



Lorgio Gilberto Valdiviezo Gonzales

**Eletroflotação de finos de cassiterita e quartzo utilizando
a cepa *Rhodococcus opacus* como biorreagente.**

Tese de Doutorado

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

Orientador: Prof. Maurício Leonardo Torem

Rio de Janeiro
Novembro de 2012



Lorgio Gilberto Valdiviezo Gonzales

**Eletroflotação de finos de cassiterita e quartzo utilizando
a cepa *Rhodococcus opacus* como biorreagente.**

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

Prof. Maurício Leonardo Torem

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC - Rio

Prof. Roberto José de Carvalho

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC - Rio

Dra. Gabriela Alejandra Huamán Pino

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC - Rio

Prof. Reiner Neumann

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM

Prof. Julio Carlos Afonso

Departamento Instituto de Química - UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC - Rio

Rio de Janeiro, 30 de Novembro de 2012

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

Lorgio Gilberto Valdiviezo Gonzales

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica na Universidade Nacional de Trujillo (Perú) em 2003. Obteve o título de Mestre em Engenharia Metalúrgica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2008, tendo como área de concentração: Metalurgia Extrativa.

Ficha Catalográfica

Gonzales, Lorgio Gilberto Valdiviezo

Eletroflotação de finos de cassiterita e quartzo utilizando a cepa *Rhodococcus opacus* como biorreagente / Lorgio Gilberto Valdiviezo Gonzales ; orientador: Maurício Leonardo Torem . – 2012.

111 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Eletroflotação. 3. *Rhodococcus opacus*. 4. Flotação de finos. 5. Cassiterita. 6. Quartzo. I. Torem, Maurício Leonardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

A Deus, meus pais, *Lorgio* e *Augusta*, e meu querido irmão *J. Carlos*.

Agradecimentos

Ao meu orientador professor Doutor Maurício Leonardo Torem pelo apoio e confiança depositada durante a realização deste trabalho.

À CAPES, CNPq, e PUC-Rio pelo auxílio financeiro concedido.

Ao CETEM, especialmente aos Doutores Hudson Couto, Reiner Neumann, Marisa Monte, Claudio Schneider, Thais Lima, Juan Guerrero, e pesquisadores Ronald Rojas, Devora Sanchez pelo apoio nas diversas análises realizadas.

Aos meus colegas da PUC-Rio, aos professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio pelos ensinamentos e valiosas sugestões durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos Diego Macedo Veneu, Abiatar Pícoli Cardoso, Edson Borges Neto e Gabriela Huamán Pino, pelo apoio oferecido.

Resumo

Valdiviezo Gonzales, Lorgio Gilberto; Torem, Maurício Leonardo. **Eletroflotação de cassiterita e quartzo utilizando a cepa *Rhodococcus opacus* como biorreagente.** Rio de Janeiro, 2012. 111p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foi realizado o estudo da eletroflotação de finos de cassiterita e quartzo, utilizando o microrganismo *Rhodococcus opacus* como biorreagente. Os ensaios de eletroflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado, usando aço inox como cátodo e uma tela de Ti/RuO_2 como ânodo. As características da superfície do microrganismo e os possíveis mecanismos de interação envolvidos na bioadesão foram avaliados com base em medições de potencial zeta, análises por espectrometria no infravermelho e análises de micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Após a interação foi observado um caráter hidrofóbico nas partículas de ambos os minerais, e verificado pelas medidas de ângulo de contato. Através de ensaios de adesão foi observada uma maior afinidade do microrganismo pela cassiterita. Estes ensaios também indicaram o pH da solução como o parâmetro de maior influência, sendo que, maiores quantidades de bactéria aderida foram obtida em valores de pH em torno de 3,0; com 5 min de interação. O tamanho médio da bolha Sauter, obtido pelo método de difração laser, foi de 26 μm , usando 50 mg/L de microrganismo e 51,4 mA/cm^2 de densidade de corrente. A densidade de corrente e concentração de bactérias mostraram-se os parâmetros de maior influência no tamanho das bolhas. Assim, bolhas de tamanho menor foram obtidas quando os valores destes parâmetros foram incrementados. A melhor flotabilidade para a cassiterita foi observada em pH 5,0, sendo 64,5% com uma concentração de bactérias de 50 mg/L. Para o quartzo a porcentagem foi em torno de 30% em toda a faixa de pH e concentração da bactéria. Os ensaios de microflotação mostraram que *R. opacus* contribuiu para uma elevada flotação da cassiterita e uma limitada flotação do quartzo. Ensaio de flotabilidade para uma mistura sintética de cassiterita-quartzo (1:1) foram também realizados, sendo obtidas recuperações médias de cassiterita de 67,8% com um teor no concentrado de 64,4%, partindo de um teor de alimentação igual a 42,9% de SnO_2 .

