

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1. Flotação no contexto do tratamento de minérios

Anualmente, em torno de 400 milhões de toneladas métricas de minerais são britados e moídos para partículas com diâmetro menores que 100  $\mu\text{m}$ , e seguidamente processados pela tecnologia de flotação, com o intuito de separar os minerais de interesse (Yang *et al.*, 2011). A flotação é um processo físico-químico de separação de partículas ou agregados de uma suspensão pela adesão a bolhas de ar. As unidades bolha-partícula formadas apresentam uma densidade aparente menor que a do meio aquoso e ascendem/flotam até a superfície de um reator (célula de flotação) ou interface líquido-ar onde são removidas. Este processo, conhecido há mais de cem anos, teve sua origem na indústria mineral e atualmente é o processo mais versátil na separação seletiva de minerais em grande escala, além de apresentar aplicações nas mais diversas áreas. Conseqüentemente não é surpresa que a otimização deste processo apresente elevado interesse dentro da comunidade científica (Rubio *et al.*, 2002).

Esta técnica tem permitido também, o beneficiamento de minérios de baixos teores e finamente disseminados, antes classificados como economicamente inviáveis. Inicialmente foi desenvolvido para o processamento de sulfetos de cobre, chumbo e zinco, porém, no contexto do tratamento de minério, esta aplicação tem se expandido consideravelmente.

No cenário mineral brasileiro, a flotação é responsável pelo beneficiamento de minérios de ferro, fosfato, grafita, magnesita, talco, sulfeto de cobre, sulfeto de chumbo-zinco, óxidos de zinco, níquel, ouro, nióbio, fluorita, carvão, feldspato, silvita e resíduo hidrometalúrgico contendo prata, sendo que os minérios de ferro e fosfato dominam esse cenário tanto com relação à massa quanto em número de usinas em operação (Araújo *et al.*, 2005).

## 2.2. Flotação de óxidos e silicatos

A compreensão dos aspectos fundamentais dos mecanismos operantes durante o processo da flotação de óxidos, ainda, encontram-se numa etapa de menor desenvolvimento do que no caso dos sulfetos. Isso é provavelmente porque os óxidos constituem um universo maior e diverso quando comparado com os sulfetos. As diferenças entre a composição química, estrutura cristaloquímica e solubilidade em água são os principais aspectos na diversidade dos minerais oxidados. Isso, somando-se à grande variedade de coletores aniônicos e catiônicos e de complexidades maiores que os tiocoletores, por exemplo, usados em sulfetos. Em relação aos mecanismos de flotação dos óxidos apesar dos progressos obtidos, a compreensão do processo ainda não é clara.

Para explicar os mecanismos de adsorção de coletores em superfícies de óxidos e silicatos três tipos de interações foram propostas (Fuerstenau, 2007): interação eletrostática com a superfície (adsorção física), interação química específica com espécies da superfície (quimisorção), e por reação / precipitação na superfície.

Muitos coletores são adsorvidos por interação eletrostática com as superfícies dos óxidos e silicatos. Segundo Gaudin & Fuerstenau (1995), os coletores são adsorvidos por dois principais mecanismos: interação eletrostática dos íons coletores com a superfície mineral, seguindo a teoria da dupla camada elétrica, e a associação das cadeias hidrocarbônicas dos coletores por forças laterais de Van der Waals, formando hemimicelas. Aparentemente diversos sistemas seguem este mecanismo, tais como coletor catiônico/ óxidos e silicatos, também os coletores aniônicos, especialmente aqueles com cadeia mais curta (até 12 carbonos).

A interação química específica é o mecanismo frequente em muitos sistemas minerais principalmente com ácidos carboxílicos (de cadeia longa) ou seus sais de metais alcalinos. Neste tipo de interação, ocorre uma ligação covalente do coletor com a superfície mineral, limitado apenas à cobertura de monocamada. Altas densidades de adsorção e mesmo altas recuperações na

flotação de minerais, com coletores aniônicos, em faixa de pH onde o potencial zeta é altamente negativo, sugerem adsorção química do coletor.

