

3 Revisão da Literatura

3.1. Minerais de apatita

Mineralogicamente, minérios fosfáticos de origem ígnea são normalmente constituídos de apatita, argilo-minerais, magnetita, hematita, minerais hidratados de ferro, barita, quartzo, carbonatos (calcita e dolomita), fosfatos secundários de alumínio e ferro, micas e minerais de titânio, entre outros elementos. A maioria dos minerais de fósforo pertence ao grupo da apatita. Sua mineralogia é bastante complexa, podendo ocorrer em praticamente todos os ambientes geológicos. A fórmula química genérica da apatita é: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ sendo denominada como, hidroxiapatita, cloroapatita ou fluorapatita dependendo do íon presente na estrutura. Por outro lado, a estrutura da apatita é muito tolerante a substituições, vacâncias e soluções solidas, como por exemplo, os sítios Ca^{2+} podem ser ocupados por diferentes cátions, incluindo Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , etc., assim como elementos de terras raras. Os íons Cl^- e OH^- podem ser substituídos por F^- e o P^{5+} pode ser parcialmente substituído por Si^{4+} , As^{5+} , S^{6+} , e C^{4+} .

Assim, em função do tipo de depósito e do grau de substituição química, são esperados diferentes tipos do mineral. Dessa forma, a apatita sendo conhecida como um simples mineral com algumas variações passou a ser considerada como um grupo de minerais, denominado supergrupo da apatita. O supergrupo da apatita inclui minerais com fórmula química genérica: $^{\text{IX}}\text{M}_1^{\text{VII}}\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{TO}_4)_3\text{X}$ ($Z=2$); quimicamente podem ser fosfatos, arsenatos, vanadatos, silicatos e sulfatos. O supergrupo da apatita formalmente pode ser dividido em 5 grupos, baseados em argumentos cristalográficos e químicos: *grupo apatita*, *grupo hedifano*, *grupo belovita*, *grupo britolita* e *grupo ellestadita*.

A enorme quantidade de diferentes íons que podem ocupar os sítios-chaves: $[\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} ; $\text{T}=\text{P}^{5+}$, As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , S^{6+} , B^{3+} ;

X= F⁻, (OH)⁻, Cl⁻] resulta em um largo numero de composições que poderiam ser consideradas como diferentes espécies minerais. Todas as espécies validadas dentro do supergrupo da apatita estão listadas na Tabela 2. Na qual também é mostrada a sua formulação química ideal, essas espécies devem aparecer na oficial lista IMA de Minerais [15].

Tabela 2- Nome existente, nome aprovado e fórmula química para minerais dentro do supergrupo da apatita. [15]

Nome existente	Nome aprovado	Fórmula
<i>Grupo Apatita</i>		Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)
Apatita – (CaF)	Fluorapatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
Apatita – (CaCl)	Cloroapatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl
----	Cloroapatita-M	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Apatita – (CaOH):	Hidroxiapatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
Apatita – (CaOH) - M	Hidroxiapatita-M	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
Svabita	Svabita	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ F
Turneurita	Turneurita	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
Johnbaumita	Johnbaumita	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH
Fermorita	Johnbaumita-M	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH
2008-009 ^C	Stronadelfita	Sr ₅ (PO ₄) ₃ F
Piromorfita	Piromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Mimetita	Mimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
Clinomimetita	Mimetita-M	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
Alforsita	Alforsita	Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Vanadinita	Vanadinita	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl
<i>Grupo Hedifano</i>		
Hedifano	Hedifano	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ Cl
----	“Hidroxihedifano”	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ OH
Fosfohedifano ^e	Fosfohedifano	Ca ₂ Pb ₃ (PO ₄) ₃ Cl
Fosfohedifano – (F)	Fluorfosfohedifano	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ F
----	“Hidroxifosfohedifano”	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ OH
----	Novo nome raiz	Ca ₂ Sr ₃ (PO ₄) ₃ F
Morelandita	Morelandita	Ca ₂ Ba ₃ (AsO ₄) ₃ Cl
----	Novo nome raiz	Mn ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₃ Cl
Cesanita	Cesanita	Ca ₂ Na ₃ (SO ₄) ₃ OH
Caracolita	Caracolita	Na ₂ (Pb ₂ Na)(SO ₄) ₃ Cl
Aiolosita	Aiolosita	Na ₂ (Na ₂ Bi)(SO ₄) ₃ Cl

<i>Grupo Belovita</i>		
Fluorcarfita	Fluorcafita	$\text{SrCaCa}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Apatita – (SrOH)	Fluorstrofita	$\text{SrCaSr}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Deloneita – (Ce)	Deloneita	$(\text{Na}_{0,5}\text{REE}_{0,25}\text{Ca}_{0,25})(\text{Ca}_{0,75}\text{REE}_{0,25})$ $\text{Sr}_{1,5}(\text{CaNa}_{0,25}\text{REE}_{0,25})(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0,5}(\text{OH})_{0,5}$
Belovita – (Ce)	Belovita-(Ce)	$\text{NaCeSr}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Belovita – (La)	Belovita-(La)	$\text{NaLaSr}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Kuannersuita – (Ce)	Kuannersuita-(Ce)	$\text{NaCeBa}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$
<i>Grupo Britolita</i>		
Britolita – (Ce)	Britolita-(Ce)	$(\text{Ce,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
Britolita – (Y)	Britolita-(Y)	$(\text{Y,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
Fluorbritolita-(Ce)	Fluorbritolita-(Ce)	$(\text{Ce,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$
2009-005 ^g	Fluorbritolita-(Y)	$(\text{Y,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$
Fluorcalciobritolita	Fluorcalciobritolita	$(\text{Ca,REE})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3\text{F}$
Melanocerita – (Ce)	----	
Tritomita – (Ce)	Tritomita-(Ce)	$\text{Ce}_5(\text{SiO}_4, \text{BO}_4)_3(\text{OH}, \text{O})$
Tritomita – (Y)	Tritomita-(Y)	$\text{Y}_5(\text{SiO}_4, \text{BO}_4)_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
<i>Grupo Ellestadita</i>		
Ellestadita – (OH)	Hidroxilellestadita	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}\text{OH}$
Ellestadita – (F)	Fluorellestadita	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}\text{F}$
Ellestadita – (Cl)	----	
Mattheddleita	Mattheddleita	$\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}\text{Cl}$
----	“Hidroximattheddleita”	$\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}\text{OH}$

3.2. Minérios Fosfáticos Brasileiros

As jazidas de rocha fosfática podem ser de origem ígnea, sedimentar metamórfica ou resultante de acumulação de matéria orgânica (guanós). No Brasil o 80% das reservas do país são de origem ígnea, frequentemente é associada com carbonatos e intrusões de sílice [16] e com baixo teor de P_2O_5 variando em torno de 13%. A distribuição do patrimônio fosfático brasileiro pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3- Reservas de rocha fosfática (DNPM, Anuário Mineral Brasileiro-2010) [3]

Município	Medida (Contido t P ₂ O ₅)	Indicada (Contido t P ₂ O ₅)	Lavrável	
			(Contido t P ₂ O ₅)	(%)
Bahia	4.219.633	561.693	3.218.613	1.6640
Ceará	5.698.550	--	--	--
Goiás	40.955.853	29.650.706	47.367.541	24.4888
Minas Gerais	148.897.201	90.276.581	111.114.916	57.4459
Paraíba	1.156.764	1.160.457	--	--
Pernambuco	4.528.339	840.492	5.061.227	2.6167
Piauí	263.704	34.216	--	--
Santa Catarina	14.704.506	--	14.740.506	7.6208
São Paulo	8.401.926	9.933.295	11.903.896	6.1542
Tocantins	20.250	217.326	18.750	0.0097
Total	228.882.726	132.674.766	193.425.449	100

O minério de rocha fosfática tem sido extraído a alguns anos de forma expressiva em apenas quatro Estados – Minas Gerais, Goiás, São Paulo e Bahia –, por três companhias: Vale fertilizantes, Anglo american/Copebrás e Galvani.

Os dados apresentados referem-se ao concentrado de rocha fosfática com teor médio de 35% de P₂O₅, produto que é utilizado na fabricação de ácido fosfórico. Ainda que não concluídas em 2010 as aquisições da Vale Fertilizantes, considera-se que esta empresa ficou com 72% da produção nacional, seguida da empresa Anglo American/Copebrás, com 21%, e da empresa Galvani, que ficou com 7%.

A produção de 2010 foi ligeiramente maior que a de 2009, sendo que o complexo de Tapira-MG (Vale) respondeu por 33,4% da produção nacional, seguido de Catalão-GO (Anglo/Copebras), com 20,7% da produção, e de Araxá-MG (Vale), com 19%. Outras participantes importantes foram as de Catalão-GO (Vale) e Cajati-SP (Vale), seguidas pelas de Lagamar-MG, Angico dos Dias-BA-/PI e Irecê-BA, todas da Galvani. Em Irecê-BA, a extração é realizada no rejeito, estando as reservas exauridas [3].

3.3. Beneficiamento de Minérios fosfáticos

Como falado anteriormente podem são encontrados diferentes tipos de mineral apatita e, conseqüentemente, o desempenho frente aos processos de beneficiamento será diferente para cada um. Portanto, é de suma importância o conhecimento das propriedades físico-químicas desses minerais tais como estrutura cristalina, composição mineral, solubilidade, potencial zeta e mecanismos de adsorção atuantes para o estudo do desempenho da flotação.

As propriedades de solubilidade dos minerais levemente solúveis são importantes na determinação da composição química na superfície do minério e da fase aquosa, além de ajudar a identificar as espécies que originam a carga superficial/interfacial. Afetando também diretamente as possíveis reações e interações das espécies minerais presentes com os reagentes químicos usados no beneficiamento mineral [17].

No Brasil o beneficiamento de fosfatos é realizado a traves do processo de flotação. A flotação é um processo de concentração baseado, nas propriedades superficiais – hidrofobicidade – das partículas minerais presentes em suspensão aquosa. Sendo que a maioria dos minerais tem caráter hidrofílico então é necessário o uso de diferentes reagentes químicos, conhecidos como agentes modificadores, entre eles, agentes coletores e depressores. Os primeiros são capazes de tornar diversas espécies hidrofílicas em hidrofóbicas. O contrario acontece com os depressores, os quais tornam diferentes espécies hidrofóbicas em hidrofílicas ou inibem a adesão dos coletores na superfície mineral.

Dentre os agentes modificadores citados na literatura destacam-se:

- ✓ Depressores orgânicos: amidos não-modificados e modificados (dextrina), goma guar, carboximetilcelulose e polifenóis (taninos);
- ✓ Depressores inorgânicos: silicato de sódio, sulfeto de sódio, polifosfatos, dicromatos, fluoretos e certos ácidos inorgânicos;
- ✓ Reguladores de pH: carbonato e bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio e cal; e moduladores da composição iônica da polpa: EDTA, zeólitas, polifosfatos e bicarbonato de sódio.

O depressor é um modificador que tem como função inibir a adsorção do coletor sobre a superfície dos minerais sem interesse (ganga) por meio de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, formação de complexos (metal-depressor), ligações covalentes entre outros mecanismos. A interação dos modificadores na flotação de minerais levemente solúveis pode gerar os seguintes efeitos:

- ✓ Efeito direto sobre as propriedades dos minerais, tais como capacidade de adsorção e comportamento eletrocinético;
- ✓ Redução da adsorção do coletor sobre a superfície do mineral;
- ✓ Efeito sobre a composição química da polpa;
- ✓ Efeito sobre o processo de espumação.

Após a superfície de partículas de mineral de interesse ter sido tornada hidrofóbica e/ou a ganga mineral ter sido deprimida, estas podem ser separadas mediante a adição de bolhas de ar no sistema, as próprias atuam como carregadoras de partículas minerais hidrofóbicas, formando agregados de partículas hidrofóbicas aderidas às bolhas de ar, que por terem menor densidade aparente que o fluido, são conduzidos à superfície formando uma espuma onde são retidos e separados, enquanto as demais espécies minerais – ganga mineral –, por serem hidrofílicas, ficam mantidas na fase aquosa sendo coletadas no fundo do equipamento. Assim a separação seletiva depende das diferenças do comportamento hidrofóbico das partículas minerais presentes.

Como mencionado anteriormente o bom desempenho do processo de flotação depende da composição mineralógica do minério, logicamente que existem outros fatores que afetam esse desempenho como o uso de diferentes reagentes químicos, condições de trabalho, entre outros. Com tudo, as pesquisas são intensificadas, visando obter um melhor desempenho através do uso de novas técnicas ou diferentes reagentes químicos que permitam uma boa seletividade do mineral [4].

A grande maioria dos minérios fosfáticos brasileiros é de origem ígnea com diversos tipos de minerais de ganga, como por exemplo, temos a composição típica dos minérios de Tapira MG na Tabela 4. Na qual podemos ver magnetita,

carbonatos e quartzo como principais minerais de ganga presentes nesse tipo de minérios. Quando temos carbonatos presentes na ganga, a separação por flotação não é tão simples visto que esses minerais junto com a apatita apresentam propriedades químicas muito similares e se comportam de maneira semelhante na presença dos agentes coletores normalmente utilizados [8, 18].

Assim, as técnicas utilizadas para processar ou beneficiar minérios fosfáticos podem ser influenciadas por vários fatores, tais como. [6, 8, 10]

- ✓ Complexa mineralogia: Composição mineralógica, tipo de mineral, cristalinidade;
- ✓ Baixo teor de apatita: Esgotamento das jazidas de apatita de alto teor, o que implica o uso de jazidas com baixo teor do mineral;
- ✓ Minerais de ganga: Especialmente a presença de carbonatos, devido às similares características físico-químicas com apatita torna difícil uma separação seletiva entre ambos os minerais.

Tabela 4- Composição típica dos minérios de Tapira MG [5]

Minerais	% Minério Friável	% Minério Granulado	% ROM
Apatita	21	16	20
Magnetita	22	19	21
Calcita / Dolomita	2	21	7
Mica	22	6	18
Quartzo	10	21	13
Diopsídio	5	5	5
Perovskita/Anatásio	12	10	11
Opacos/Outros	6	2	5

Durante a flotação de minérios fosfáticos geralmente é usado o *Tall-oil* como coletor e amido de milho gelatinizado como depressor de minerais de ganga [5]. O *Tall-oil* apresenta uma maior predominância de ácido oléico (59%) sobre o linoléico (36%) e palmítico, a composição de ácidos graxos desse e outros típicos reagentes de flotação é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5- Composição de alguns óleos vegetais e animais (ácidos graxos) [19]

	Milho	Oliva	Arroz	Soja	Tall-oil
Octânico	-	-	-	-	-
Decanoico	-	-	-	-	-
Láurico	-	-	-	-	-
Mirístico	-	-	-	0,1	-
Palmítico	11,5	16,9	17,5	10,5	0,2
Esteárico	2,2	2,7	1,3	3,2	2,2
Oléico	26,0	61,0	39,9	22,8	59,3
Linoléico	-	14,8	39,1	54,5	36,8
Linolênico	58,7	0,6	0,3	8,3	-
Ricinoleico	0,8	-	-	-	-

Guimaraes et al., [19], em uma análise dos reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos, relataram que no Brasil as usinas de beneficiamento de minérios fosfáticos utilizavam, nas suas operações, o *Tall-oil* importado como coletor. Segundo os autores o bom desempenho do reagente era devido ao alto conteúdo de ácido oléico. Entretanto, em decorrência da necessidade de encontrar substitutos para o *Tall-oil* importado, o uso de diversos tipos de coletores alternativos foi pesquisado. Dentro deles o óleo de arroz – rico em ácido oléico e linoléico – segundo os autores o ácido linoléico era tão efetivo quando o oléico. Por outro lado, quando óleo de soja foi utilizado observou-se um baixo desempenho, devido ao maior conteúdo de ácido linoléico em comparação com o oléico, para compensar esse baixo conteúdo de ácido oléico foram realizados dois procedimentos, a hidrogenação do óleo de soja e a mistura com outro reagente rico em ácido oléico [19]. Algumas empresas de grande importância tais como a Fosfértil e Ultrafértil utilizam o óleo de soja hidrogenado como coletor. Enquanto a Bunge tem utilizado o sarcosinato como coletor na mina de Cajati [4].

