pH constantes. (Zouboulis 2004).

A principal variável obtida da construção das isotermas corresponde à captação, simbolizada pela letra “q”, a qual expressa a quantidade de células adsorvidas por massa unitária de mineral; esta variável é calculada mediante a seguinte expressão:

$$q = -\frac{V(C_i - C_{eq})}{M}$$

Onde:

q: Capacidade de Captação do mineral (Número de células.g sorvente⁻¹)

C_i: Concentração inicial da bactéria (Número de células.L⁻¹)

C_{eq}: Concentração da bactéria no equilíbrio (Número de células. L⁻¹)

V: Volume da solução (L⁻¹)

M: Massa do mineral (g)

As equações que são freqüentemente usadas para ajustar os dados de isotermas de sorção e que consideram sistemas de apenas um soluto foram desenvolvidas por Langmuir e Freundlich (Volesky, 1990). Esses modelos foram baseados no trabalho original de adsorção em carvão ativado, sem refletir nenhum mecanismo de captação (Ramírez, 2005).

A forma das isotermas de adsorção pode variar em função da afinidade pela superfície mineral. A Figura 7 apresenta algumas isotermas representativas, tal como foram classificadas segundo Giles et al., (1974). As curvas que são convexas em toda a sua extensão designam-se como favoráveis para a captação, as que são côncavas em toda a sua extensão são desfavoráveis. Os termos favorável e desfavorável referem-se, na realidade, à etapa de captação correspondente ao componente ao qual se aplica a isoterma.

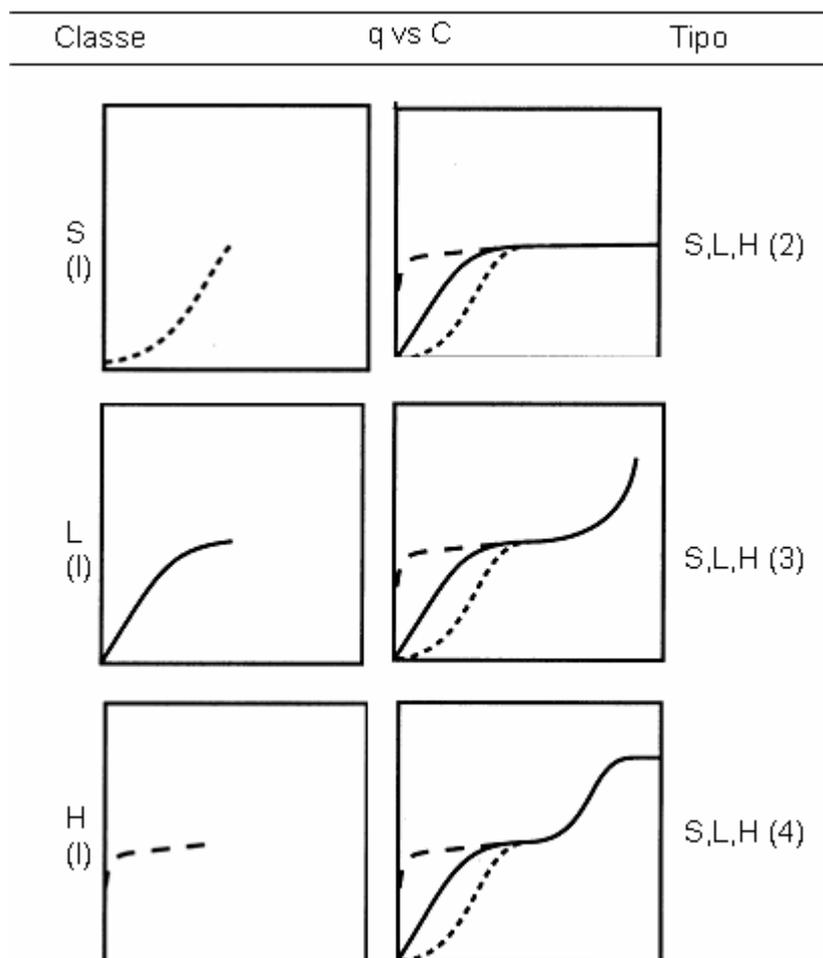


Figura 7: Classificação das isotermas de sorção baseada na inclinação e na curvatura. (H) curvas de alta afinidade, (L) Langmuir, (C) Partição constante, (S) Forma sigmoidal. (1) Convexa (2) Apresentam ponto de inflexão (3) Côncavas (4) Apresentam mais de um plateau.