Palavras-chave

Eletroflotação; *Rhodococcus opacus*; flotação de finos; cassiterita; quartzo.

Abstract

Valdiviezo Gonzales, Lorgio Gilberto; Torem, Maurício Leonardo (Advisor). **Electroflotation of cassiterite and quartz fines using a *Rhodococcus opacus* strain as a bioreagent.** Rio de Janeiro, 2012. 110p. PhD Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, the electroflotation of quartz and cassiterite fine was carried out using *Rhodococcus opacus* as bioreagent. The electroflotation cell was Hallimond tube modified, with stainless steel as cathode and Ti/RuO₂ mesh as anode. The characteristics of the microorganism surface and the corresponding interaction mechanisms in the bioadhesion were evaluated based on the zeta potential, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and contact angle measurements. After the interaction the resulting particles exhibited hydrophobic character, as verified by the increase of the contact angle. The results, also, showed that the microorganism has a higher affinity for cassiterite particles. It was observed a strong influence of pH on adhesion. The higher adhesion values were obtained around pH 3 and the time required to reach equilibrium was 5 min for both minerals. Current density and bacterial concentration seem to be the main parameters affecting the mean diameter of bubbles. Fine bubbles were obtained when the values of these parameters increased. The mean bubble size obtained (Sauter) by the laser diffraction method was 26 µm with an organism concentration of 50 mg/L and current density of 51.4 mA/cm². The best flotability of cassiterite (64.5%) was observed at pH 5.0 with a *R. opacus* concentration of 50 mg/L. For quartz the maximum flotability achieved was 30% throughout the all pH range and bacteria concentration tested. It is shown through microflotation tests that *R. opacus* is able to float cassiterite very well and quartz limitedly. Also, the flotability of cassiterite was evaluated in tests by using a synthetic mineral mixture. An average recovery of 67.8% of cassiterite was obtained with a concentrated grade of 64.4%, starting from 42,9% in the feed grade (SnO₂)

Keywords

Electroflotation; *Rhodococcus opacus*; fine flotation; cassiterite; quartz.

Sumário

1 Introdução	14
1.1. Objetivos	16
2 Revisão Bibliográfica	17
2.1. Flotação no contexto do tratamento de minérios	17
2.2. Flotação de óxidos e silicatos	19
2.3. Minerais em estudo: quartzo e cassiterita	19
2.3.1. Quartzo	19
2.3.2. Cassiterita	20
2.4. Propriedades elétricas interfaciais	20
2.4.1. Dupla camada elétrica	21
2.5. Ângulo de contato e sua relação na flotação	24
2.6. Recuperação de partículas finas e ultrafinas por flotação - Uma breve abordagem	27
2.6.1. Técnicas existentes e emergentes na recuperação de finos	29
2.6.2. A flotação de finos e distribuição de tamanho de bolhas	31
2.7. Eletroflotação	32
2.7.1. Fatores importantes na geração eletrolítica de bolhas	34
2.7.2. Fatores que afetam a eficiência da eletroflotação	37
2.8. Biorreagentes usados na flotação de minerais	40
2.8.1. Propriedades superficiais e possíveis mecanismos de Interação.	41
2.8.2. <i>Rhodococcus opacus</i>	44
3 Materiais e Métodos	46
3.1. Preparo e caracterização dos minerais	46
3.2. Procedência e preparo da bactéria	46
3.3. Caracterização do Biorreagente	47
3.3.1. Determinação da curva de crescimento da bactéria	47
3.3.2. Potencial zeta	47
3.3.3. Espectrometria no infravermelho – FTIR	48
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	48
3.4. Medida de ângulo de contato	49