Segundo Silva [11] na maior parte das plantas de flotação o *Tall-oil* foi substituído pelo óleo de arroz, reagente que tem menor custo e é mais seletivo em relação a carbonatos, uma vez que apresenta menor quantidade de ácido oléico (40%) e uma quantidade extra de palmítico (17,5%). A autora também afirma que o ácido linolênico e oléico são coletores mais eficazes para minerais de cálcio que o ácido palmítico. O *Tall-oil*, rico em ácido oléico e linoléico, fornece maiores recuperações de apatita, mas menores teores de concentrado. Já o óleo de arroz,

com uma quantidade menor de ácido oléico e linoléico, contém mais ácido palmítico e, portanto, produz concentrados com maiores teores e níveis de recuperação.

Além desses reagentes são usados outros como, óleos de milho, derivados da soja, etc. A utilização desses produtos como coletores depende de três fatores:

- ✓ Adequabilidade de sua coleta ao minério a ser concentrado.
- ✓ Preço e consumo unitário do reagente.
- ✓ Abundancia no mercado.

Tabela 6- Reagentes usados na flotação de minérios fosfáticos no Brasil [19]

Concentradora	Coletor	Depressor
Bunge / Araxá	Arroz / Sabão de óleo de soja	Amido de milho (local)
Bunge / Cajati	Sarcosinato	Amido de milho convencional & amido de milho local
Fosfértil / Tapira	Óleo de soja hidrogenado & óleo de soja hidrogenado + sulfocinato	Amido de milho convencional & amido de milho local
Ultrafértil/ Catalão	Óleo de soja hidrogenado	Amido de milho local
Copebrás / Catalão	Arroz / Sabão de óleo de soja	Amido de milho convencional & amido de milho local

Segundo Oliveira [5], no processo de flotação de diversas concentradoras do Brasil usa-se como coletor uma mistura de sais de ácidos graxos, obtida através da saponificação com hidróxido de sódio (NaOH), sob aquecimento moderado, do reagente produzido a partir da borra de óleo de soja, parcialmente hidrogenado, chamado “Hidrocol”. Outros coletores sintéticos usados são os sulfossuccinatos e os sulfossuccinamatos – produto da esterificação do ácido succínico – os que podem ser utilizados industrialmente, misturados aos sais de ácidos graxos em proporções bem menores, porque possuem um custo elevado. O amido de milho (ou fubá de milho), previamente gelatinizado com hidróxido de sódio, é empregado como depressor dos minerais de ferro, além de auxiliar na depressão de oxi-minerais de ganga. Uma revisão dos reagentes atualmente utilizados na

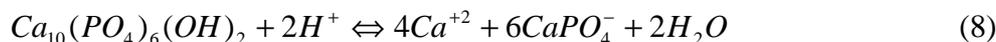
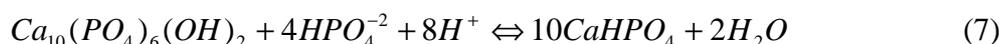
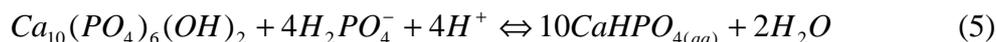
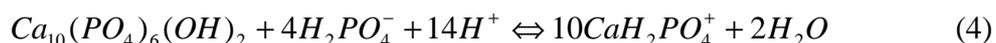
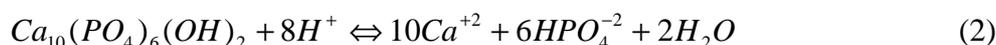
flotação de fosfatos de algumas plantas concentradoras no Brasil pode ser vista na Tabela 6.

Sis e Chander [9] apresentaram uma análise crítica dos reagentes usados na flotação de minérios fosfáticos. O estudo focalizou a separação de silicatos, carbonatos e argilas presentes na rocha fosfática, pois estes contaminantes devem ser reduzidos para atender a indústria de fertilizantes. Segundo eles os coletores mais amplamente utilizados são os ácidos graxos dentre os quais se destaca o ácido oléico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) na forma de oleato de sódio. Apesar de os ácidos graxos serem os coletores mais comumente utilizados na flotação direta dos minérios fosfáticos, outros tipos de coletores podem ser empregados. Assim, na coleta do mineral apatita, são utilizáveis os coletores aniônicos: dodecil fosfato dissódico, dodecil sulfato de sódio, fosfatos e sulfonatos etoxilados, hidroxamatos; coletor catiônico: Armak T amina e os coletores anfotéricos (podem agir como cátions ou como ânions): sarcosinato de sódio e Atrac 1562. Os autores mostraram também que coletores catiônicos, principalmente as aminas, são empregados na flotação reversa de silicatos. Ainda para silicatos, foram sugeridos coletores não-iônicos, como etoxilato de octifenol ou anfotéricos, como ácido aminopropiônico. Finalmente indicaram que entre os depressores orgânicos estão o amido de milho, depressor dos minerais de ferro e dos carbonatos, a carboximetilcelulose, depressor dos carbonatos e o silicato de sódio, depressor de sílica e dos carbonatos [9]. Respeito a flotação reversa os autores fazem referência ao ácido fosfórico, tripolifosfato de sódio, ácido difosfônico, ácido sulfúrico, carbonato/bicarbonato de sódio, ácido fluossilícico e amido como depressores da apatita.

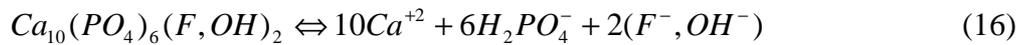
Snow e Zhang [20] compararam diferentes depressores para a flotação de minérios fosfáticos silicatados e carbonatados. Foi descoberto que o amido é o depressor ideal para a flotação da fração (-35 mesh) do minério silicatado, enquanto para a fração grossa (+35 mesh) o tripolifosfato de sódio era o mais adequado. No Brasil o amido de milho também tem sido amplamente utilizado como depressor de ganga na flotação de minério fosfático. A depressão é devido à presença de amilopectina e amilose na composição do amido, componentes que seriam os verdadeiros responsáveis da depressão.

3.4. Carga superficial de superfície mineral

O conhecimento das características eletrocinéticas de um mineral em solução aquosa é fundamental, pois, ajuda a elucidar os mecanismos envolvidos na adsorção dos reagentes de flotação na superfície do mineral [17], além de realizar um papel muito importante na resposta ao processo de concentração mineral (flotação). O desenvolvimento da carga superficial de um mineral resulta de diversos processos como dissolução, reações de hidrólise e complexação que ocorrem quando o mineral é suspenso em solução aquosa. Essas reações originam diversas espécies iônicas, espécies que são as responsáveis da carga superficial de um mineral. As espécies iônicas comuns ao sólido e à solução, que são responsáveis por determinar o potencial na interface sólido/líquido, são denominadas íons determinadores de potencial. Segundo Bassani [21], no caso do mineral hidroxiapatita, as espécies formadas devido a todos esses processos podem ser representadas pelas seguintes reações:



Como pode ser observado são várias as espécies formadas e responsáveis pela carga superficial da hidroxiapatita. Entretanto, sabendo que apatita é considerada um grupo de minerais, a formulação química irá variar consideravelmente dependendo do tipo de apatita, e por tanto, também as espécies formadas em solução. Um exemplo poderia ser o caso da fluorapatita, onde as reações 16-19 deveriam ser consideradas, além de reações de formação de complexos.



Outro exemplo pode ser a Wavellita – fosfato secundário $[Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O]$, geralmente encontrada em minérios de ferro –. Onde as espécies relacionadas aos íons de alumínio, assim como, as espécies relacionadas aos ácidos derivados do fósforo serão envolvidas nas reações (Reações 20 – 26) [22]; e assim as espécies responsáveis pela carga superficial serão diferentes das outras espécies formadas por outro tipo de apatita.



Entretanto, dentro do grupo de minerais que podem ser explorados para a produção de fertilizantes, as espécies iônicas desenvolvidas por eles e consideradas como íons determinadores de potencial desse grupo de minerais são

os íons OH^- e H^+ e PO_4^{3-} ; ainda existe certa controvérsia na função realizada pelos íons Ca^{2+} e F^- , sabe-se que a presença deles afeta o potencial zeta, mas há dúvida na sua inclusão como íons determinadores de potencial.

Assim, em forma geral vemos que a carga superficial e o ponto isoelétrico de um mineral varia numa ampla faixa de pH e depende de diferentes fatores como: origem, composição e pureza do mineral, além das condições tomadas para realizar os ensaios como: o método experimental usado, a composição eletrolítica da solução e o tempo de contato.

3.4.1. Potencial Zeta da Apatita

Na literatura pode ser observada uma grande variação no valor do ponto isoelétrico da apatita. Encontrando valores do PIE desde 2 até 8, a razão para essa diferença depende da origem, composição entre outros fatores já mencionados anteriormente.

Diferentes autores [23, 24] chegaram às seguintes considerações sobre a carga superficial da apatita:

- ✓ O PIE da apatita varia numa ampla faixa de pH dependendo da composição e origem da apatita.
- ✓ O potencial zeta depende da composição eletrolítica da solução em suspensão.
- ✓ O potencial zeta da apatita varia com o tempo de contato do mineral em suspensão.

O mesmo pode ser observado no trabalho de Barros et al., [25] que estudaram a flotabilidade de apatitas de diferente origem. A partir da análise dos gráficos de potencial zeta (Figura 2) em função do pH, eles sugerem que a carga superficial das apatitas primárias (origem magmático) são mais negativas que das secundárias (origem hidrotérmica). A presença dos anions OH^- na estrutura dessas apatitas explicaria essa alta carga superficial.

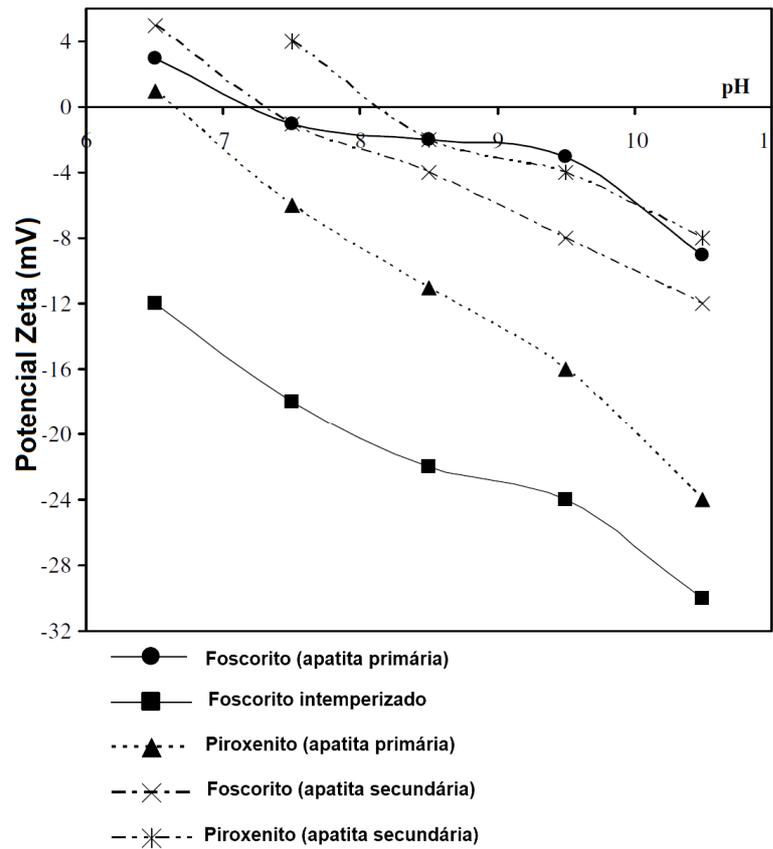


Figura 2- Potencial Zeta de apatitas e ganga mineral em função do pH. [25]

Sendo que a apatita é bastante tolerante a substituições isomórficas, pode apresentar na sua estrutura a presença de outros íons como é o caso da *Wavellita*. Que apresenta um valor do PIE diferente, em torno de 4.2 [22, 26] como pode ser observado na Figura 3.

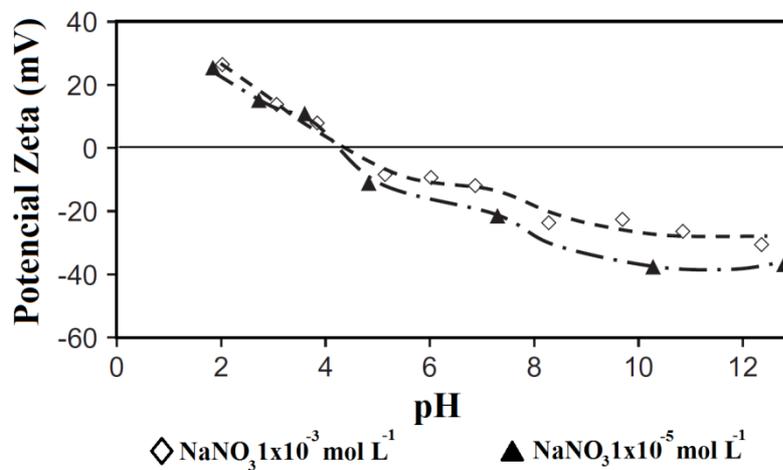


Figura 3- Potencial zeta da Wavellita [26]

Como já mencionado anteriormente outros fatores que podem causar os diferentes valores do PIE da apatita são o uso de diferentes métodos experimentais e o tempo de contato do mineral em suspensão. Segundo Bassani [21] o ponto de carga zero da apatita fica em torno de 6.77, usando o método de “variação de pH”. Somasundaran [24] reportou o PIE da fluorapatita – determinado através da técnica de potencial de escoamento “Streaming potencial” – com um valor de pH 4 o qual mudou para um valor de pH 6 após um tempo de equilíbrio de 40 minutos.

No trabalho de Dos Santos [17], observa-se uma diferença nos valores do PIE de duas diferentes amostras de apatita. Novamente, essa variação é dependente da fonte do mineral e do método de determinação. Usando medidas eletroforéticas a autora encontrou que valores de PIE variavam na faixa de pH de 3,5 e 4,5 (Figura 4). Já usando o método de *Mular & Roberts* as mesmas amostras apresentaram valores de PIE de 7,2 e 7,4 (Figura 5).

A autora também afirma que, é possível determinar o tipo de interação entre o mineral e o coletor a partir da análise dos resultados de potencial zeta. Após interação com diferentes coletores aniônicos, observa-se uma modificação no perfil do potencial zeta da apatita (Figura 6), o que confirmaria a adsorção do reagente na superfície do mineral.