A classificação das isotermas de sorção está baseada em sua inclinação e na sua curvatura. Existem 4 grupos principais, curvas de alta afinidade (H), Langmuir (L), Partição constante (C) e a de forma sigmoideal (S) sendo as duas primeiras as mais comuns. As isotermas de classe L representam a sorção a baixas concentrações. A inclinação poderia ser constante conforme a concentração aproxima-se a zero. Dependendo do número de inflexões e de platôs tem-se 4 subgrupos. As do tipo (1) caracterizam-se por ter uma constante de sorção máxima e por ser convexa; as do tipo (2) apresentam um ponto de inflexão no qual muda sua forma de convexo para côncavo. As isotermas do tipo (3) são isotermas côncavas, finalmente as do tipo (4), são isotermas que apresentam mais de um plateau.

3.4

Avaliação das Energias de interação

Para interpretar o estágio inicial de adsorção de células na superfície têm-se apresentado diferentes aproximações: As teorias DLVO e DLVO estendida estão baseadas nas energias de interação entre as células e as superfícies em função da distância entre elas. Já no caso da aproximação termodinâmica é considerada a diferença de energia das superfícies antes e após interação com a bactéria.

Para calcular as energias de interação é necessário determinar os componentes da energia livre interfacial (polar, doador e receptor de elétrons) para a superfície da bactéria e a superfície dos minerais.

Embora, o cálculo das energias superficiais dos sólidos possa ser estabelecido através de diferentes medidas como a capilaridade, penetração em colunas empacotadas, sedimentação de partículas, entre outros; para determinar as energias de interação intermolecular entre partículas tem-se usado o método de ângulo de contato por ser o mais simples é o mais comumente empregado. Wu e Nancollas, 1999)

3.4.1

Medidas de Ângulo de Contato

A interface gás – superfície sólida forma-se pela adesão da partícula à bolha de ar. As três fases de contacto entre o líquido, bolha e superfície podem ser representadas como se apresenta na Figura 8.

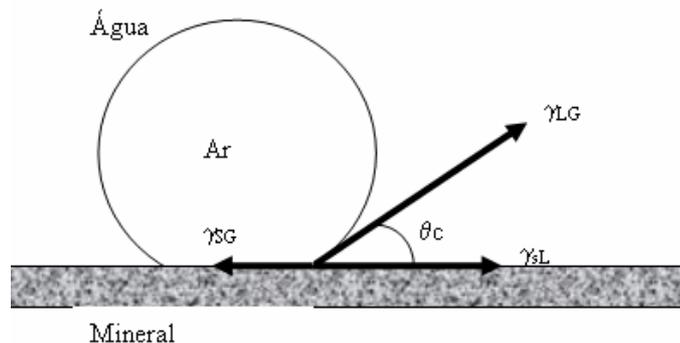


Figura 8: Representação idealizada das três fases do equilíbrio entre uma bolha de ar e um sólido imerso em um líquido. (Kelly e Spottiswood, 1982).

Quando um líquido forma uma gota sobre uma superfície sólida, se forma um ângulo de contato entre as fases presentes. O ângulo de contato depende da tensão superficial ou energia livre superficial (Adamson e Gast, 1997).

A condição termodinâmica do equilíbrio entre as interfaces gás – sólido, líquido – sólido, gás - líquido, estabelece que as três energias livres interfaciais, ou tensões interfaciais, estão relacionadas pela equação de Young. (Kelly e Spottiswood, 1982)

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_c \quad (1)$$

Onde

γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} : Tens interfacial sólido – gás, sólido – líquido, líquido - gás
(Nm^{-1} ou Jm^{-2})

θ_c : Ângulo de contato entre as interfaces.

A variação de energia livre $\Delta\gamma$ é obtida pela equação de Dupré

$$\Delta\gamma = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2)$$

Relacionando a equação de Young e a equação de Dupre obtém-se a equação de Young - Dupré, a qual fornece o critério termodinâmico (Adamson Gast, 1997):

$$\Delta G = \Delta\gamma = \gamma_{SG} (\cos \theta_c - 1) \quad (3)$$

As medições experimentais do ângulo de contato podem-se fazer utilizando o método de gota pendente na qual uma gota de solvente (polares ou não polares) é colocada sobre uma superfície lisa e limpa. O cálculo da superfície e tensão superficial está baseado na análise do formato da gota onde um sistema óptico de alta resolução e iluminação eletrônica permite medir o ângulo diretamente empregando um goniômetro (Sharma e Hunumantha, 2002).