A adsorção por reação/precipitação é promovida pela autoativação, onde cátions metálicos deixam a superfície, em seguida são hidrolisados e readsorvem-se na superfície mineral (Fuerstenau, 2007). Palmer (1975) mostrou a ativação de óxidos e silicatos em estudo em sistemas cromita-ácido oleico e crisocola-rodonita-hidroxamato. O mecanismo sugerido é a dissolução do cátion  $Mn^{2+}$ , hidrólise em solução, adsorção do hidrocomplexo via ligações de hidrogênio com os grupos  $OH^-$  da superfície ou desprotonação do hidroxicomplexo pelos grupos  $OH^-$  da superfície, formação de água, adsorção do hidroxamato no sítio do cátion metálico e posterior adsorção de um precipitado metal-surfatante via interações hidrofóbicas.

As biomassas de maior interesse são as resultantes de resíduos das fermentações ou de outros processos industriais, e as encontradas na natureza em abundância, que são economicamente atrativas por sua fácil obtenção.

## **2.3. Minerais em estudo: quartzo e cassiterita**

### **2.3.1. Quartzo**

O quartzo (cristal de quartzo) pode ser obtido na natureza ou por crescimento hidrotérmico na indústria de cristais cultivados, é um mineral muito bem caracterizado cujas partículas são frequentemente utilizadas como modelos em estudos de flotação.

Este mineral está presente em quase todos os tipos de rochas e em todas as partes do mundo, é encontrado desde traço até grandes quantidades em várias rochas sedimentares, cristais nas rochas ígneas e metamórficas, por vezes, em minérios que contêm ouro ou outros metais preciosos.

O quartzo é considerado um dos principais constituintes de mineral de ganga nos processos de flotação de minerais. Assim, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de conseguir a separação seletiva deste mineral.

Os recursos e reservas de quartzo no Brasil estão associados a dois tipos de jazimentos: depósitos primários (quartzo de veios hidrotermais e de pegmatitos) e secundários (quartzo em sedimentos aluviais, coluviais e aluviões) (Rocha, 2011).

### **2.3.2. Cassiterita**

A cassiterita é o principal mineral de estanho explorado no mundo. A fórmula química do seu cristal puro é o  $\text{SnO}_2$ . O Brasil possui cerca de 13% das reservas mundiais de estanho contido e a terceira maior do mundo. Essas reservas estão localizadas na região Amazônica, mais especificamente na Província Mineral de Mapuera, (mina do Pitinga) e na Província Estanífera de Rondônia (Bom Futuro, Santa Bárbara, Massangana e Cachoeirinha). Considerando os poucos trabalhos de pesquisa até hoje realizados, é muito provável que novas concentrações econômicas de estanho em rochas primárias, ainda possam ser descobertas (Pontes e Pontes, E, 2011).

Quanto aos processos de concentração, os minérios de estanho, de origem aluvial são separados eficientemente por métodos gravíticos, seguidos de flotação para a remoção de algumas impurezas tais como minerais de zircônio, tântalo e nióbio, considerados indesejáveis na fundição. Os concentrados podem alcançar recuperações de aproximadamente 90% na flotação direta, com ajuda de uma mistura de coletores (sulfosuccinatos), modificadores (alcoóis graxos sulfatados, ésteres graxos) e depressores (ácidos orgânicos e silicato de sódio) (Bulatovic & Silvio, 2000).

Por outro lado, nos minérios de estanho associados a rochas o mineral encontra-se finamente disseminado dentro de suas matrizes. Assim, uma moagem fina é necessária para liberar o mineral e a técnica de flotação apresenta-se como uma parte importante do processo para o tratamento de impurezas contidas neste minério (Wu & Zhu, 2006).