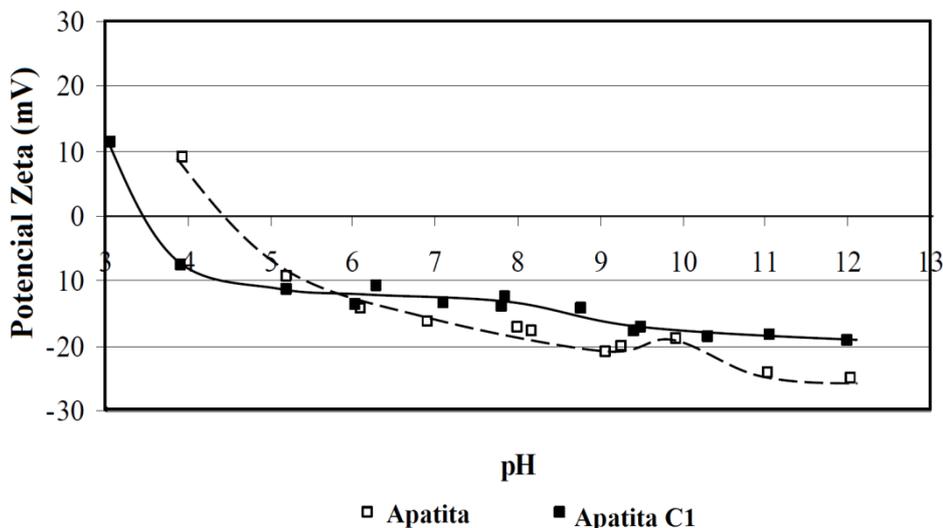


Figura 4- Potencial zeta das apatitas em função do pH (KNO₃; 10⁻³M). [17]

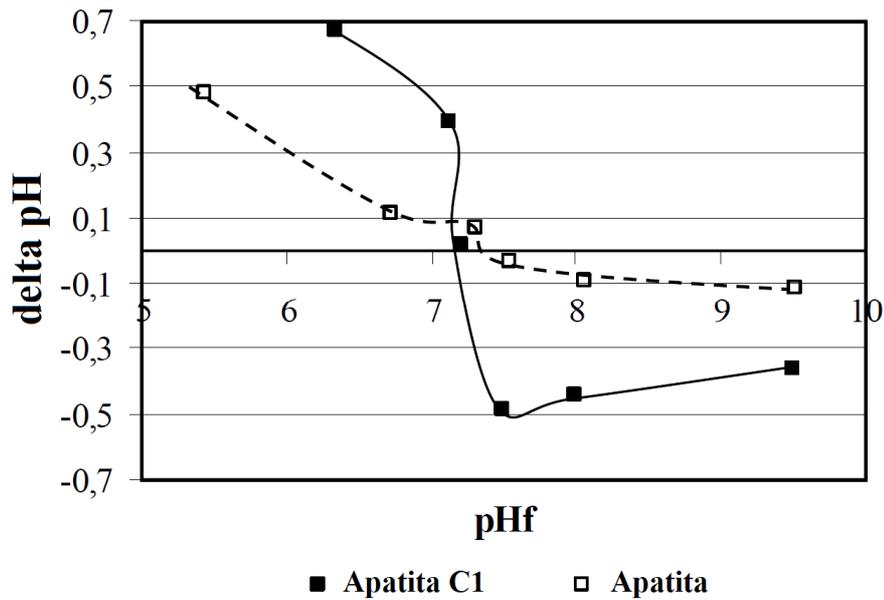


Figura 5- Condição de carga zero para apatitas metodologia de Mular & Roberts [17]

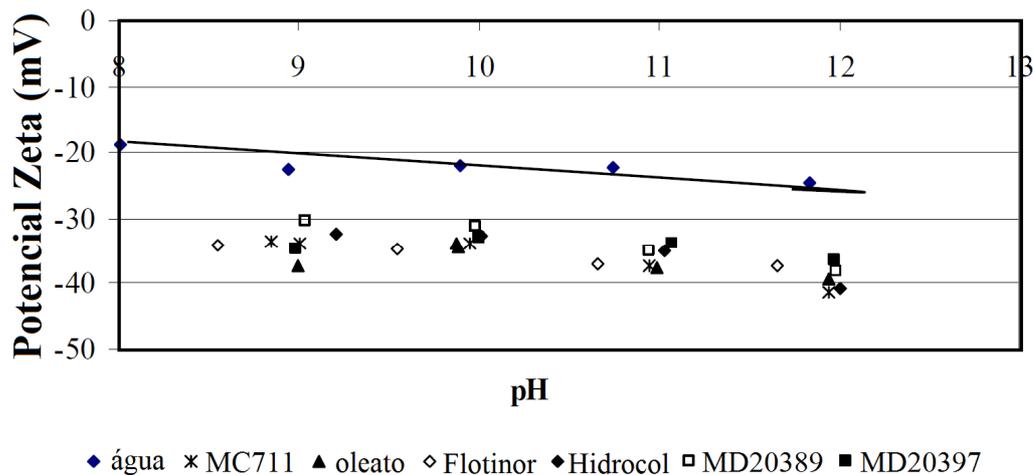


Figura 6- Potencial zeta da apatita na presença dos coletores aniônicos em função do pH. (Oleato: 4×10^{-5} M; KNO_3 : 10^{-3} M) [17].

Da Figura 6 observa-se que o valor absoluto do potencial zeta aumenta após interação com os coletores. A superfície do mineral torna-se mais negativa após contato com os reagentes. Sabendo que nessa faixa de pH a superfície da apatita tem carga negativa, comprovar-se-ia uma adsorção química na faixa de pH alcalina [17]. A mesma conclusão foi dada por Kou et al., [27] quem observou um PIE da hidroxiapatita igual a 4, o qual torna-se mais negativo após interação com diferentes coletores e com um PIE menor que 4. Finalmente Hu e Xu [28]

afirmaram que o valor inicial do PIE de uma amostra de apatita tinha um valor de 3, sofrendo uma mudança até um valor igual a 4 após interação com o coletor BABP (Ácido benzo amino benzil fosfórico).

3.4.2. Potencial zeta do Quartzo

No estudo de Barros et al., [25] mencionado anteriormente, também foi estudada a flotabilidade da ganga mineral presente. A partir da análise dos gráficos de potencial zeta (Figura 7). Pode ser observado que os minerais pertencentes à classe de silicato, quartzo, piroxeno e vermiculitas apresentaram superfície negativa, provavelmente devido a presença de anions SiO_4^{4-} .

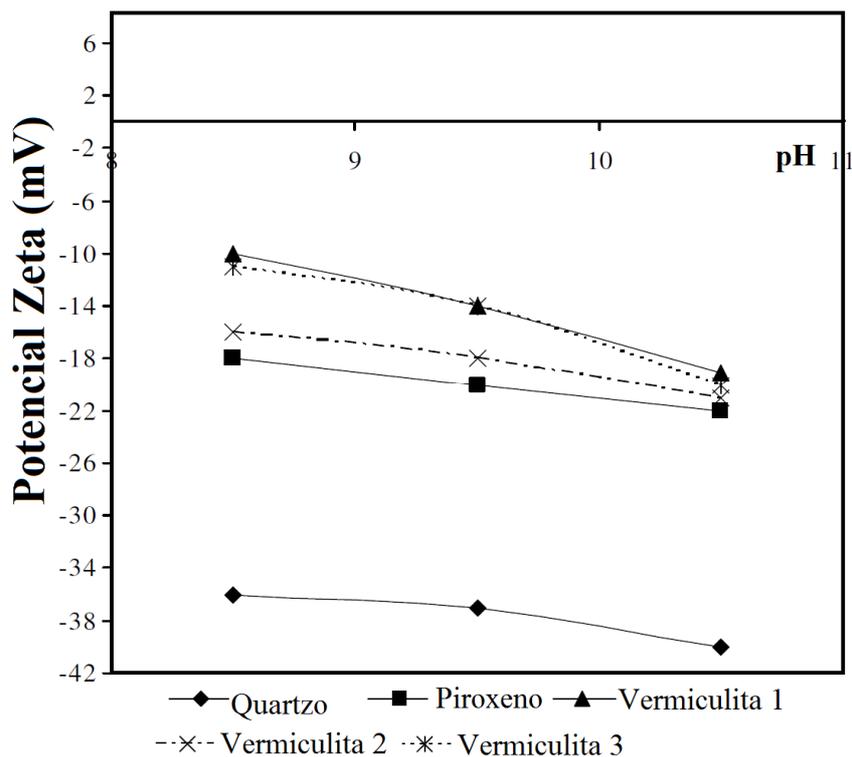


Figura 7- Potencial Zeta de apatitas e ganga mineral em função do pH [25]

Da mesma forma, no trabalho de Lopes [29] foram realizadas medidas de potencial zeta de quartzo e hematita, encontrando o PIE do quartzo em pH igual a 1,8 e da hematita em pH igual a 7,5.

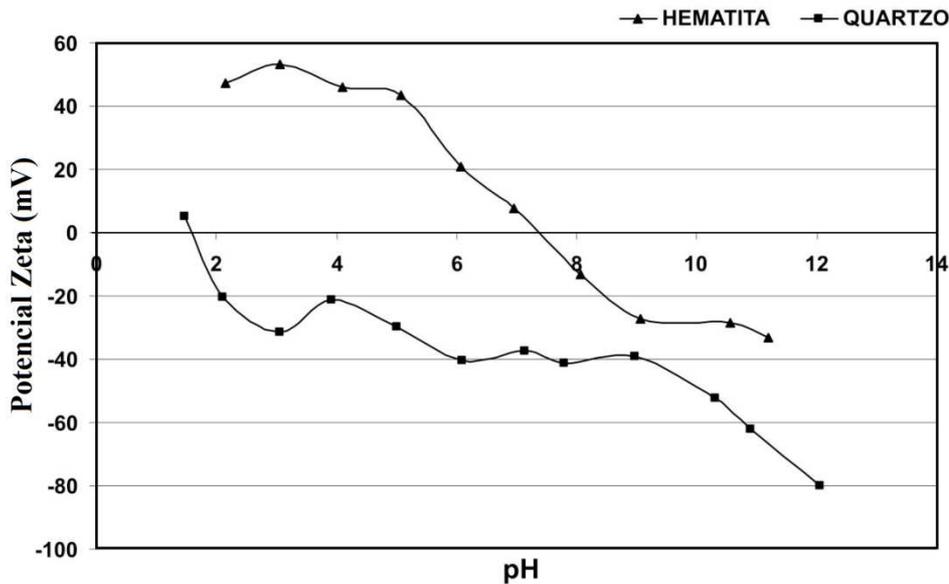


Figura 8- Potencial Zeta de hematita e quartzo em função do pH.[29]

Turrer, H.[30] mediu o potencial zeta do quartzo e encontrou um PIE em torno de pH 3. Condicionamento com amido não alterou de forma significativa o potencial zeta do quartzo, enquanto o condicionamento com amina alterou o próprio fortemente. O autor afirma que a diminuição do pH resulta na diminuição da carga superficial, o que levaria ao aumento da atração eletrostática entre o reagente e o mineral. Outros estudos mostraram valores de PIE do quartzo em torno de 2,5 [31, 32], e em torno de 2 [33].

3.5. Bioflotação Mineral

A Biotecnologia Mineral é uma área do conhecimento de caráter multidisciplinar; representa o conjunto de métodos aplicáveis às atividades de beneficiamento mineral e hidrometalurgia associados à complexidade dos microrganismos de natureza vegetal, animal e seus derivados conciliados às constantes inovações tecnológicas. A biotecnologia transforma a vida cotidiana e seu impacto atinge vários setores produtivos, notadamente os da indústria mineral e extrativa. Recentes desenvolvimentos na área além de oferecer uma alternativa para processar minérios, oferecem métodos alternativos para enfrentar os problemas ambientais resultantes do processamento de minerais [14].

Recentemente a indústria mineral vem lidando com diversos desafios gerados da crescente demanda mundial por matéria prima mineral o que incentiva:

- ✓ Exploração de jazidas de baixo teor e/ou complexas associações mineralógicas.
- ✓ Tratamento de rejeitos e finos oriundos das próprias atividades de mineração.
- ✓ Redução do consumo de energia e água.
- ✓ Redução dos custos do capital ou investimento.

Sendo considerada, também, a preservação do meio ambiente, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias complementares às técnicas convencionais empregadas na concentração mineral, além da continua busca de novos reagentes menos agressivos ambientalmente e capazes de apresentar melhor desempenho no processo.

Nesse contexto, surge o biobeneficiamento o qual se refere à concentração seletiva de constituintes minerais desejados de um minério através da interação com microrganismos. O biobeneficiamento inclui dois processos a bioflotação e a biofloculação; o primeiro, assim como a flotação, explora as diferenças nas características superficiais dos sólidos suspensos em meio aquoso controlando sua energia superficial e tensão interfacial (Leja, 1982 apud Pecina *et al.*, [34]) por meio de micro-organismos com propriedades hidrofóbicas, os quais cumprem as funções dos agentes convencionais da flotação mineral [34, 35]. A bioflotação torna-se bastante atrativa por apresentar grande potencial tecnológico e ambiental, flexibilidade na seleção de cepas e potencial seletividade [14]. Tais fatos têm conduzido ao desenvolvimento de pesquisas fundamentais na área visando: a interação, adesão e adsorção dos microrganismos na superfície mineral, e a flotabilidade do mineral após da interação, avaliando o desempenho dos biorreagentes usados e, assim, determinar o uso total ou parcial desses biorreagentes na flotação de minérios [34, 35].

No processo de bioflotação, uma das etapas mais importantes é a adesão da célula bacteriana à superfície do mineral; o ideal seria uma adesão seletiva dessa

bactéria sobre o mineral desejado, alterando suas propriedades superficiais e promovendo, assim, a separação do mineral [36]. Microrganismos e/ou seus produtos metabólicos podem modificar a superfície mineral, tanto 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. Ambas as interações levam a alterações na superfície mineral, tornando-a hidrofílica ou hidrofóbica devido à presença de grupos apolares e polares na parede celular ou nos produtos metabólicos e, assim, serem aplicados na flotação e floculação de minerais. [14, 37]. Segundo Vilinska e Rao [37] são três os mecanismos fundamentais através dos quais a modificação do caráter hidrofóbico da superfície pode ocorrer: adesão das células microbianas ao substrato sólido, reações de oxidação de espécies químicas contidas na parede celular nos sítios ativos da interface mineral e adsorção e/ou reações químicas com os produtos metabólicos na superfície mineral.

Na literatura pode ser encontrada uma grande quantidade de artigos referentes à bioflotação de minerais sulfetados e oxidados, dentre deles a maior parte são relacionados com sulfetos. Nesses trabalhos é encontrado o uso de bactérias como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, entre outras, bactérias geralmente usadas na biolixiviação de sulfetos. Na maioria desses trabalhos os microrganismos atuam como agentes depressores do mineral de interesse. Apesar do grande incremento na pesquisa no assunto, a aplicação em minerais oxidados é menor, mas na maioria dos casos os microrganismos empregados atuam como agentes coletores. Apesar da grande variedade de microrganismos usados na bioflotação mineral, existem dois tipos de cepas que têm sido mais estudadas, a *Mycobacterium phlei* e a *Paenibacillus polymyxa*, microrganismos usados tanto no processamento de minerais sulfetados assim como no processamento de minerais oxidados, alguns desses trabalhos podem ser vistos na Tabela 7.

O bom desempenho dessas cepas na bioflotação mineral levou os pesquisadores a aprofundar mais na parte biológica das bactérias, assim, além de usar os microrganismos no processo de bioflotação também são usados os seus produtos metabólicos extraídos. Dentre deles, diferentes tipos de bioproteínas e

polissacarídeos. Os quais seriam os verdadeiros responsáveis de fornecer o caráter hidrofóbico ou hidrofílico aos minerais.

Tabela 7- Algumas bactérias usadas em biobeneficiamento mineral

Biorreagente	Sistema	Função	Autor
<i>M. phlei</i>	Hematita	Coletor	Dubel <i>et al.</i> , [38].
	Apatita - Dolomita	Coletor	Zheng <i>et al.</i> , [39, 40, 41].
	Finos de hematita	Coletor & Floculante	Yang <i>et al.</i> , [42].
	Finos de Carvão	Coletor & Floculante	Raichur <i>et al.</i> , [43].
<i>B. subtilis</i>	Finos de carvão	Floclulante	Vijayalakshmi e Raichur, [44].
<i>A. Ferrooxidans</i>	Carvão	Depressor de Pirita	Amini <i>et al.</i> , [45].
<i>Surfactante- Pseudomonas aeruginosa</i>	Carvão	Espumante	Fazaelipoor <i>et al.</i> , [46].
<i>B. lichenformis</i> ,	Apatita - Dolomita	Depressor de Apatita	Smith e Miettinen [47].
<i>B. Carnosus</i>	Apatita-calcita-Q	Coletor de apatita	Smith e Miettinen [47].
<i>B. Firmus</i>	Apatita-calcita-Q	Coletor de apatita	Smith e Miettinen [47].
<i>T. Ferrooxidans</i>	Pirita- Calcopirita	Depressor de pirita	Hosseini <i>et al.</i> , [48].
<i>L. Ferrooxidans</i>	Pirita-calcopirita	Depressor de calcopirita	Vilinska e Rao [37].
<i>T. Thiooxidans</i>	Galena-Esfalerita	Coletor de esfalerita	Santhiya <i>et al.</i> , [49].
<i>E. coli</i>	Quartzo	Coletor	Faharat <i>et al.</i> , [50].
<i>D. desulfuricans</i>	Hematita-quartzo	Coletor de quartzo	Pakrasan e Natarajan [51].
<i>R. opacus</i>	Calcita-Magnesita	Coletor	Botero <i>et al.</i> , [52, 53].
	Hematita-Quarzo	Coletor	Mesquita <i>et al.</i> , [54].
<i>P. polymyxa</i>	Hematita, corundum, calcita, quartzo.	Ativador de quartzo	Deo e Natarajan [55, 56].
	Pirita-esfalerita	Depressor de pirita	Patra e Natarajan [57].
Proteínas & Polissacarídeos – <i>P. polymyxa</i>	Quartzo, esfalerita, pirita, calcopirita, galena.	Depressor de P & C Coletor de G, Q, E,	Patra e Natarajan [58].
	Calcopirita, galena	Ativador de galena	Patra e Natarajan [59].
	Galena-esfalerita	Depressor de galena	Sumbramanian <i>et al.</i> , [60].