Diferentes aproximações têm sido usadas por diferentes autores (Sharma, 2001) para relacionar as medidas de ângulo de contato com a energia superficial na interface sólido líquido gás. As aproximações permitem determinar os componentes da energia livre interfacial (polar, doador e receptor de elétrons) dependendo das considerações na divisão total de energia assim como os tipos de líquidos (polares ou apolares) empregados nas medidas de ângulo de contato. A Tabela 9 resume as diferentes aproximações usadas por Sharma (2001) para avaliar os componentes de energia interfacial das superfícies.

Após de obter cada um dos componentes da energia livre interfacial mediante as aproximações mencionadas anteriormente, é possível determinar energias resultantes da interação do microrganismo com a superfície mineral em função da distância mediante as teorias de DLVO e X-DLVO, assim como, o cálculo da energia de adesão total mediante a aproximação termodinâmica.

Tabela 9: Aproximações para determinar a energia superficial das células microbianas por medidas de ângulo de contato (Sharma, 2001).

Aproximação	Divisão Total de Energia superficial	Energia livre interfacial	Equação usada para avaliar os componentes da energia superficial	Líquidos para as medidas de ângulo de contato
Fowkes somente para γ^d	$\gamma = \gamma^d + \gamma^h$	$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$	$\cos \Theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right)$	1 apolar
Equação de Estado	Não divisão	$\gamma_{12} = \frac{(\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2})^2}{1 - 0,015\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}}$	$\cos \Theta = \frac{(0,015\gamma_{sv} - 2)\sqrt{\gamma_{sv} + \gamma_{lv} + \gamma_{lv}}}{\gamma_{lv}(0,015\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}} - 1)}$	1 apolar
Meia Geométrica	$\gamma = \gamma^d + \gamma^h$	$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^h \gamma_2^h}$	$1 + \cos \Theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^h} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^h}}{\gamma_l} \right)$	1 apolar e 1 polar
Lifshitz-van der Waals / Ácido - Base	$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$	$\gamma_{12} = (\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}})^2 + 2(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-}) - 2(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+})$	$(1 + \cos \Theta)\gamma_1 = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$	1 apolar e 2 polares

γ^d : Componente dispersão apolar; γ^h : Componente enlace com hidrogênio; γ^{LW} : Componente apolar Lifshitz-van der Waals

γ^{AB} : Componente polar ácido-base; γ^+ : Componente receptor de elétrons; γ^- : Componente doador de elétrons.

3.4.2 Aproximação Termodinâmica para interação microrganismo superfície mineral

Para a aproximação termodinâmica, a energia livre interfacial da superfície do mineral é comparada antes e depois da adesão com o microrganismo. A adesão na superfície mineral permite a formação de uma nova interface. A Figura 9 representa a adesão do microrganismo na superfície mineral e a formação da nova interface.



Figura 9: Representação da adesão do microrganismo na superfície mineral e a formação da nova interface (Sharma e Humumantha, 2002).

A comparação é expressa em termos da variação da energia livre de adesão ΔG_{adh} como:

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{sb} + \gamma_{sl} + \gamma_{bl} \quad (4)$$

Onde:

γ_{sb} : Tensão interfacial entre o sólido e a bactéria

γ_{sl} : Tensão interfacial entre o sólido e o líquido.

γ_{bl} : Tensão interfacial entre a bactéria e o líquido.

Como todos os sistemas da natureza, este também tende para a direção da menor energia total, assim a adesão do microrganismo é efetuada quando é termodinamicamente favorável, ΔG_{adh} é negativo. Quando ΔG_{adh} é positivo, não se apresenta adesão, termodinamicamente não é favorável (Sharma e Humumantha, 2002).

Para determinar as energias de adesão entre a bactéria e a partícula sólida, imersas em água, são considerados os componentes de energias do tipo apolar (interações hidrofóbicas Lifshitz-van der Waals) e interações polares (hidrofilicas ácido-base). Estas forças podem ser de tipo coesivas ou adesivas.

Grasso et al., (1996) fizeram um estudo de adesão da dolomita com a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* e do estado fisiológico quando esta se encontrava na fase

de crescimento logarítmico, estacionário e de morte celular. Eles obtiveram aproximações termodinâmicas medindo as energias livre interfacial para prever as energias de adesão da bactéria sobre a superfície mineral. Os resultados encontrados apresentam que na fase estacionária de crescimento da bactéria, se observa um Maximo grau de adesão na dolomita. Nesta fase as células exibem diminuição da repulsão hidrofílica, favorecendo a energia de adesão (Grasso et al., , 1996).

Sharma e Hunumantha (2003) fizeram um estudo comparativo das energias de interação para o sistema pirita com a bactéria *Paenibacillus. polymyxa*. Eles empregaram a teoria DLVO estendida e as aproximações termodinâmicas para prever a energia de adesão. Neste caso encontrou-se que as aproximações termodinâmicas não podem prever a adesão encontrada experimentalmente nos ensaios de flotação da pirita.