## **2.4. Propriedades elétricas interfaciais**

A adsorção de coletores e reagentes modificadores na flotação de óxidos e silicatos é controlada pela dupla camada elétrica na interface água mineral. Nos sistemas em que o coletor é fisicamente adsorvido, a flotação com coletores aniônicos e catiônicos depende se a superfície mineral é de carga oposta a estes. Assim, o ajuste do pH do sistema pode melhorar ou impedir a flotação de um mineral. Portanto, o ponto isoelétrico (PIE) do mineral é a propriedade mais importante de um mineral nestes sistemas.

Coletores fortemente quimisorvidos são capazes de induzir a flotação, mesmo quando a superfície do coletor e do mineral tem cargas similares, mas elevando o pH suficientemente acima do PIE pode repelir os coletores quimisorvidos na superfície mineral.

Os fenômenos interfaciais estão presentes em vários sistemas dentro do processamento mineral, tais como: a floculação e dispersão, adsorção dos reagentes de flotação, cinética de flotação particularmente na velocidade de ruptura do filme líquido, fenômenos de recobrimento por lamas, interações de partículas finas-bolhas de ar-gota de óleo, entre outros (Fuerstenau & Pradip, 2005).

Conhecida até agora a importância dos fenômenos envolvendo carga superficial é conveniente fazer uma revisão da teoria da dupla camada elétrica.

### **2.4.1. Dupla camada elétrica**

A imersão de um sólido em uma solução aquosa produz uma região de heterogeneidade elétrica na interface sólido/líquido. Um excesso de cargas positivas ou negativas aparentemente fixadas na superfície sólida é exatamente equilibrada por uma região difusa de carga igual e oposta, denominada contração e é chamada de dupla camada elétrica. (Fuerstenau & Pradip, 2005).

A adsorção de coletores na interface mineral/água é controlada, em muitos casos, pela dupla camada elétrica. Assim, os fatores responsáveis pela carga na superfície do sólido estão relacionados, não somente, com o tipo de mineral e

sua estrutura cristalina, como também, com o comportamento dos íons que são adsorvidos (como contraíons) para manter a eletroneutralidade.

Em geral, partículas sólidas em meio aquoso apresentam cargas superficiais que podem se originar devido à:

- Dissociação ou adsorção preferencial em meio aquoso de espécies iônicas, denominadas íons determinadores de potencial (IDP);
- Substituição isomórfica de íons da rede cristalina;
- Quebra de ligações na superfície devido à cominuição do material.

A Figura 1 é uma representação esquemática de um modelo da dupla camada elétrica em uma interface mineral/água, mostrando a carga sobre a superfície sólida e a camada difusa de contraíons estendendo-se para a fase aquosa.

A medida do potencial somente é possível em um plano de localização indefinido, no interior da camada difusa, provavelmente próximo ao plano externo de Helmholtz (PEH), conhecido como plano de cisalhamento. A expressão vem do fato da interface sólido/líquido se cisalhar quando ocorre o movimento relativo entre uma partícula carregada e o líquido em que está imersa, na presença de um campo elétrico. Este deslocamento diferencial das partes da dupla camada elétrica leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético, que é medido através de fenômenos eletrocinéticos. Dentre os fenômenos eletrocinéticos, a eletroforese é a mais aplicada nas medidas de potencial zeta (Benvindo da Luz et al., 2010).

Os experimentos de mobilidade eletroforética são realizados em diferentes valores de pH e diferentes concentrações, permitindo a obtenção de curvas de potencial zeta em função do valor de pH. A partir destas curvas é possível identificar o ponto isoelétrico, o que auxilia na identificação de mecanismos de adsorção. O ponto isoelétrico (PIE) é definido como o logaritmo negativo da atividade dos íons determinante de potencial (IDP) para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula.