3.5.1. Caracterização dos microrganismos

As bactérias 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 μm . Como todas as células, elas são delimitadas por uma membrana celular de $\sim 70\text{\AA}$ de espessura (membrana plasmática), que consiste em uma bicamada lipídica contendo proteínas inseridas. A grande maioria dessas células é envoltas por uma parede celular polissacarídica rígida e com espessura de 30 a 250 \AA que protege a célula contra injúria mecânica e impede sua ruptura em meio hipotônico [61]. A estrutura básica de uma bactéria Gram-positiva pode ser vista na Figura 9.

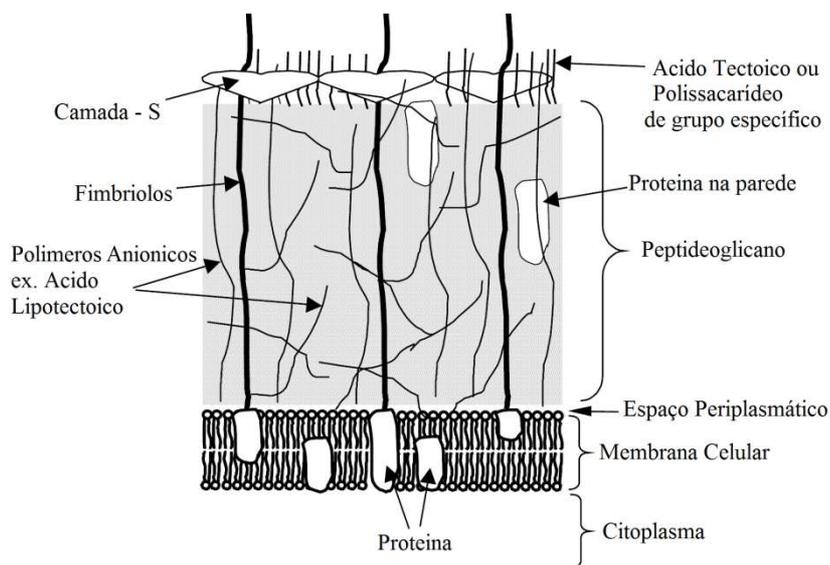


Figura 9- Típica parede celular de uma bactéria Gram-positiva [62].

As bactérias podem ser classificadas por vários critérios (Figura 11). Uma forma de classificação é de acordo à coloração Gram. A diferença na resposta à coloração Gram é relacionada às diferenças químicas e estruturais na parede celular. As bactérias Gram-positivas são distinguidas das Gram-negativas de acordo com a capacidade de captar a coloração de Gram (procedimento no qual as células fixadas pelo calor são tratadas sucessivamente com corante violeta cristal e iodo e descoradas com etanol ou acetona). As bactérias Gram-negativas possuem

uma membrana externa complexa que envolve sua parede celular e exclui a coloração de Gram, enquanto as Gram-positivas não possuem essa membrana.

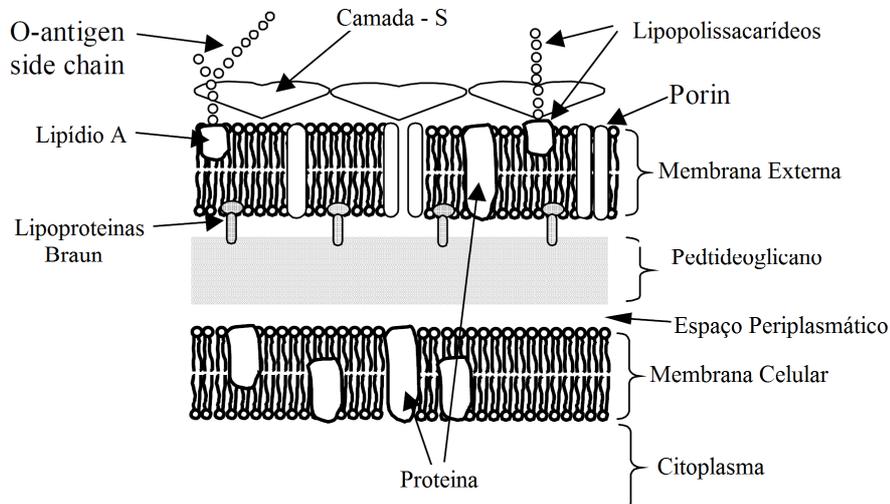


Figura 10- Típica parede celular de uma bactéria Gram-negativa [62]

As bactérias Gram-positivas apresentam uma parede celular espessa (~250Å) ao redor de sua membrana plasmática, enquanto as bactérias Gram-negativas apresentam uma parede celular fina (~30Å) coberta por uma membrana externa complexa.

As paredes celulares das bactérias constituem-se de cadeias polipeptídicas e polissacarídeos ligados covalentemente, os quais formam uma molécula em forma de saco que envolve completamente a célula. Essa moldura é denominada peptidoglicano ou mureína. As superfícies das bactérias Gram-positivas são cobertas por ácidos teicóicos responsáveis por até 50% do peso seco das suas paredes celulares. Os ácidos teicóicos são polímeros de glicerol ou ribitol ligados por ligações fosfodiéster. As membranas externas de bactérias Gram-negativas são compostas por lipopolissacarídeos complexos, proteínas e fosfolípidos, organizados de uma forma complexa.

A outra forma de distinguir bactérias é de acordo aos requerimentos nutricionais. Se a célula requer complexas moléculas orgânicas do tipo que

normalmente seria fornecida pela destruição de outras células, é chamada *heterotrófica*. Quando a célula pode utilizar o CO₂ do ar, reduzindo-o aos compostos orgânicos necessários, a célula é chamada autotrófica. Se a energia requerida para a redução do CO₂ é obtida da luz via fotossíntese, a célula é *fotoautotrófica*. Se a energia é fornecida pela oxidação de compostos inorgânicos como Fe²⁺, S, H₂, NH₃, etc. a célula é *quimiautotrófica*

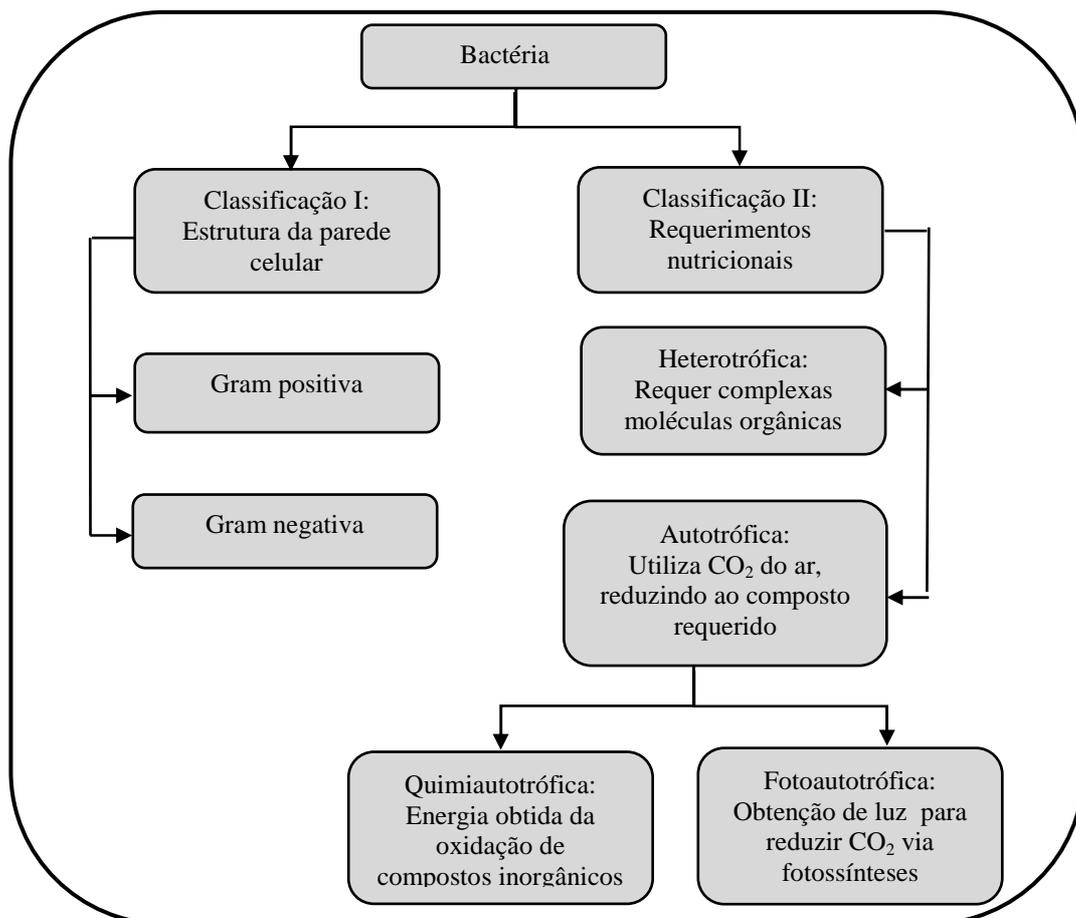


Figura 11- Típica classificação de bactérias, segundo a estrutura da parede celular e requerimentos nutricionais.

O emprego de micro-organismos e/ou seus derivados como agentes coletores ou depressores na bioflotação é determinado pela existência de diversos grupos funcionais (fosfatos, aminas, amidos, carboxilas) presentes nas moléculas que conformam a parede celular da bactéria. Grupos que fornecem ao micro-organismo características similares aos reagentes usados na flotação convencional

de minerais [38, 41, 48, 54, 55], sendo assim, é indispensável saber a composição desses micro-organismos e confirmar a presença desses grupos. Geralmente, a parede celular de uma bactéria é composta, principalmente, de polímeros como peptideoglicano, além de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), fosfoglicerídeos, fosfolipídeos, proteínas e ácidos orgânicos como ácido micólico. Dentre esses compostos encontramos os diversos grupos funcionais já mencionados, entre outros, segundo Volesky (2003) (apud Bueno [63]) os principais grupos ionizáveis nos componentes macromoleculares biológicos podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8- Principais grupos ionizáveis nos componentes macromoleculares biológicos susceptíveis de participar na ligação de metais pesados [63].

Grupo Funcional	Fórmula	pKa	Átomo ligante	Localização
Hidroxila	R-OH	9,5 – 13	O	Polissacarídeos, Ácidos urônicos, Aminoácidos.
Carbonila	R>C=O		O	Peptídeos
Carboxila	R-COOH	1,4 – 4,7	O	Ácido Urônico, Aminoácidos.
Sulfídrica	R-SH	8,3 – 10,8		Aminoácidos
Amina	R-N<H	8 – 11	N	Quitosana, Aminoácidos.
Amina quaternária		13	N	Peptidoglicano.
Amida	RC<O-NH ₂	--	N	Aminoácidos.
Fosfato	R-P(O)(OH) ₂	9,2 – 2,1 6,1 – 6,8	O	Fosfolipídios.

Assim, a composição da parede celular determina a capacidade de adesão das bactérias sobre diferentes tipos de superfícies, além de dar origem à carga na superfície microbiana. Do mesmo modo que na interface sólido/líquido, as propriedades de carga superficial dos microrganismos podem ser caracterizadas pelo potencial zeta e o ponto isoelétrico estabelecido por medidas de mobilidade

eletroforética. O ponto isoelétrico indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do microrganismo e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga total no plano de cisalhamento seja nula.

O ponto isoelétrico (PIE) do microrganismo é determinado pela presença dos grupos funcionais e o balanço das cargas aniônicas e catiônicas [37, 50]. Geralmente, a tendência do PIE é ser negativo devido à predominância dos grupos aniônicos sobre os grupos catiônicos presentes na parede celular [64], além da presença de peptidoglicano rico em grupos aminas e carboxilas. Outros componentes que contribuem para a carga negativa são os ácidos teicóicos ricos em fosfatos. Portanto, as células adquirem carga através da ionização dos grupos funcionais presentes na superfície da parede celular, o que implica, que a carga superficial dependa do pH da solução [14, 35].

A hidrofobicidade das bactérias pode ser considerada como o fator mais importante na aplicação desses microrganismos no beneficiamento mineral. Dependendo do gênero e da espécie, podem apresentar caráter hidrofóbico ou hidrofílico, ou seja, tem caráter anfipático. Além disso, diversos autores [52, 54] atribuem o grau de hidrofobicidade à proporção dos grupos graxos em relação aos grupos funcionais hidrofílicos presentes na superfície celular, e ao caráter ácido/básico da superfície celular. Já Deo e Natarajan [55] afirmam que a presença de polissacarídeos na superfície celular oferece um caráter hidrofílico às bactérias e aos minerais com que interagem, enquanto os compostos protéicos fornecem um caráter hidrofóbico.

3.5.2.

Uso de bactérias e/ou produtos metabólicos como reagentes de flotação

As condições, em geral, que um microrganismo precisa ter, para ser usado como reagente coletor na flotação mineral, são: apresentar características hidrofóbicas na sua superfície e ser capaz de aderir à superfície do mineral, se o microrganismo cumprir com esses dois requisitos é capaz de tornar uma superfície mineral em hidrofóbica e desta forma, promover a flotação daquele mineral. No

entanto microrganismos também podem cumprir um papel depressor. Ou seja, se o microrganismo apresentar caráter hidrofóbico poderá atuar como coletor, no caso de apresentar caráter hidrofílico fará o papel de depressor do mineral. Esse fato pode ser comprovado nas medidas de ângulo de contato do mineral antes e após interação com o biorreagente.

Na literatura, podemos encontrar vários trabalhos focados nesse comportamento (coletor ou depressor), segundo Zheng e Smith [41], a depressão de um mineral após interação com a bactéria pode resultar da:

- ✓ Oxidação da superfície, causada pela bactéria ou por modificação complementar da superfície tornando o mineral menos fluatável.
- ✓ Adesão ao mineral impedindo, de forma parcial ou total, uma subsequente adesão de coletor.

As bactérias podem apresentar um comportamento seletivo, quer dizer que elas podem ser aderidas especificamente na superfície de um determinado mineral, modificando, assim, suas características superficiais e causando um maior efeito coletor ou depressor desse mineral em comparação com outro. Tal comportamento dependerá do sistema mineral em estudo, sendo possível ter uma dupla função, promovendo a flotação, sob certas condições, enquanto incrementando a depressão sob outras condições [35].

Segundo Mesquita *et al.*, [54] a bactéria *M. phlei* é um exemplo de atuação depressora e coletora, dependendo do sistema mineral em estudo. Esse microrganismo, além de negativamente carregado, possui uma superfície altamente hidrofóbica, com ângulo de contato próximo de 70°. Essas propriedades surgem, em grande parte, devido à presença de ácidos graxos em sua superfície. Os principais componentes da parede celular de *M. phlei* são glicolipídeos, fosfolipídios e lipídeos livres (Misha *et al.*, 1993 *apud* Mesquita *et al.*, [54]). Espectros de infravermelho mostraram a presença de grupos funcionais na superfície, os quais contem R-COOH, R-NH₂, R-OH, R-(CH₂)_n-CH₃, R-CONH-R, (RO)₂HO-P=O e R-C-O-C-R, ou seja, principalmente grupos polares e apolares estão presentes. A presença dos grupos polares atribui um caráter negativo à

superfície, enquanto os grupos apolares tornam hidrofóbica a superfície da bactéria. Outro trabalho usando essa bactéria pertence aos autores Yang *et al.*, [42], usando o microrganismo para flotar finos de hematita. O foco desse trabalho foi quantificar a adsorbabilidade da bactéria na superfície do mineral através de espectros de infravermelho, cujos resultados mostraram a presença de grupos – $(CH_2)_n$, $-(CH_2(-CH_3))$, carboxila, carbonila, hidrocarbonetos aromáticos e carboxila sob a superfície da hematita. Os autores afirmam que dentre esses grupos os cinco primeiros contribuíram para a adsorção física e somente o grupo carboxila permite adsorção química na superfície da hematita.