3.4.3

Teoria DLVO para interação microrganismo superfície mineral

Considerando os microrganismos como partículas pequenas (tamanho microscópico), a interação da superfície mineral pode ser explicada pelas teorias de DLVO e X-DLVO, onde a energia total de interação depende da distância entre as partículas.

A teoria DLVO clássica foi desenvolvida por Derjaguin e Landau na Rússia e Verwey e Overbeek na Holanda na segunda guerra mundial. Esta teoria estabelece que a energia de interação total entre a célula e uma partícula (V_{total}), é dada por um balanço de forças atrativas ($V_{atrativas}$) resultantes das interações de Van der Waals; e as interações repulsivas ($V_{repulsivas}$) dadas pela superposição das nuvens eletrônicas entre a célula e a partícula, geralmente carregadas negativamente.

$$V_{total} = V_{atrativas} + V_{repulsivas} \quad (5)$$

A interação total da partícula mineral com a bactéria considerada também como uma partícula, pode ser determinada por energias atrativas e repulsivas entre elas. As somas das interações estabelecem que a adesão é dependente da distancia entre partículas (Hermansson 1999).

As forças de tipo atrativo ou de Van der Waals para um sistema sólido - líquido - gasoso está sujeito à constante de Hamaker, a qual depende das propriedades, quânticas, e número de moléculas por unidades de volume.

A constante de Hamaker A_{132} para um sistema sólidos - líquido - gasoso tem unidades de energia e representa a interação entre os componentes individuais do sistema (Israellacvili, 1985).

As constantes de Hamaker em um sistema bactéria - água - mineral podem ser determinadas para cada um dos componentes individuais, medindo a constante para cada um dos componentes do sistema.

$$A_{bwm} = [(A_m)^{0.5} - (A_w)^{0.5}][(A_b)^{0.5} - (A_w)^{0.5}] \quad (6)$$

Os sub índice b,w,m correspondem às constantes de Hamaker dos componentes individuais para a bactéria (b), água (w) e o mineral (m).

O valor das constantes de Hamaker para cada um dos componentes numa solução aquosa, no sistema sólido - líquido - gás, pode ser determinado macroscopicamente medindo os valores de ângulo de contato e calculando o componente de energia interfacial mediante a aproximação de Fowkes. A Tabela 10 apresenta diferentes valores de constantes de Hamaker para diferentes sistemas bactéria - água - mineral,

Tabela 10: Constantes de Hamaker para diferentes sistemas minerais (Sharma, Hunumantha 2002).

Sistema	$A_{12} \times 10^{-21}$ Bactéria (J)	$A_{23} \times 10^{-21}$ Mineral (J)	$A_{132} \times 10^{-21}$ Sistema (J)	V atrativa (mJ/m ²)
Pirita - <i>P polymyxa</i> não adaptada	38,4	120	14,9	-2,4597
Pirita - <i>P polymyxa</i> adaptada	38,4	120	12,9	-1,7825
pirita				
Calcopirita - <i>P polymyxa</i> não adaptada	39,1	33	3,05	-1,9942
Calcopirita - <i>P polymyxa</i> adaptada	39,1	33	2,81	
calcopirita				-1,6869

As forças repulsivas eletrostáticas na água se apresentam pela superposição de duas partículas carregadas negativamente. As energias de repulsão vão depender da distância entre as partículas, as propriedades dielétricas do meio aquoso assim como as cargas elétricas das partículas e a força iônica do meio.

A interação total das partículas é dada pelo somatório das forças de repulsão e de atração em função da distância, resultando em uma curva de interação total. A Figura 10 representa a curva de interação total em função da distância.