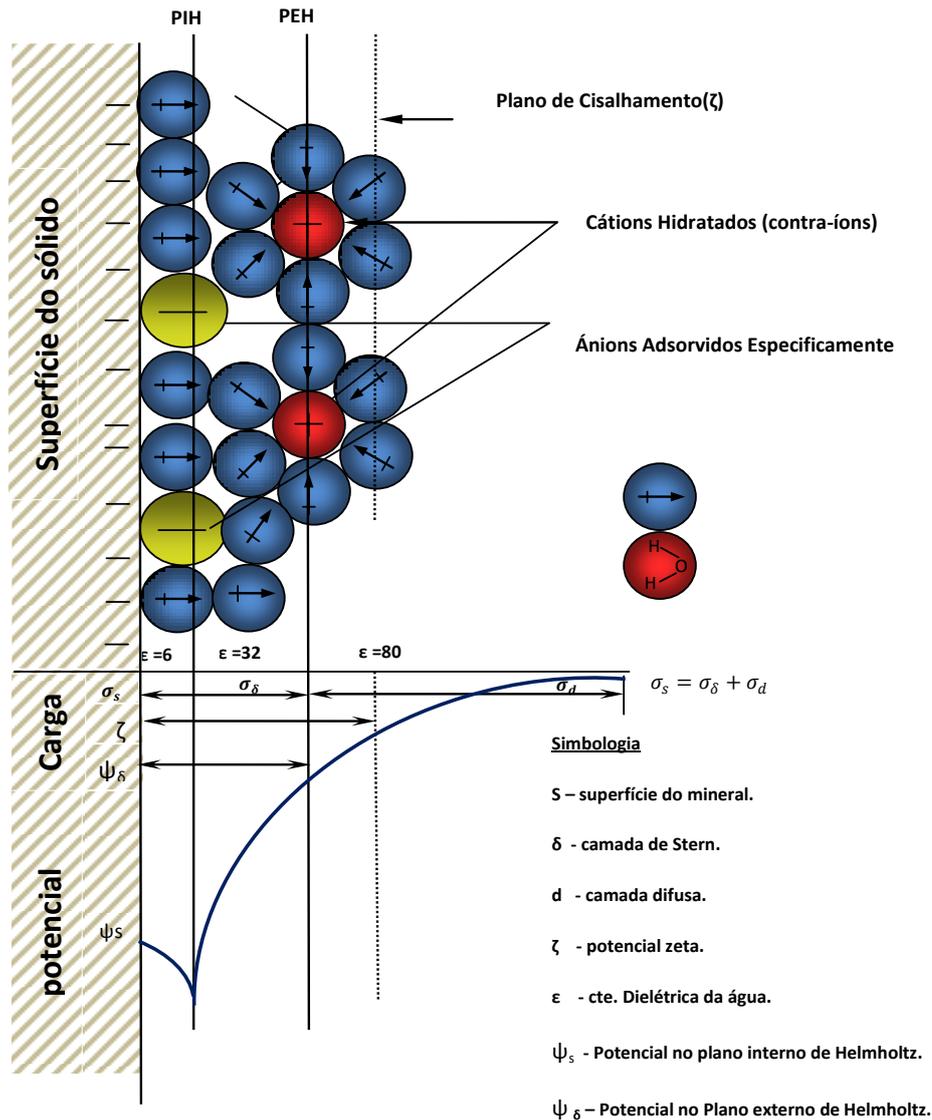


Figura 1 - Modelo da dupla camada (Bockris e Reddy apud, Benvindo da Luz *et al.*, 2010).

Diferentes parâmetros que quantificam a dupla camada elétrica são úteis para interpretar o comportamento de flotação, particularmente a adsorção seletiva de coletores. Este inclui fatores como a magnitude da carga de superfície, o ponto isoelétrico do mineral, potenciais interfaciais, espessura da dupla camada elétrica, adsorção específica de coletores, e fenômenos de troca iônica.