Outra cepa bacteriana bastante usada no bioprocessamento mineral, tanto de oxi-minerais como sulfetos, é a bactéria *P. polymyxa*, bactéria associada com depósitos de minérios de bauxita e ferro. A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura usando essa bactéria é do grupo do Natarajan, N.K., um dos primeiros usos foi na biolixiviação de minérios de bauxita de baixo teor para remoção de cálcio, ferro e outras impurezas, minério usado como matéria-prima na manufatura de abrasivos, refratários e cerâmicos [35]. O trabalho de Deo e Natarajan [55] objetivou o estudo da interação dessa bactéria com diversos minerais tais como hematita, corundum, calcita e quartzo. Os autores indicaram que a bactéria pode alterar, de forma significativa, a química superficial desses minerais. Nos resultados observou-se um incremento na flotabilidade do quartzo, enquanto as flotabilidades do corundum, calcita e hematita foram deterioradas devido às interações com a bactéria. Além disso, observou-se uma variação nos valores do ângulo de contato, que para o quartzo aumentou de 50° para 76°; enquanto para hematita, corundum e calcita o ângulo diminuiu de um valor inicial de 40°. Dessa forma, ficou claro que interações com as células da bactéria tornaram o quartzo mais hidrofóbico podendo ser flotado enquanto a hematita, corundum e calcita tornaram-se mais hidrofílicos sendo deprimidos. Os autores também indicaram que a adição de pequenas quantidades de um coletor tal como uma amina catiônica pode incrementar, ainda mais, a separação por flotação.

Num outro trabalho publicado por Natarajan, [35] o qual é uma revisão de muitos outros trabalhos aplicados ao bioprocessamento de minerais, o autor afirma que a bactéria *P. polymyxa*, assim como seus produtos metabólicos,

principalmente exopolissacarídeos e proteínas, interagem, efetivamente, com óxidos minerais e modificam, de forma significativa, a sua superfície química. Essa modificação da superfície pode ser demonstrada observando as mudanças nos valores dos pontos isoeletrônicos dos minerais, antes e após interação com a bactéria (Tabela 9). Tais significantes mudanças no PIE dos minerais podem ser indicativos de interação química. A flotabilidade desses minerais também pode ser vista nessa tabela, cujos resultados mostram a flotabilidade do quartzo e da caulinita sendo promovida pela interação bacteriana enquanto a flotabilidade da calcita, corundum e hematita suprimida.

Tabela 9- Valores do PIE de diversos minerais antes e após interação com a bactéria *P. polymyxa* [35]

Mineral	pH correspondente ao PIE		Porcentagem de Flotação	
	Antes da interação	Após interação	Antes da interação	Após interação
Quartzo	1.7 – 1.8	3.6 – 3.8	4	60 – 80
Caolinita	1.8 – 2.0	2.5 – 3.0	38	80 – 90
Corundum	7.0 – 7.2	2.0 – 4.0	5	2 – 10
Hematita	5.8 – 6.0	2.0 – 4.0	4	2 – 4
Calcita	--	--	8	7 – 8

Como falado anteriormente, a bactéria *P. polymyxa* é capaz de produzir exopolissacarídeos e proteínas, além de ácidos orgânicos tais como ácido oxálico, fórmico e acético, os quais têm uso nos processos de beneficiamento mineral [58]. Patra e Natarajan, [58] avaliaram o uso das proteínas extraídas da bactéria *P. polymyxa* como reagentes de flotação de pirita, calcopirita, quartzo, galena e esfalerita. Os resultados de adesão mostraram uma preferência na adsorção das proteínas nas amostras minerais de pirita e calcopirita (Figura 12a.). Coisa que não foi observada nos resultados dos ensaios de microflotação dos minerais com as proteínas (Figura 12b), observou-se baixas recuperações da pirita e calcopirita, enquanto, foram observadas maiores recuperações de quartzo, esfalerita e galena. Sugere-se, então, que as proteínas extraídas funcionariam como agentes depressores para pirita e calcopirita, e como agentes coletores para os outros minerais.

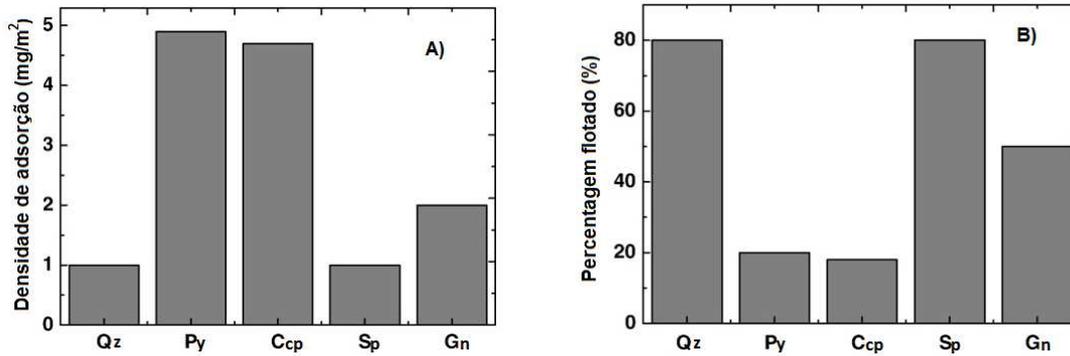


Figura 12- a) Densidade de adsorção da proteína extraída da bactéria *P. polymyxa*; b) Flotação mineral após interação com as proteínas (Q: quartzo, P: pirita, C: calcopirita, S: esfarelita, G: Galena). [58]

As bactérias *Leptospirillumferrooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans* usadas na biolixiviação de sulfetos minerais devido à função oxidante, também foram utilizadas em alguns estudos de bioflotação e biofloculação de sulfetos minerais. Chandraprabha e Natarajan [66] usaram a bactéria *A.ferrooxidans* na flotação de pirita e calcopirita usando PIPX como coletor. Os autores observaram uma maior afinidade da bactéria pela pirita, sendo deprimida, assim dando lugar a uma flotação seletiva da calcopirita. Esse comportamento pode ser observado na Figura 13 comparando a flotação desses minerais usando coletor PIPX com a flotação dos mesmos em presença da bactéria.

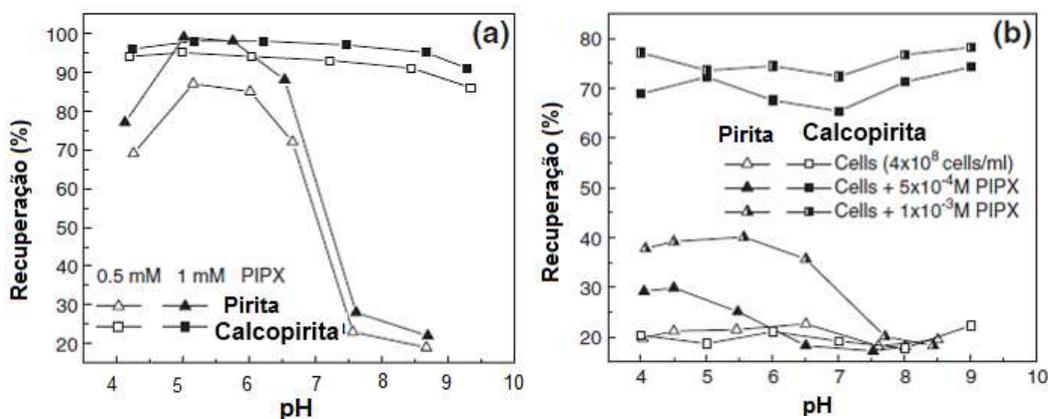


Figura 13- a) Comportamento da flotação da pirita e calcopirita em função ao pH e diferentes concentrações de coletor (PIPX); b) Efeito das células na flotação de pirita e calcopirita [66].

Já no trabalho de Vilinska e Rao [37] usou-se a bactéria *L. Ferrooxidans* na flotação dos mesmos minerais (pirita e calcopirita) usando xantato como coletor. Neste caso, os resultados mostraram um comportamento diferente ao estudo anterior, uma maior afinidade da bactéria pela calcopirita, a qual foi deprimida, assim, dando lugar a uma zona potencial para flotação seletiva entre ambos os minerais como pode ser visto na Figura 14.

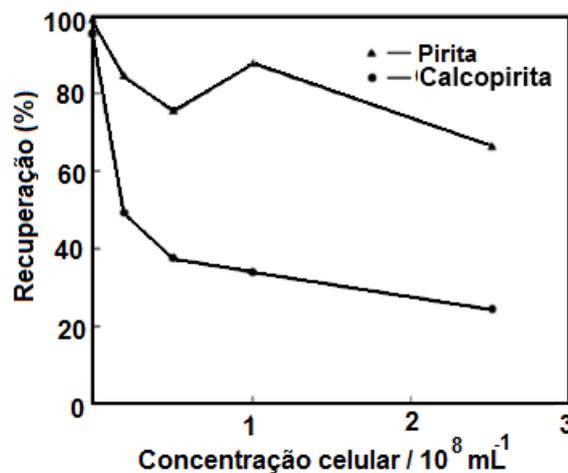


Figura 14- Flotação de pirita e calcopirita em presença de células de *L. Ferrooxidans*, usando xantato como coletor [37].

3.5.2.1. Cepa *Rhodococcus Opacus*

A bactéria *Rhodococcus opacus* é outra cepa que vem sendo usada no bioprocessamento mineral, por ser a cepa usada neste trabalho faremos uma pequena descrição dela.

O microrganismo *Rhodococcus opacus*, é uma bactéria pertencente ao gênero *Rhodococcus*, unicelular, heterótrofa, Gram-positiva e estritamente aeróbia. A principal característica da *R. opacus* é a presença de filamentos os quais são os responsáveis pela formação de espumas quando em meio aquoso. 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 da bactéria, apresentando um ângulo de contato igual a 72

± 4 graus [63]. A composição do material pertencente à parede celular da bactéria *R. opacus* pode ser vista na Tabela 10 a qual mostra uma elevada proporção de lipídeos e carboidratos associados à parede celular [53].

Tabela 10- Composição da parede celular da Bactéria *R. opacus* [53].

Material pertencente à parede celular	Concentração (g.L ⁻¹)	Composição %
Proteínas	0.16	2.85
Carboidratos	0.61	10.54
Lipídeos	1.92	33.33
Suspensão celular	11.52	

Os grupos funcionais presentes na parede celular dos microrganismos podem ser determinados a partir do uso da espectroscopia de infravermelho. De acordo com a literatura [65], o espectro de infravermelho da bactéria exibe os picos dos compostos atribuídos aos grupos funcionais dos compostos presentes na parede celular. A Tabela 11 apresenta as faixas de absorbância e os grupos funcionais correspondentes para cada pico.

A Figura 15 apresenta o espectrograma de infravermelho da parede da bactéria *R. opacus* e os comprimentos de onda mais importantes. Os resultados do espectrograma são comparados com as análises da literatura. Assim, do espectrograma, mostra-se a faixa característica de ácidos graxos entre 2958 e 2365 cm⁻¹ designada para grupos de CH, CH₂, CH₃, uma faixa de proteínas entre 1745 e 1445 cm⁻¹ assinalada por grupos NH, NH₂, NH₃ e a região de polissacarídeos entre 1150 e 1020 cm⁻¹ caracterizada por grupos funcionais COOH e CONH.

Em base nessa pequena análise e considerando que esses grupos são característicos das bactérias [65] pode ser afirmado que estes grupos estão presentes na composição da parede da bactéria *R. opacus*.

Tabela 11- Atribuição geral de bandas na bactéria [65]

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional correspondente
3307	N-H e O-H vibração estiramento: Polissacarídeos, proteínas.
2959	CH ₃ estiramento assimétrico: Lipídeos
2917	CH ₂ estiramento assimétrico: Lipídeos, contribuição de proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos.
2876	CH ₃ estiramento simétrico: Proteínas, contribuição de lipídeos, carboidratos e ácidos nucleicos
2857	CH ₂ estiramento simétrico: Lipídeos, contribuição de proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos.
1739 – 1744	Ester C=O estiramento: Lipídeos, triglicerídeos
1657	Amida I (Proteína C=O estiramento)
1541	Amida II (Proteína N-H banda, C-N estiramento)
1452	CH ₂ ligações: Lipídeos
1391	COO ⁻ estiramento simétrico: cadeias aminoácidos, ácidos graxos
1236	PO ₂ ⁻ estiramento assimétrico: Ácidos nucleicos com contribuição de fosfolipídios
1152	CO-O-C estiramento assimétrico: Glicogênio e ácidos nucleicos
1080	PO ₂ ⁻ estiramento simétrico: ácidos nucleicos e fosfolipídios, C-O estiramento: glicogênio.
969	C-N ⁺ -C estiramento: Ácidos nucleicos
958	Xylo-oligossacarídeos
859	Açúcar tipo N
801	P-O estiramento: ácidos nucleicos
728	Ácido dipicolínico (DPA)
703	Ácido dipicolínico (DPA)
550	Glicogênio.

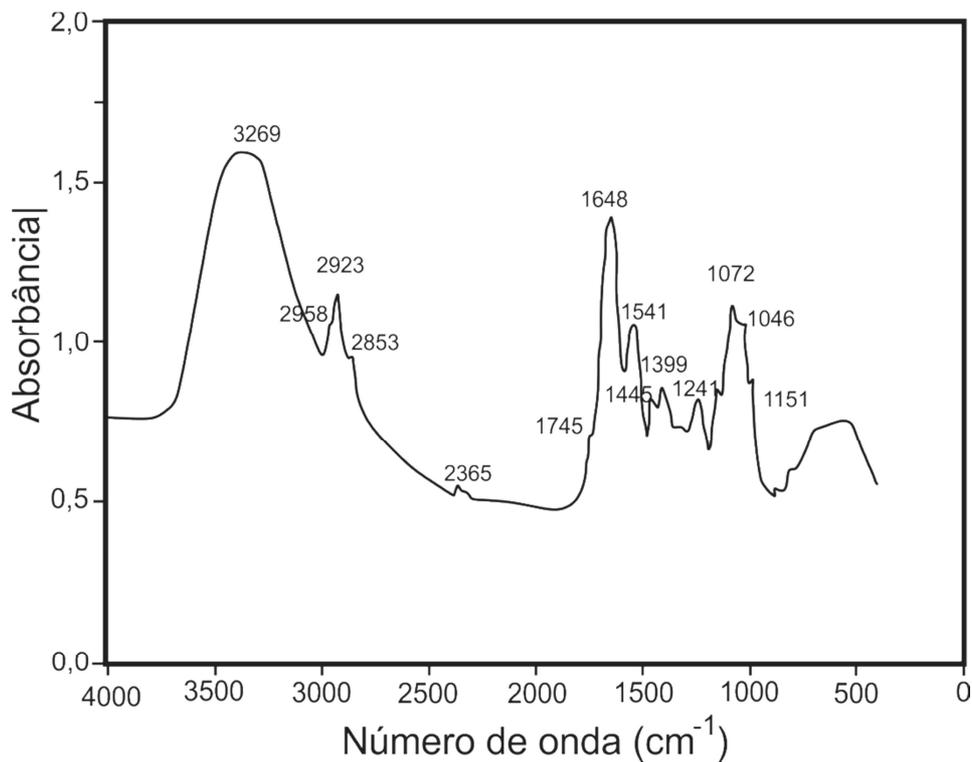


Figura 15- Espectrograma de Infravermelho da bactéria *Rhodococcus opacus* e principais picos de absorvância [53].