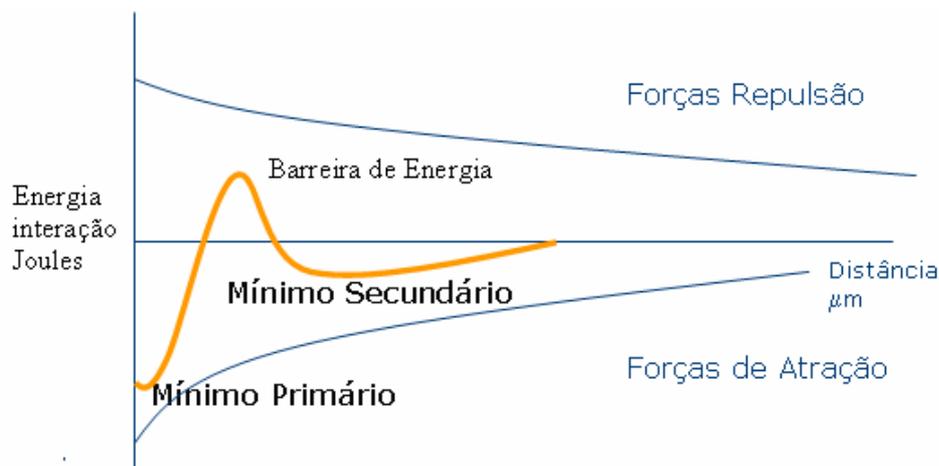


Figura 10: Representação da curva de interação total Forças atrativas e repulsivas em função da distância entre partículas.

A curva de interação total vai ter diferentes características dependendo da distância de aproximação entre as partículas.

O mínimo secundário representa uma adesão de tipo reversível, onde estão envolvidas somente forças de adsorção físicas.

O mínimo primário representa uma adsorção de tipo química, onde se deve vencer a barreira de energia para alcançar uma adesão de tipo irreversível. Neste mínimo primário estão envolvidas ligações de tipo químicas.

Os valores de energia de interação positivos indicam que não se apresenta adsorção. Neste caso, as somatórias das forças estão representadas por energias de repulsão eletrostáticas entre as partículas. Estas energias dependem da força iônica da solução e do valor de potencial zeta correspondente ao valor de pH do meio. Modificando estas condições pode-se reduzir a barreira de energia e modificar o mínimo secundário para um mínimo primário (Fröberg et al., 1999).

Os valores negativos significam que o somatório das energias estão representadas por energias de atração por forças de Van de Waals, decorrente da adsorção e adesão das partículas, estes valores vão depender das características das

partículas, da geometria, tamanho rugosidade entre outras, assim como das propriedades dielétricas do médio (Hermansson, 1999).

Mesquita (2000), calculou as energias de interação da bactéria *R. opacus* para os minerais de hematita e quartzo mediante a teoria de DLVO clássica e verificou que para ambos sistemas ocorreu uma predominância de forças eletrostáticas com uma forte influência dos valores de pH. As predições feitas pela teoria para as partículas de quartzo, concordam com os resultados obtidos nos experimentos de adesão e microflotação em tubo Hallimond modificado. No caso do sistema hematita – células, a teoria DLVO clássica não pode prever adequadamente os fenômenos de adesão para todos os intervalos de pH. Os autores sugerem considerar outro tipo de interações com a teoria de DLVO estendida (Mesquita, 2000).

3.4.4

Teoria DLVO estendida (X-DLVO) para interação microrganismo e substrato

A teoria DLVO clássica considera somente as forças de Van de Waals e forças eletrostáticas envolvidas na adesão, mas a teoria muitas vezes não interpreta os resultados obtidos na adesão dos microrganismos na superfície.

Como a superfície das bactérias é complexa e não podem ser desconsideradas algumas características de rugosidade, geometria das partículas, espessura da camada limite, efeitos estéricos assim como interações hidrofóbicas e hidrofílicas que podem modificar as energias totais de interação entre a bactéria e a partícula (Rijnaarts et al a., 1995).

A Teoria de DLVO estendida (X-DLVO) inclui forças de origem estrutural, interações ácido - base, efeitos estéricos e outras considerações como rugosidade, presença de pilis e cílios na célula que facilitam a adesão.

$$V_{\text{total}} = V_{\text{atrativas}} + V_{\text{repulsivas}} + V_{\text{estericos}} + V_{\text{ab}} + \dots \quad (7)$$

Em meio aquoso apresentam-se repulsões de tipo estérico (V_{est}) quando as macromoléculas da superfície das bactérias são hidrofílicas e não possuem afinidade com o substrato. Geralmente, a adesão se apresenta quando os sólidos e os microrganismos são hidrofóbicos (Rijnaarts et al.b, 1995).

As interações do tipo ácido - base (V_{ab}) estão baseadas nas interações dos ânions e cátions entre as superfícies polares da bactéria e o substrato em solução aquosa. A influência das interações ácido-base pode ser muito maior que as interações de Van der Waals (Vijayalakshmi e Raichur, 2003).

Vijayalakshmi e Raichur, (2003) corroboram os resultados experimentais para o sistema de partículas de carvão e células de *B. subtilis* com os cálculos de energias de interação usando a teoria X-DLVO. Eles observaram que as energias de interação são negativas para todos os valores de pH, indicando uma adesão espontânea. Os resultados também apresentam que as contribuições por repulsões eletrostáticas são mais significativas com o aumento do pH.