3.5. Determinação de tamanho e produção de bolhas	51
3.6. Experimentos de Adesão	53
3.7. Ensaio de eletroflotação	55
4 Resultados e Discussão	58
4.1. Caracterização dos minerais	58
4.2. Caracterização do microrganismo <i>Rhodococcus opacus</i> .	60
4.2.1. Curva de crescimento	60
4.2.2. Caracterização e identificação dos grupos funcionais do biorreagente	61
4.2.3. Medidas de potencial zeta do microrganismo	63
4.3. Caracterização do sistema microrganismo-mineral.	65
4.3.1. Estudos de potencial zeta	65
4.3.2. Efeito Análises por espectroscopia no Infravermelho	67
4.3.3. Medições de ângulos de contato	70
4.4. Determinação do tamanho de bolhas	71
4.4.1. Influência do pH da solução na produção e tamanho de bolha	72
4.4.2. Influência da densidade de corrente na produção e tamanho de bolha	74
4.4.3. Influência da concentração de <i>R. opacus</i> no tamanho de bolha	76
4.5. Ensaio de adesão	78
4.5.1. Estudos de efeito do pH	78
4.5.2. Estudos do efeito do tempo de contato	82
4.5.3. Microfotografias dos minerais através de MEV	81
4.6. Ensaio de eletroflotação	83
4.6.1. Efeito do pH	83
4.6.2. Efeito da densidade de corrente	84
4.6.3. Efeito da concentração celular	85
4.7. Ensaio de separação do sistema cassiterita-quartzo	87
5 Conclusões e Recomendações para trabalhos futuros	90
5.1. Conclusões	90
5.2. Recomendações para trabalhos futuros	91
6 Referências Bibliográficas	92
Apêndice	105
1. Leitura da densidade óptica por espectrofotometria	105
2. Contagem Celular em Câmara de Neubauer	107

3. Produção de bolhas.	109
4. Ângulo de contato	110
5. Ensaio de eletroflotação	111

Lista de Figuras

Figura 1 - Modelo da dupla camada.	23
Figura 2 - Curva genérica do efeito do diâmetro da partícula na recuperação ou cinética de flotação.	29
Figura 3 - Forças atuando sobre a bolha durante o crescimento na superfície do eletrodo.	36
Figura 5 - Configuração experimental usada nos ensaios de medida de ângulo de contato.	50
Figura 6 - Configuração experimental usada na medição do tamanho da bolha	51
Figura 7 - Esquema de experimentos de bioadesão.	55
Figura 8 - Linha de Montagem da Eletroflotação.	56
Figura 9 - Curva de crescimento da bactéria <i>R. opacus</i>	60
Figura 10- Micrografia da bactéria <i>R. opacus</i> após 48 h de crescimento.	60
Figura 11- Espectro de infravermelho de <i>R. opacus</i> .	63
Figura 12 - Potencial zeta da bactéria <i>R. opacus</i> em função do pH.	64
Figura 13 - Potencial zeta da cassiterita em comparação ao potencial medido após o acondicionamento com <i>R. opacus</i> em função do pH.	66
Figura 14- Potencial zeta do quartzo em comparação ao potencial medido após o acondicionamento com <i>R. opacus</i> em função do pH.	67
Figura 15- Espectrograma de infravermelho para a cassiterita antes e após a interação com <i>R. opacus</i> .	68
Figura 16- Espectrograma de infravermelho para o quartzo antes e após a interação com <i>R. opacus</i> .	68
Figura 17- Medidas de ângulo de contato para cassiterita e quartzo em função do pH, após interação com células de <i>R. opacus</i> .	70
Figura 18- Medidas de ângulo de contato para cassiterita e quartzo em função da concentração de células <i>R. opacus</i> .	72
Figura 19- Efeito do pH da solução no diâmetro médio (Sauter) de bolha gerada eletroliticamente e distribuição de tamanho de bolhas.	74
Figura 20- Efeito do pH da solução na produção de bolhas geradas eletroliticamente.	73
Figura 21- Efeito da densidade de corrente a) no diâmetro médio de bolha gerada pela técnica de eletroflotação.	75