Mesquita et al., [54], usaram a bactéria no sistema hematita-quartzo. Segundo os autores a flotabilidade da hematita alcança um valor próximo de 90% num valor de pH 4 (Figura 16a), enquanto o quartzo alcançou um máximo de 42% em pH 3 (Figura 16b). Segundo os autores, apesar de ambos os minerais apresentarem superfícies apolares (caráter hidrofílico) os mecanismos de interação entre as células e os minerais parecem ser diferentes. No caso do quartzo a adsorção da célula no mineral acontece principalmente por interações eletrostáticas, na faixa ácida de pH. Já para a hematita além da adsorção física (eletrostática), adsorção química (ponte de hidrogênio, forças de interação química) também está presente na interação bactéria-mineral, resultando numa superfície hidrofóbica e com alta flotabilidade.

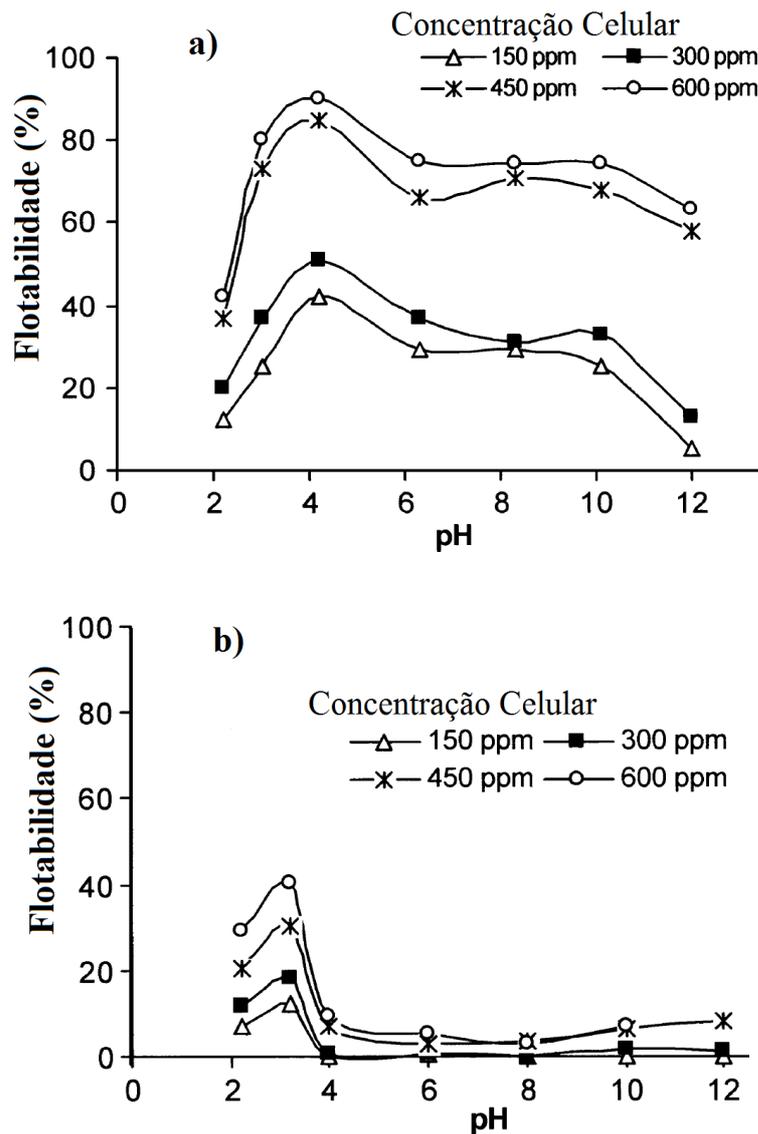


Figura 16- Flotabilidade da hematita (a) e quartzo (b) em função do pH e concentração da bactéria (Mesquita et al., [54]).

Botero et al., [52, 53] também usaram a bactéria *R. opacus* na flotação de calcita, magnesita e barita. Segundo os autores o melhor resultado na flotabilidade de magnesita (92%) foi encontrado usando uma concentração bacteriana de 100 ppm e com um pH próximo de 7. No caso da calcita foi alcançada uma flotabilidade de 55% com uma concentração de 250 ppm de bactéria e pH 7. Já a barita alcançou uma flotabilidade de 70% usando uma concentração de 350 ppm e com pH 7.

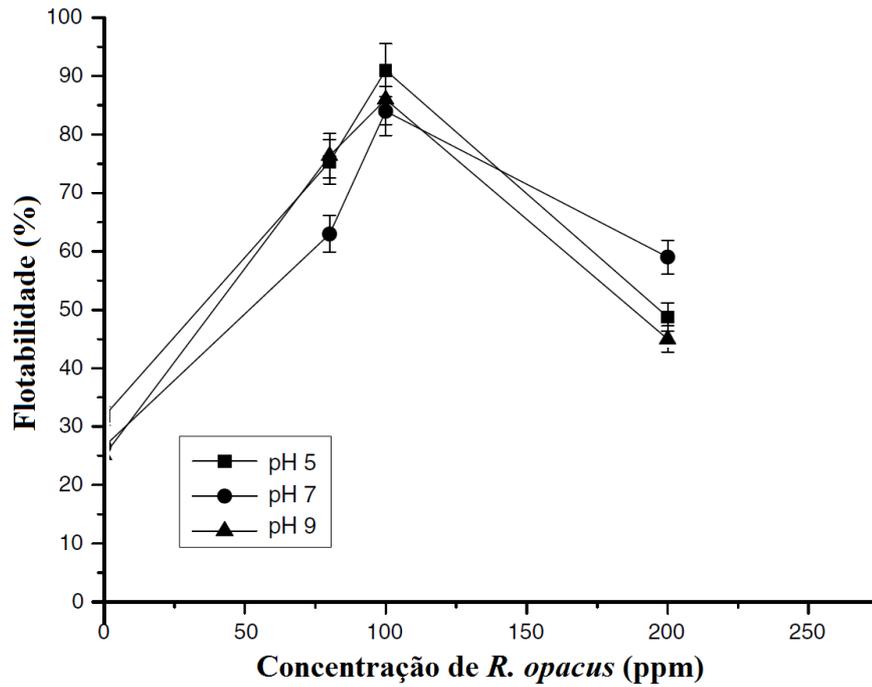
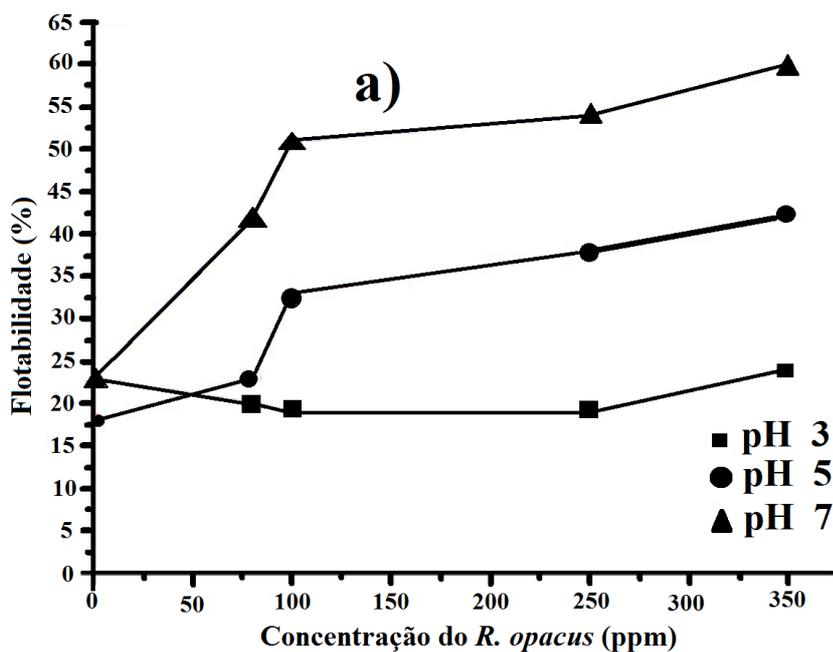


Figura 17- Efeito da concentração de *R. opacus* na % de flotabilidade de Magnesita [52].

Os autores afirmam que a flotabilidade da magnesita alcança um máximo numa concentração de bactéria de 100 ppm, valores acima causam uma queda na flotabilidade do mineral (Figura 17). No entanto, no caso da calcita e barita a flotabilidade é melhorada incrementando a concentração da bactéria (Figura 18).



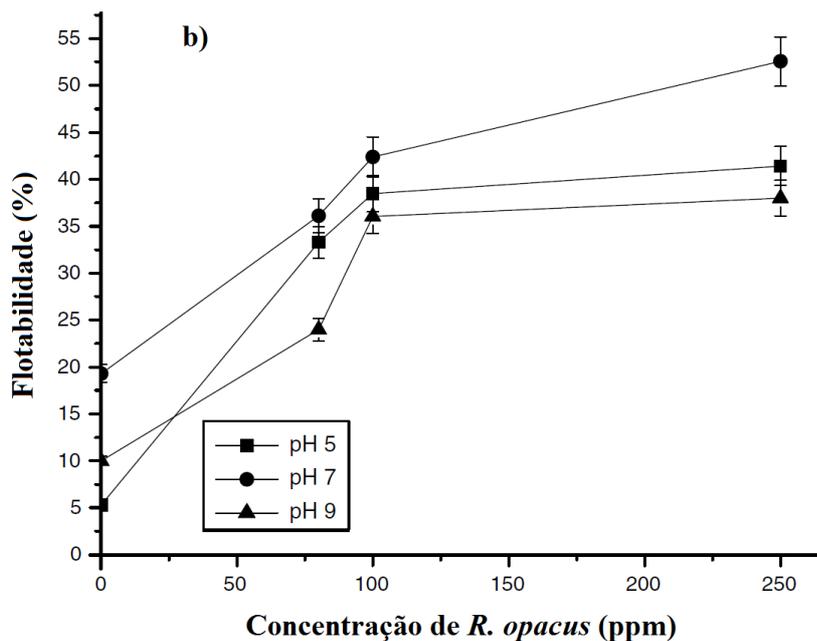


Figura 18- Efeito da concentração de *R. opacus* na flotabilidade de barita (a) e calcita (b) [53].

3.5.3. Bioflotação de Fosfatos

Segundo Rao e Subramanian [14] a primeira tentativa para bioprocessar fosfatos foi feito por Gari et al., (1963), quem usaram bactérias e fungos como floculantes para tratar argilas fosfáticas. Os autores também indicam que no estudo de Smith et al.,(1991) foi demonstrado que a *Mycobacterium Plhei* foi capaz de flocular argilas fosfáticas, hematita e carvão. A mistura do caráter hidrofóbico da bactéria e o fato de ter uma carga superficial altamente negativa facilitaram que *M. plhei* seja um bom floculante para argilas de fosfato dolomítico, finos de hematita e partículas finas de carvão.

Zheng *et al.*, [41] estudaram a adesão das bactérias *B. subtilis* e *M. phlei* na dolomita e apatita através de medidas de sorção e MEV. Eles encontraram que ambas as espécies adsorvem, preferencialmente, na dolomita em valores ácidos e neutros de pH. Os resultados de flotação mostraram que quando usado oleato de sódio junto com a bactéria, as células bacterianas agem como depressores. Assim, a depressão da dolomita seria causada devido à interação das células bacterianas. O fenômeno parece ser devido a presença de ácido teicóico na superfície do

microrganismo o qual adsorve preferencialmente à espécie Mg(II). Do mesmo modo a bactéria *B. subtilis* resultou ser um melhor depressor de dolomita que a *M. phlei*. [39, 40, 41]. Alguns resultados são mostrados nas tabelas 12 e 13, onde pode se observar que a recuperação de apatita e dolomita diminui com o incremento da concentração da bactéria. As tabelas também mostram resultados para diferentes valores de pH.

Tabela 12- Flotação de dolomita com *B. subtilis* (Oleato de sódio, 10 mg.L⁻¹) [41]

<i>B. Subtilis</i> (µg/L)	Recuperação (%) (pH 6.5)	Recuperação (%) (pH 9.7)	Recuperação (%) (pH 11.2)
0	98.23	88.34	56.87
5	65.43	72.35	49.32
10	34.76	42.70	38.56
25	20.12	33.56	28.73
50	15.83	20.71	25.13
100	12.23	18.02	23.92

Tabela 13- Flotação de apatita com *B. subtilis* (Oleato de sódio, 40 mg.L⁻¹) [41]

<i>B. Subtilis</i> (µg/L)	Recuperação (%) (pH 6.5)	Recuperação (%) (pH 9.7)	Recuperação (%) (pH 11.2)
0	60.1	62.3	76.4
5	56.4	58.3	73.5
10	53.9	55.7	70.5
25	48.6	53.0	69.2
50	40.6	45.7	63.7
100	36.6	42.2	59.3

O mesmo fenômeno foi encontrado por El-Shall et al., [67] e colaboradores os que pesquisaram a influência da presença de uma bactéria na flotação de dolomita e apatita. Sugerindo que a flotação da dolomita é altamente deprimida devido à adesão da bactéria. Tal efeito não foi tão pronunciado na apatita. O que pode ser devido à adsorção específica da bactéria na superfície da dolomita como indicado na diminuição dos valores de potencial zeta.

Um trabalho muito interessante é dos autores Miettinen et al., 2003a, b apud Smith e Miettinen, [47] que trabalharam no biobeneficiamento de alguns minerais

como apatita, calcita e quartzo, usando as bactérias, *S. carnosus*, *B. firmus*, *B. subtilis* e *B. lichenformis*. Segundo os autores, quando foi feita uma flotação aniônica a bactéria *S. carnosus* cumpriu uma função depressora da apatita e ativadora da calcita. Enquanto na flotação convencional a *S. Carnosus* pode agir como coletor de apatita e calcita como visto na Figura 19, a qual ilustra a microflotação da apatita, calcita e quartzo num valor de pH igual a 9 usando células da bactéria como coletor em duas formas, como células em suspensão e células secas congeladas.

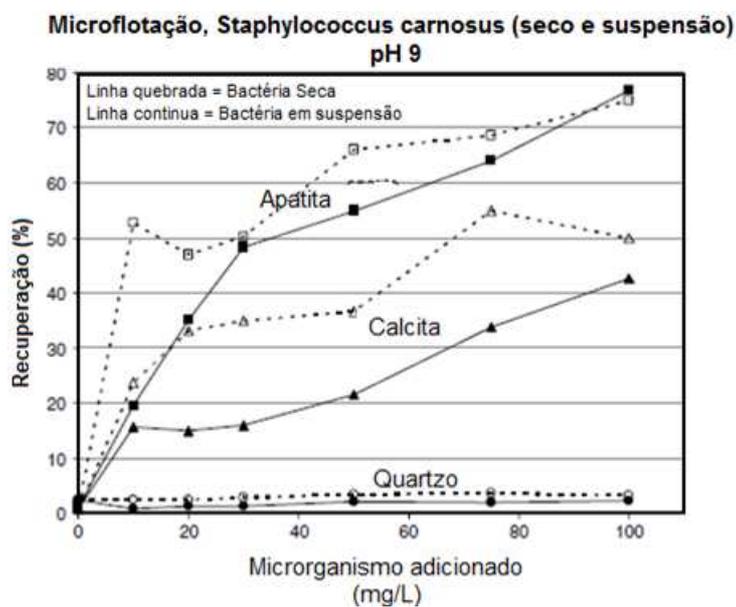


Figura 19- Microflotação de apatita usando *S. Carnosus* como coletor, pH 9. [47]

3.5.4. Seletividade na Bioflotação Mineral

Diversos trabalhos e pesquisas têm demonstrado o sucesso do uso de microrganismos no beneficiamento mineral, devido à faculdade de mudar a química superficial de diferentes minerais. O uso de determinadas bactérias depende da afinidade que ela tenha com o sistema mineral a ser tratado, essa afinidade irá depender de dois aspectos importantes [14]:

- ✓ A carga superficial do microrganismo e do mineral.
- ✓ A hidrofobicidade do microrganismo.