O PIE constitui uma das mais importantes características de um sistema mineral-solução, uma vez que a adsorção de surfatantes na dupla camada

elétrica pode ocorrer no plano de cisalhamento e, portanto, o sinal e o valor do potencial zeta exercem influencia significativa no processo de adsorção.

Para minerais oxidados, os íons hidrogênio e hidroxila têm sido muito considerados como determinadores de potencial, mas hoje ainda há uma diferença de opinião quanto à forma como pH controla a carga superficial de óxidos. Adsorção/dissociação de  $H^+$  a partir da superfície hidroxilada podem controlar a carga da superfície nos óxidos. A reação de cátions nas superfícies recém-formadas é equivalente a uma hidrólise superficial. Os grupos M-OH (onde M é o cátion metálico) funcionam como ácido de Bronsted e a carga pode se desenvolver por dissociação anfóterica ou hidrólise, como apresentado na equação a seguir (Fuerstenau & Pradip, 2005).



Parâmetros elétricos de dupla camada podem ser avaliados por diferentes métodos experimentais, dependendo das propriedades do material que estão sendo investigadas. Estes métodos incluem a medição da carga de superfície por titulação, determinação direta da capacitância da dupla camada, efeitos eletrocapilaridade e medição do potencial eletrocinético que resultam do movimento tangencial relativo quando pelo menos um das fases é um líquido. Potenciais eletrocinéticos, embora sejam difíceis de interpretar com precisão, são relativamente simples de medir e fornecem informações valiosas sobre os efeitos de adsorção e potenciais entre as fases de interação. Portanto, estes métodos tornaram-se populares e úteis no estudo dos fenômenos básicos no processamento mineral (Fuerstenau & Pradip, 2005).

## 2.5.

### Ângulo de contato e sua relação na flotação

A importância do ângulo de contato tem sido enfatizada desde os primeiros estudos da flotação, devido à estreita relação entre ângulo de contato e a flotabilidade dos minerais, este é considerado um indicador de grande utilidade. Recentemente, Chipfunhu *et al.* (2012) fizeram um estudo sobre os limites da flotação de partículas finas, demonstrando através de resultados experimentais,

que a flotabilidade destas partículas é limitada pela existência de uma barreira energética, e postularam a existência de um valor crítico do ângulo de contato, o qual é dependente do tamanho de partícula, sendo este valor maior a medida que o tamanho de partícula diminui.

A molhabilidade pode ser estudada a partir de várias técnicas experimentais, sendo as mais conhecidas à ascensão de um líquido em um capilar, e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida. Embora, diversas controvérsias sejam apresentadas na literatura sob a exatidão e qualidade dos dados reportados e a adequada aplicação da equação de Young.

Os métodos tradicionais de preparação de superfície de mineral podem alterar a superfície original e, conseqüentemente, os valores obtidos seriam diferentes dos “verdadeiros”. Além disso, para alguns minerais é difícil a obtenção das dimensões de superfície requeridas pelas técnicas da gota séssil ou bolha cativa. Assim, para sistemas minerais reais só algumas técnicas podem oferecer medições realísticas e confiáveis sem hipóteses não razoáveis.

Chau (2009) apresentou uma revisão das técnicas aplicadas na medição de ângulos de contato e sua aplicabilidade em superfícies minerais, concluindo que os métodos de ascensão capilar tem maior aplicabilidade do que os outros métodos em superfícies minerais reais.

Medições de ângulo de contato de avanço determinadas pela técnica de ascensão capilar podem ser calculadas a partir da equação geral de Lucas-Washburn (equação 3) (Ramírez- Flores *et al.*, 2010), a qual descreve a velocidade de ascensão de um líquido através de um tubo capilar, sem considerar o efeito gravitacional. Os efeitos gravitacionais podem ser perfeitamente desprezados para ensaio relativamente curtos (Marmur, 2003).

$$h^2 = \frac{r_0 \gamma_{LV} \cos \theta}{2} t \quad (3)$$

onde h é a altura do líquido penetrando a camada (m) no tempo t(s);  $r_0$  o raio capilar efetivo (m);  $\eta$  viscosidade do líquido penetrante ( $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ );  $\gamma_{LV}$  tensão superficial líquido/ vapor ( $\text{N m}^{-1}$ );  $\theta$  ângulo de contato de avanço da partícula, medido através da fase líquida (graus).