Figura 22- Efeito da densidade de corrente na produção de bolhas geradas eletroliticamente.	75
Figura 23- Efeito da concentração de bactéria no diâmetro médio de bolha gerada e distribuição de tamanho de bolhas.	77
Figura 24 Curvas de adesão de <i>R. opacus</i> na cassiterita em função do pH	78
Figura 25- Curvas de adesão de <i>R. opacus</i> em quartzo em função do pH	80
Figura 26 – Curvas de adesão de <i>R. opacus</i> em cassiterita em função do tempo de interação.	81
Figura 27 - Curvas de adesão de <i>R. opacus</i> em quartzo em função do tempo de interação.	81
Figura 28 – Micrografias do microscópio eletrônico de varredura da Cassiterita antes interação e após interação.	82
Figura 29 - Micrografias do microscópio eletrônico de varredura do quartzo antes interação e após interação.	82
Figura 30 - Curvas de flotabilidade de cassiterita e quartzo, para diferentes valores de pH.	84
Figura 31 – Curvas de flotabilidade de cassiterita e quartzo, em função da densidade de corrente.	85
Figura 32- Curvas de flotabilidade de cassiterita e quartzo, em função da concentração de <i>R. opacus</i> .	86
Figura 33- Curvas de flotabilidade e teor de concentrado, em uma mistura sintética 1:1 de cassiterita-quartzo, usando <i>R. opacus</i> como biorreagente.	87
Figura A34– Curva de peso seco das células de <i>R. opacus</i> .	106
Figura A35-. Câmara de Neubauer e área de contagem.	107
Figura A36 Folha de resultados Mastersizer 2000.	109
Figura A38- Taxas de molhabilidade da cassiterita hidrofobizada.	110
Figura A39 – Determinação de arraste mecânico/Hidrodinâmico, com o aumento da densidade de corrente mediante curvas de flotabilidade de quartzo e cassiterita puros.	111
Figura A40- Eletroflotação do quartzo e concentrado de cassiterita obtido por eletroflotação.	111

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Alternativas emergentes para aumento na recuperação das frações F-UF de minérios.	30
Tabela 2 - Tamanho de bolhas gerado eletroliticamente.	39
Tabela 3 - Ionização de grupos funcionais em varias espécies moleculares que poderiam estar presentes na superfície celular e os correspondentes produtos de dissociação (pKa).	43
Tabela 4 - Condições empregadas para a determinação da influencia do pH, densidade de corrente e concentração inicial de bioreagente na determinação de tamanho de bolha.	52
Tabela 5 - Condições empregadas para a determinação da influencia do pH, concentração inicial de biorreagente e tempo de contato no processo de bioadesão.	54
Tabela 6 - Condições empregadas para a determinação da influencia da densidade de corrente, pH, concentração inicial de bioreagente e tempo de contato no processo de eletroflotação.	57
Tabela 7 - Análise de fluorescência de raios X da cassiterita e quartzo.	58
Tabela 8 - Tamanho médio de partículas minerais de quartzo e cassiterita.	58
Tabela 9 – Composição da parede celular do <i>R. opacus</i> .	61
Tabela 10- Faixas de absorbância e grupos funcionais características do <i>R. opacus</i> .	62
Tabela 11 - Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio	70