Ambos os aspectos dependem dos grupos funcionais presentes na parede celular e nos produtos metabólicos da bactéria, grupos que variam para cada cepa bacteriana em dependência do tipo da cepa e das condições do meio de cultura. Dessa forma modificando o meio de cultura de uma cepa bacteriana podemos modificar a taxa de produção dos produtos metabólicos, mudando assim os grupos presentes e conseqüentemente as suas propriedades superficiais, entre elas, a sua carga superficial. Na literatura encontramos vários trabalhos relacionados com adaptação de cepas bacterianas a substratos minerais específicos, o que seria uma forma de modificação do meio de cultura, tendo como conseqüência uma mudança nos produtos metabólicos como, por exemplo, secreção de proteínas específicas, as quais teriam uma adesão preferencial sobre a superfície de um determinado mineral permitindo assim uma boa seletividade na separação mineral [35].

Entre esses trabalhos temos a flotação seletiva de galena e esfalerita usando células de *P. polymyxa* adaptadas a galena [68, 69]. Separação da alumina e hematita usando células da *P. polymyxa* adaptadas em corundum [70]. Somasundaram et al., [71] reportaram o incremento da flotabilidade de quartzo por bioproteínas e a depressão de calcita, hematita e alumina em presença de exopolissacarídeos, biorreagentes isolados da bactéria *P. polymyxa*.

Natarajan [35] observou que a presença de diversos minerais no meio de cultivo bacteriano altera a taxa de geração de produtos metabólicos e/ou biorreagentes como pode ser visto na Tabela 14.

Tabela 14- Geração de biorreagentes durante o crescimento da *P. polymyxa* [35].

Substrato	Proteínas (mg/L)	Polissacarídeos (mg/L)
Sem mineral	70	480
Alumina	53	500
Calcita	43	530
Hematita	50	520
Sílica	79	450
Caulinita	74	460

Micrografias de microscópio eletrônico de transmissão (Figura 20) mostraram mudanças morfológicas das células da bactéria *P. polymyxa* quando desenvolvidas em presença de diversos minerais em comparação com um desenvolvimento sem presença de minerais. O autor indica que na ausência de minerais uma delgada camada de lamelas apresentou-se ao redor da superfície das células. Afirma também que as células desenvolvidas em presença de calcita e galena encontraram-se rodeadas por uma cápsula bem estruturada, constituída essencialmente por exopolissacarídeos. Já em presença de quartzo e esfalerita as células não exibiram nem a cápsula nem a camada presentes anteriormente. Finalmente, indicou que a presença de calcita e galena incrementou a secreção de exopolissacarídeos, enquanto a presença de esfalerita e quartzo induziram uma maior produção de bioproteínas. Podendo fornecer assim um diferente comportamento as bactérias, apresentando, por exemplo, um maior caráter hidrofóbico ou hidrofílico dependendo do mineral com o que a bactéria tenha sido adaptada.

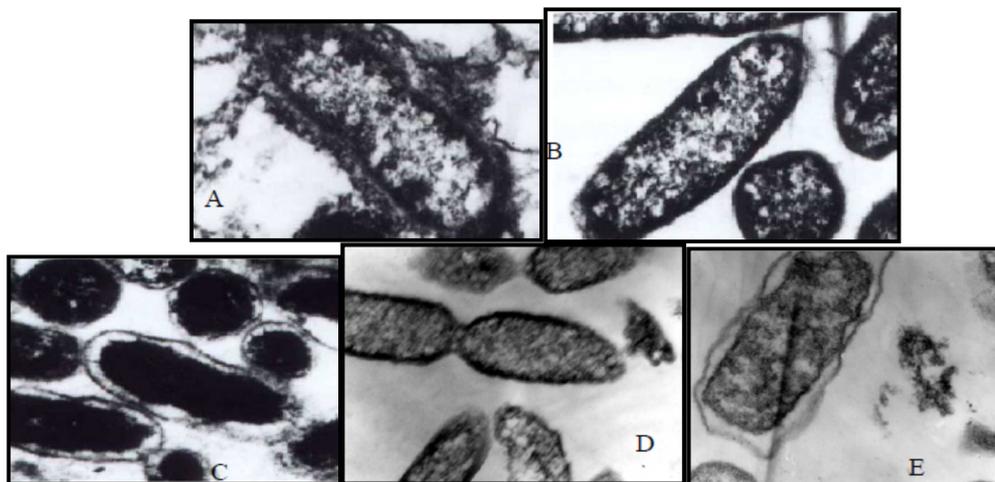


Figura 20- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de células de *P. polymyxa* desenvolvidas na presença de diferentes minerais (A. S/M, B. Quartzo, C. Calcita, D. Esfalerita, E. Galena) [35]

Outro trabalho usando bactérias e seus produtos metabólicos adaptados a substratos minerais foi publicado por Prakasan e Natarajan [51] na flotação de hematita-quartzo com bactéria *Desulfovibrio desulfuricans*. As micrografias da Figura 21 mostram as células da bactéria aderidas na superfície de ambos os

minerais. Os resultados dos ensaios de flotação podem ser vistos na Tabela 15, na tabela podemos encontrar a flotabilidade dos minerais em água, em presença de células bacterianas adaptadas e não adaptadas ao substrato mineral e a flotabilidade dos minerais em presença dos metabolitos extraídos da bactéria. Na ausência de qualquer reagente a flotabilidade do quartzo e da hematita apresenta valores relativamente baixos. O que era esperado devido à natureza hidrofílica dos minerais.

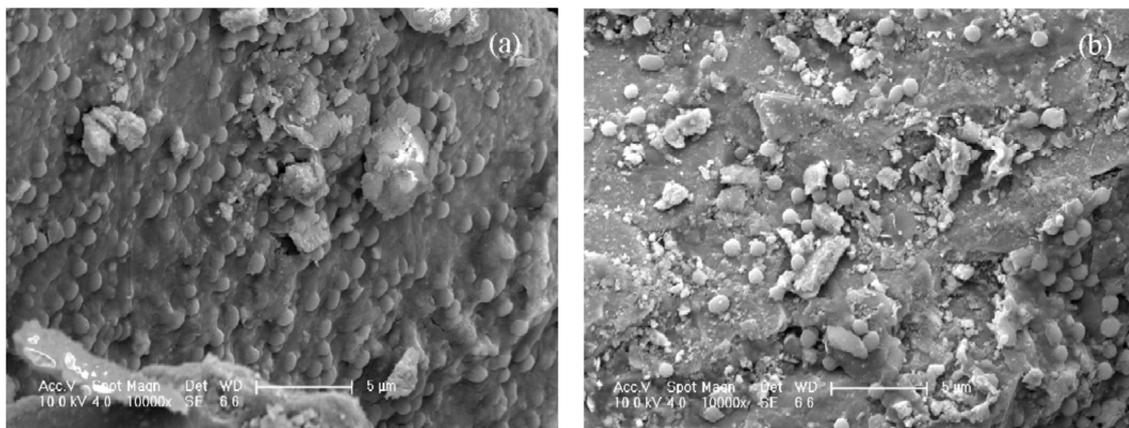


Figura 21- Imagens de MEV de células *Desulfovibrio desulfuricans* aderidas a (a) hematita e (b) quartzo. (Prakasan e Natarajan [51])

Tabela 15- Resumo dos ensaios de flotação do sistema hematita-quartzo usando a bactéria *D. desulfuricans*. [51]

Condições	Porcentagem flotado			
	Hematita	Quartzo	Mistura mineral 1:1	
			Hematita	Quartzo
Sem reagentes	5	17	5	15
Células sem adaptação (a)	8.4	45.4	9.8	47.3
Células adaptadas a hematita (b)	1.9	38.9	5.4	37.1
Células adaptadas a quartzo (c)	9.1	74.8	8.8	76.2
Metabolito (a)	10.7	35.0	8.9	38.6
Metabolito (b)	16.3	48.6	13.4	46.5
Metabolito (c)	15.4	83.9	12.6	80.8

A flotabilidade do quartzo usando células da bactéria teve um valor em torno de 45%, usando células da bactéria adaptadas ao quartzo, a flotabilidade sofreu um aumento até 75%. Segundo os autores esse incremento na flotabilidade

é devido a um aumento da hidrofobicidade da superfície do quartzo, fenômeno causado pela adsorção preferencial das proteínas hidrofóbicas geradas na superfície celular e/ou metabolitos após a adaptação das células. Já a hematita parece ser muito mais hidrofílica em todos os casos, os autores afirmam que essa forte hidrofilicidade é devido à alta afinidade com polissacarídeos, uma vez que os polissacarídeos têm a habilidade de mudar a química superficial do mineral tornando-o mais hidrofílico. Em resumo, os resultados observados mostram maior flotabilidade do quartzo devido à influência das proteínas excretadas durante a adaptação com substrato mineral no caso específico o quartzo. Essas proteínas específicas são preferencialmente adsorvidas na superfície do quartzo. Assim a superfície do quartzo torna-se mais hidrofóbica facilitando sua remoção seletiva da hematita hidrofílica.

Bactérias não são os únicos microrganismos utilizados como agentes coletores ou depressores, Pakudone e Natarajan [72] usaram a levedura *Saccharomyces cerevisiae* na flotação do sistema quartzo-calcita. Segundo os autores as células do microrganismo promovem significativamente a flotação do quartzo, mesmo quando apresentaram uma preferência pela calcita. Essa preferência pode ser vista usando imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 22), as que claramente mostram uma maior adesão das células na superfície da calcita.

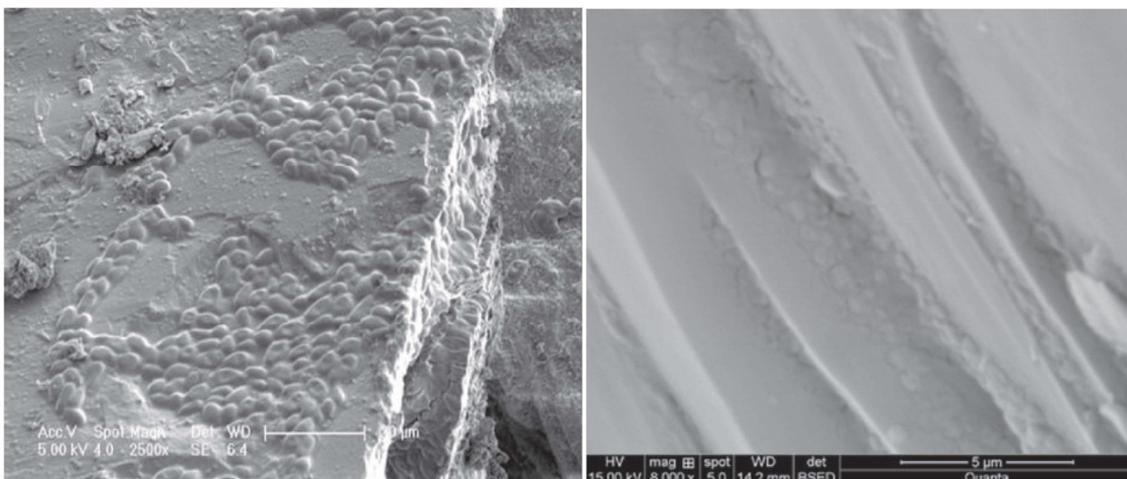


Figura 22- Imagens de MEV ilustrando a adesão das células de levedura aderida na calcita (a) e no quartzo (b). [72]

Os autores também afirmam que o incremento da hidrofobicidade do quartzo é devido à presença de proteínas na parede celular enquanto a hidrofobicidade da calcita é devido à alta afinidade com polissacarídeos. Como conclusão a interação com *S. cerevisiae* torna o quartzo mais hidrofóbico e a calcita mais hidrofílica. O que pode ser comprovado na Tabela 16, que mostra o resumo dos resultados de flotação desses minerais usando células de *S. cerevisiae*. Nessa tabela também são apresentados os resultados da flotação usando células e os metabolitos produzidos pela levedura após cultura das células em presença de ambos os minerais.

Tabela 16- Separação de calcita e quartzo através de flotação induzida por micróbios. [72]

Condições	Porcentagem flotado			
	Calcita	Quartzo	Mistura mineral 1:1	
			Calcita	Quartzo
Sem reagentes	10	18	8	13
Células não adaptadas (a)	28	48	14	32
Células em presença de Calcita (b)	50	49	38	52
Células em presença de quartzo (c)	12	95	12	92
Metabolito a	48	68	32	68
Metabolito b	45	15	42	58
Metabolito c	12	94	7	94

3.5.5. Potencial Zeta na Bioflotação Mineral

No processo de bioflotação, uma das etapas mais importantes é a adesão da célula bacteriana à superfície do mineral; objetiva-se uma adesão seletiva da bactéria em diferentes minerais para alterar as propriedades superficiais e assim realizar a separação do mineral desejado [37]. Essa adesão pode ser visualizada ou comprovada por diversas técnicas, entre elas, ensaios de adesão e medidas eletrocinéticas (potencial zeta). O potencial zeta determina o caráter global da interface mineral-microrganismo para diferentes valores de pH.

A afinidade da bactéria com uma superfície mineral depende em grande parte da força iônica da solução, assim como a variação do pH. Segundo Hirajima et al., [73] a adesão ou adsorção dos microrganismos na superfície mineral depende das condições da solução (pH e força iônica) e das propriedades superficiais do mineral tanto como do microrganismo (potencial zeta e hidrofobicidade). Assim, as condições da solução determinam a ativação dos grupos funcionais presentes conduzindo a uma maior ou menor aderência na superfície mineral. Alguns autores afirmam que a maior adesão bacteriana observa-se no valor correspondente ao PIE do microrganismo [44]. Qualquer mudança nas características superficiais do mineral causadas pela interação com o microrganismo será visualizada avaliando o potencial zeta do mineral antes e após a interação. Assim, as medidas de potencial zeta podem fornecer janelas na faixa de pH que seria uma zona potencial para a interação eletrostática entre as amostras minerais e os biorreagentes. Fato observado por Raichur et al., [43] que usaram bactérias *M. phlei* para flotar carvão, por Dubel et al., [38] na flotação de hematita com *M. Phlei*, por Faharat et al., [50] na flotação de quartzo com *E. Coli*, segundo os autores sob condições ácidas de pH os valores de potencial zeta do quartzo após interação com a bactéria ficaram próximos dos valores do potencial zeta da bactéria como pode ser observado na Figura 24a, o que comprova a adesão através da formação de um biofilme na superfície do mineral (Figura 23b).

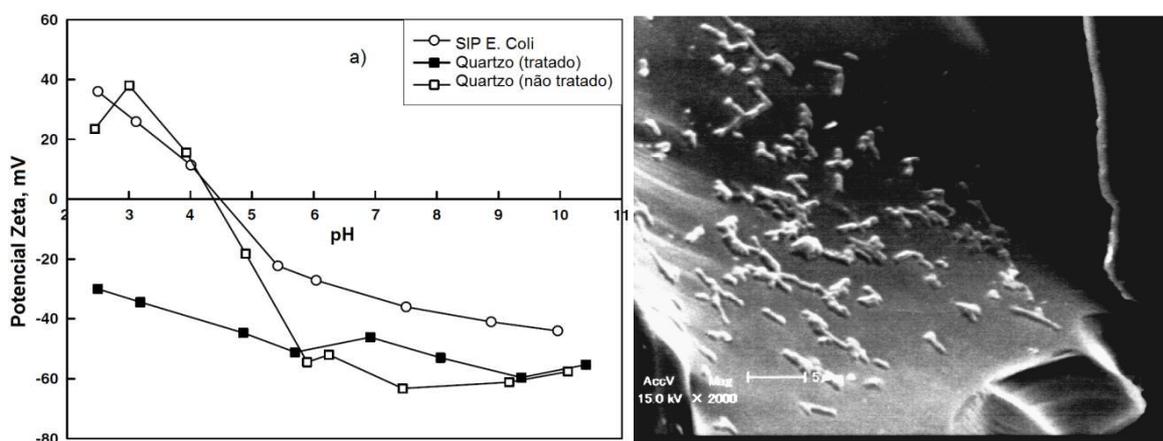


Figura 23- Potencial zeta (a); Imagem MEVde elétrons secundários (b), mostrando a interação de células de *E. Coli* sob a superfície do quartzo. [50]

Os estudos de potencial zeta de Vilinska e Rao [37] mostraram o PIE da *L. ferrooxidans* a um pH de 3,3 os valores positivos de potencial zeta a baixos pH's são obviamente devido à protonação dos grupos amônia. O incremento na carga negativa além de pH 3,3 é causado pela dissociação dos grupos funcionais aniônicos. Assim, se espera que as células sejam adsorvidas na superfície do mineral através de interações eletrostáticas assim como interações químicas com os grupos funcionais. A pirita exibiu um PIE a 7,5 o qual muda até pH 5 após interação (Figura 24a). O potencial zeta da pirita diminui na faixa inteira de pH, o perfil dele ficou próximo do potencial zeta das células bacterianas, assim indicando a adsorção das células na superfície da pirita. Sem embargo, os maiores valores de potencial zeta entre valores de pH 3 e 7 ilustram que a superfície da pirita não está completamente coberta ou a presença de íons ferro na superfície devido a oxidação bacteriana da pirita. O PIE da calcopirita apresentou-se num valor de 6,5 e mudou-se para 3 após interação com a bactéria (Figura 24b) acima de pH 6, o potencial zeta da calcopirita foi similar ao potencial zeta da calcopirita pura. Claramente não existe nenhuma influência de células no potencial da calcopirita na região básica de pH. Os autores afirmam uma adesão preferencial das células na calcopirita, mas, desde que a área superficial da calcopirita é quase duas vezes a da pirita, presume-se que contenha maior quantidade de imperfeições superficiais que a pirita e, portanto maior adsorção de células na calcopirita.

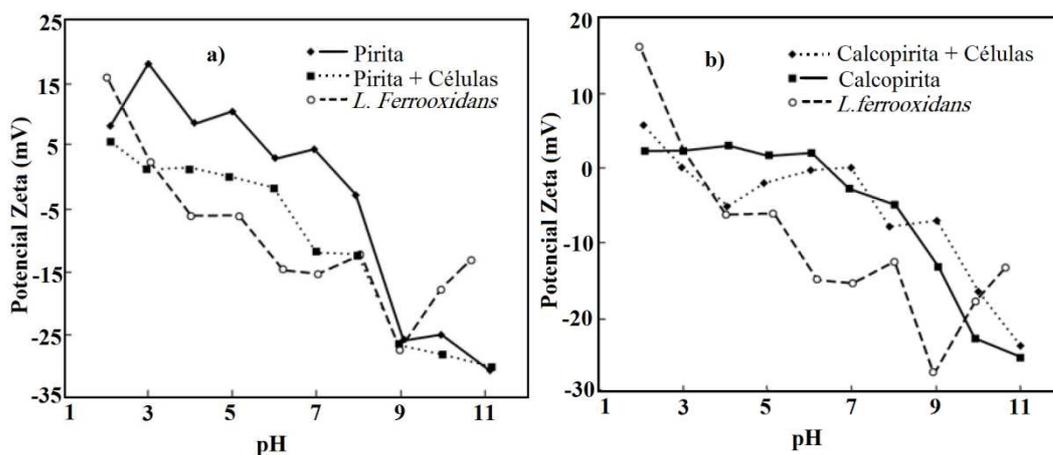


Figura 24- Potencial zeta de pirita (a) e calcopirita (b) antes e após interação com células de *L. ferrooxidans*, [37]

Espera-se que as células da bactéria ou produtos metabólicos sejam adsorvidas na superfície mineral após interação com o mesmo, o mecanismo de adesão pode ser específico ou não específico, que envolvem interações eletrostáticas e interações químicas específicas dos grupos funcionais na superfície mineral além de razões metabólicas [37]. Deo e Natarajan [55] indicam que os mecanismos de adesão da bactéria *P. polymyxa* em calcita, hematita, corundum, caolinita e quartzo foram atribuídos principalmente a forças eletrostáticas, no entanto também foram atribuídas forças químicas na interação com o quartzo, fenômeno provavelmente causado por reações com compostos excretados das bactérias [55, 56].

Mesquita et al., [54] usaram a bactéria *R. opacus* na flotação do sistema hematita-quartzo, os autores observaram uma mudança nos valores do PIE dos minerais após a interação com a bactéria (Figura 25). Ambos os minerais assumiram valores de PIE próximos do valor do PIE da bactéria, o que indicaria a adsorção da bactéria na superfície do mineral, neste caso preferencialmente na hematita. Deo et al., [56] observaram as mesmas alterações nos valores de potencial zeta para amostras de calcita, quartzo, hematita, dolomita e coríndon depois de interações com células de *P. polymyxa*. A mudança dos valores de potencial zeta indica a natureza e o tipo de alteração química superficial causada pela interação com a bactéria a qual deve ser diferente para cada mineral. Essas mudanças nos valores de PIE são atribuídas a valores específicos de adsorção de células da bactéria na superfície do mineral.

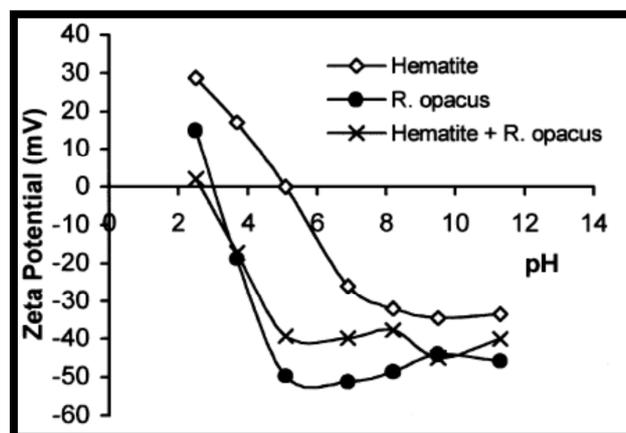


Figura 25- Potencial zeta para hematita antes de depois da interação com *R. opacus* (NaCl – 0,1mM) [54].

No trabalho de Botero et al., [53] também usaram a bactéria *R. opacus* na flotação de calcita - magnesita, os autores encontraram uma maior afinidade da bactéria pela magnesita que pela calcita visto no maior deslocamento do PIE da magnesita (Figura 26). A mudança do perfil de valores de potencial foi atribuída à presença de compostos protéicos excretados pela bactéria que interagem com a superfície do mineral fato que também é citado por Chandrababha e Natarajan [66].

Chandrababha e Natarajan [66] trabalharam no sistema pirita-calcopirita usando a bactéria *A. thiooxidans*, foi observado um maior deslocamento do valor de PIE na pirita usando a bactéria. Segundo os autores, a interação da bactéria com as amostras minerais além de alterar as propriedades superficiais do mineral também afeta as propriedades superficiais da bactéria.

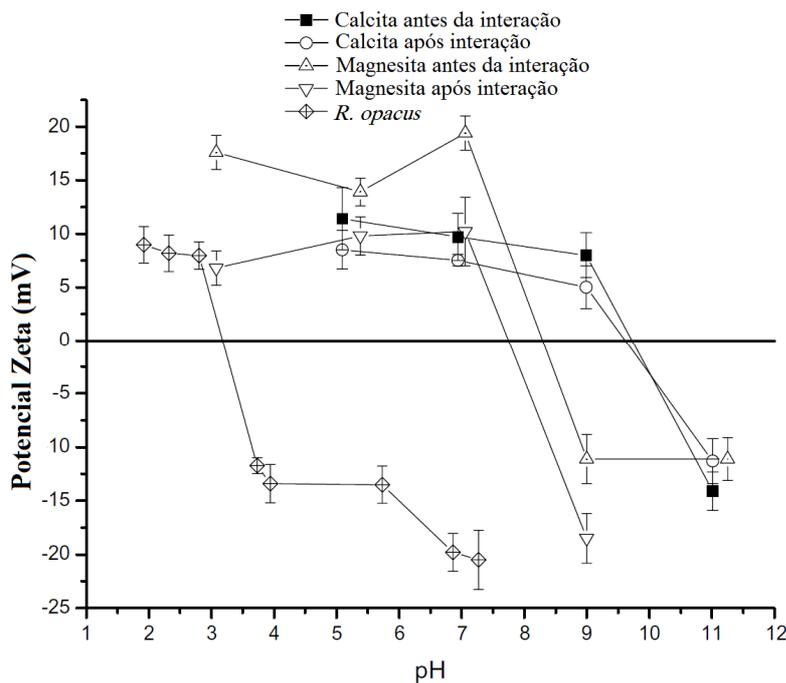


Figura 26- Curvas de potencial zeta para calcita, magnesita antes e após interação com *R. opacus* (NaCl – 0,01M) [53]

No sistema galena-esfarelita estudado por Subramanian et al., [60] com metabolitos produzidos pela bactéria *P. polymyxa*, encontrou-se uma redução nos

valores do potencial zeta devido à interação com o metabólito. O valor de PIE da esfalerita deslocou-se para valores menos ácidos enquanto o de galena não foi alterado. Segundo os autores esse comportamento pode ser atribuído à maior adsorção dos componentes polissacarídeos do metabólito que dos componentes protéicos na superfície da galena.

Como falado anteriormente alguns autores afirmam que a adaptação da bactéria a um substrato mineral afeta os produtos metabólicos secretados, podendo gerar maior quantidade de polissacarídeos ou proteínas. Isso pode ser visto no trabalho de Pakudone e Natarajan [72], segundo os autores as células de *S. cerevisiae* adaptadas à presença de quartzo secretam maior quantidade de proteínas. As próprias são a causa da mudança observada no valor do PIE do quartzo de 2 para 3,2 após interação com tais células adaptadas, devido a presença de grupos amina nas proteínas.

Consequentemente as diferenças observadas no comportamento eletrocinético de diversos minerais após similares condições de interação com células bacterianas e/ou produtos metabólicos confirmariam que as células ou biorreagentes exibem um grau de seletividade por diversos minerais.

3.5.6. Cinética de Flotação Mineral

Do ponto de vista prático, a hidrofobicidade e a mineralização da bolha de ar são provavelmente os dois fatores mais importantes na flotação mineral e ambos governam a seletividade e a cinética da flotação, respectivamente [74].

Na interpretação da cinética da mineralização devem ser considerados e distinguidos dois tipos de princípios:

- ✓ Princípios teóricos, resultando numa avaliação empírica da mineralização da bolha.
- ✓ Princípios práticos que refletem fenômenos presentes nos equipamentos industriais.

Acredita-se também que uma avaliação mais acurada da cinética da mineralização da bolha pode ser facilitada por uma análise estatística do processo, no entanto, são vários os fatores a serem considerados na avaliação estatística de probabilidades de mineralização (Tabela 17)

Muitas são as tentativas feitas para descrever matematicamente a cinética da mineralização da bolha, mas, até o momento não foi encontrada nenhuma solução universal que incluía todos ou a maioria dos fatores. O que permite afirmar que a descrição cinética da mineralização da bolha é puramente empírica. Do ponto de vista prático o processo é altamente complexo e, portanto, o conceito empírico não pode ser aplicado na prática.

Tabela 17- Principais fatores determinantes na probabilidade da mineralização da bolha [74]

Fatores determinantes
Densidade da polpa
Ação de forças de separação
Processos na espuma
Estabilidade na adesão
Formação de agregado mineral-bolha
Tamanho da bolha
Intensidade da agitação da polpa
Gravidade específica das partículas
Forma das partículas
Hidratação da superfície das partículas
Natureza da superfície das partículas
Adsorção de gases
Reagentes adsorvidos
Presença de lamas
Precipitação de bolhas da solução
Quantidade de bolhas
Tempo de residência das bolhas na polpa
Aeração da polpa
Probabilidade de colisão das partículas com bolhas
Probabilidade de adesão dos coletores
Formas da colisão

Tabela 18- Modelos cinéticos mais comuns da flotação e bioflotação mineral.

Flotação Mineral		
Modelo Cinético	Descrição	Autor
$\frac{dC}{dt} = K \cdot C^n \quad C = C_o \exp(-K_1 \cdot t)$ $R = R^\infty (1 - \exp(-K_1 \cdot t))$	Modelo clássico. R, recuperação do componente no tempo t, R^∞ , máxima recuperação, K_1 , constante da taxa (min^{-1}), n, ordem da reação, C, concentração no tempo t e C_o , concentração inicial.	Yalcin e Kelebek [75]
$R = \frac{(R^\infty)^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + R^\infty K_2 \cdot t}$	Modelo cinético de segunda ordem derivado do modelo de primeira ordem, K_2 , constante da taxa ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$).	Yalcin e Kelebek [75]
$R = R^\infty \left[1 - \frac{1}{K_3 \cdot t} (1 - \exp(-K_3 \cdot t)) \right]$	Distribuição retangular da flotabilidade R recuperação no tempo t, K_3 , constante da taxa representando o maior valor permitido da distribuição retangular.	Polat e Chander [76]
$\ln \left[\frac{1}{1 - \frac{R}{R^\infty}} \right] = K_4 \cdot t$	Modelo não integral, K_4 , constante da taxa	Hernaiz et al., [77]
$R = R_f [1 - \exp(-K_f \cdot t)] + R_s [1 - \exp(-K_s \cdot t)]$	Modelo de primeira ordem com distribuição para partículas rápidas e lentas, R_f e R_s , máxima recuperação dos componentes rápidos e lentos de flotar, K_f e K_s constantes da taxa dos componentes rápidos e lentos.	Su et al., [78]
Bioflotação Mineral		
Modelo Cinético	Descrição	Autor
$R = 1 - e^{-K_1 t}$	R, recuperação do componente no tempo t, K_1 , constante da taxa (min^{-1}).	Mehrabani et al., [79] Pecina et al., [34]
$R = R^\infty (1 - \exp(-K_1 \cdot t))$	R, recuperação do componente no tempo t, R^∞ , máxima recuperação, K_1 , constante da taxa (min^{-1}).	Khoshdast et al., [80]
$R = \phi \cdot (\exp(-K_s \cdot t)) + (1 - \phi) \cdot \exp(1 - \exp(-K_f \cdot t))$	Modelo de primeira ordem PFR com distribuição para partículas rápidas e lentas, R: recuperação, Φ_f e $(1 - \Phi)_s$, recuperação dos componentes que flutam rápido e lento respectivamente, K_f e K_s constantes da taxa dos componentes rápidos e lentos.	Amini et al., [45]

Assim, considerando todos esses problemas, afirma-se que a taxa da flotação pode descrever melhor o fenômeno de flotação mineral fazendo uma

analogia da cinética de flotação com cinética química. A taxa de flotação pode ser definida como uma medida da eficiência de flotação expressada por unidade de tempo. A taxa de flotação considera a quantidade de partículas flotadas em função do tempo. Sem embargo, existem vários problemas relacionados com a taxa de flotação, alguns dos quais incluem: método experimental para determinar a taxa de flotação, efeito das variáveis de flotação e equações denotando a taxa de flotação. Contudo, a taxa de flotação é a fonte mais adequada para a descrição da cinética de flotação [74].

Existem diferentes métodos para determinar a cinética da flotação, dentre destes os mais comumente usados são os modelos de primeira ordem, de segunda ordem e modelos não integrais; alguns destes modelos podem ser vistos na Tabela 18, contudo, não é possível desenvolver um modelo universal que consiga descrever o processo de flotação como um todo. Na maioria de modelos encontrados na literatura os autores usam minérios simples, modelos que correlacionam bem com os dados experimentais. No caso de minérios complexos tais modelos não poderiam ser aplicados. Pois a flotabilidade dos minerais nem sempre é uniforme. Para esse tipo de sistemas, pode ser usado o método dos mínimos quadrados na determinação da taxa de flotação.

Como observado anteriormente os dois fatores mais importantes na flotação mineral são a hidrofobicidade e a mineralização das bolhas de ar. No caso da bioflotação, também podemos considerar ambos os fatores como os fatores determinantes na recuperação mineral, sendo que ambos irão depender da interação do mineral com o biorreagente ou microrganismo. Assim, os modelos cinéticos aplicados à flotação mineral também podem ser aplicados à bioflotação.