Geralmente, observações visuais da relação  $h/t$ , são difíceis de obter quando comparadas com a relação  $w/t$ . Assim, a equação modificada de Lucas-Wasburn pode ser aplicada experimentalmente (Ramírez- Flores *et al.*, 2010):

$$w^2 = K \frac{\rho^2 \gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} t \quad (4)$$

onde  $w$  é o incremento de massa da amostra, (kg);  $k$  é uma constante que resume as propriedades do sistema poroso (ex. porosidade, radio do poro, tortuosidade e continuidade do poro), dada em ( $m^5$ ); e  $\rho$  é densidade do líquido, ( $kg\ m^{-3}$ ).

Rearranjando a equação 4 têm-se:

$$\cos \theta = \left( \frac{w^2}{t} \right) \frac{2\eta}{K\rho^2 \gamma_{LV}} \quad (5)$$

A evidente dificuldade em encontrar o valor de  $K$  pode ser superada com o uso de um líquido de referência (com  $\cos \theta = 1$ , ou seja que molha perfeitamente). Assim a equação 6 é aplicada para líquido que molha perfeitamente o sólido (wetting liquid),

$$\cos \theta_w = 1 = \left( \frac{w^2}{t} \right)_w \left( \frac{2\eta_w}{K\rho_w^2 (\gamma_{LV})_w} \right) \quad (6)$$

Agora se um dos líquidos considerados acima não molha ( $nw$ ) a superfície do sólido, então têm-se:

$$\cos \theta_{nw} = \left( \frac{w^2}{t} \right)_{nw} \left( \frac{2\eta_{nw}}{K\rho_{nw}^2 (\gamma_{LV})_{nw}} \right) \quad (7)$$

Dividindo a equação 7 pela 6, o ângulo de contato para líquido que não molha ( $nw$ ) pode se obter diretamente,

$$\cos \theta_{nw} = \frac{(w^2/t)_{nw} (\gamma_{LV})_w \eta_{nw} \rho_w^2}{(w^2/t)_w (\gamma_{LV})_{nw} \eta_w \rho_{nw}^2} \quad (8)$$

onde  $(w^2/t)_w$  e  $(w^2/t)_{nw}$  são as taxas de ascensão para o líquido que molha perfeitamente ( $w$ ) e que não molha ( $nw$ ) com sua tensão de superfície,  $(\gamma)_w$  e,

$(\gamma)_{nw}$ ;  $\rho_{(w)}$  é a densidade do líquido molhante;  $\rho_{(nw)}$  é a densidade do fluido não molhante;  $\eta_{(w)}$  é a viscosidade do fluido molhante e  $\eta_{(nw)}$  é a viscosidade do fluido não molhante.

## 2.6.

### Recuperação de partículas finas e ultrafinas por flotação - Uma breve abordagem

A concentração de minérios por flotação apresenta boa eficiência em uma dada faixa de tamanho de partículas, fora da qual se torna significativamente ineficaz. Essa faixa de tamanho depende da espécie mineral, a escala de operação e a concentração de reagentes, por exemplo, 6-70  $\mu\text{m}$  para galena, 8-90  $\mu\text{m}$  para esfalerita, 15-60  $\mu\text{m}$  para calcopirita e 20-150  $\mu\text{m}$  para pirita (Freitas & Adamian, 2000). Segundo Pease *et al.* (2006) os principais problemas e características observadas na flotação de partículas finas e ultrafinas são:

- Partículas F-UF possuem uma alta área superficial por unidade de massa, o que acarreta em um maior consumo de reagentes;
- Essas partículas possuem baixo momento, o que facilita o arraste hidrodinâmico pelas linhas de fluxo de água, e leva a uma menor energia de colisão com as bolhas de ar;
- Essas frações são mais passíveis ao mecanismo de recobrimento por lamas (*slime coating*), ou devido a sua alta área superficial fazendo-as assim mais reativas, ou talvez pelo seu baixo momento;
- Partículas F-UF tendem a ser mais afetadas por íons, em solução, presentes na água de processo;
- A elevada área superficial leva a formação de espumas mais resistentes e a filtragem torna-se mais difícil;
- A velocidade de flotação para as frações F-UF é menor do que das partículas de tamanho médio. Essas frações podem flotar com bolhas grandes, porém, o uso de bolhas pequenas aumenta a sua cinética de flotação.

A Figura 2 mostra o efeito do tamanho de partículas sobre a recuperação (ou velocidade) de flotação. É observado um intervalo de tamanho de partículas que apresentam melhor flotabilidade. Este intervalo pode variar com o sistema mineral e também depende da escala de operação, se fosse laboratório, planta piloto ou industrial (Rosa, 1997).

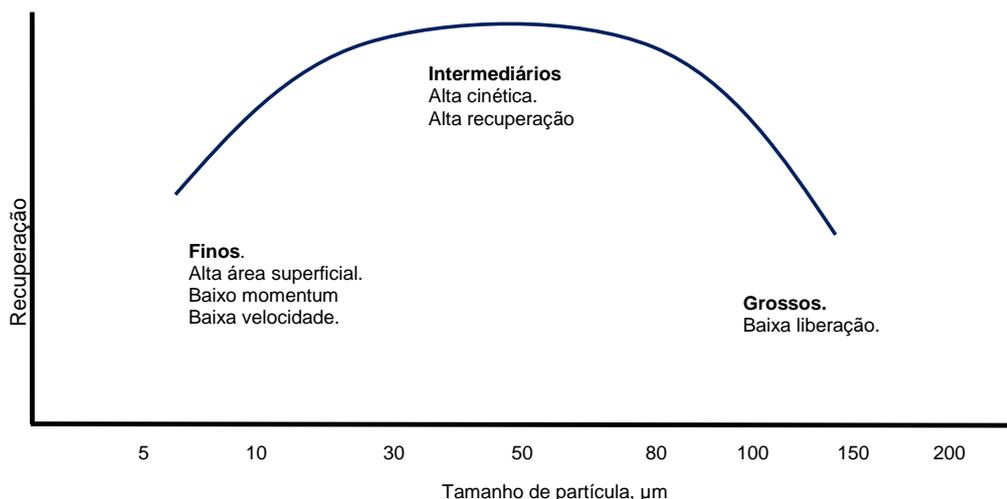


Figura 2 - Curva genérica do efeito do diâmetro da partícula na recuperação ou cinética de flotação (adaptado de Pease, *et al.*, 2006).

Segundo Pease *et al.* (2006) a razão pela qual as frações finas não flutam bem em muitos circuitos de flotação é por que são misturadas com as frações grossas. Os finos necessitam de maior quantidade de coletor e maior tempo de flotação (maior tempo de residência na célula), entretanto, normalmente as condições operacionais estão otimizadas para a flotação de frações mais grossas. O desenho de diferentes tipos de impellers não resolve o problema, partículas finas e grosseiras não flutam na mesma célula de flotação e também, os reagentes não estão otimizados para ambas as frações. Isso é particularmente relevante quando há necessidade de se rejeitar partículas de ganga para a manutenção do teor dos concentrados.

Trabalhos antigos como o de Taggart (1927), citado por Pease *et al.* (2006) descrevem os benefícios do tratamento em circuitos separados para as frações finas e grossas. Entretanto, esse conceito tem sido desprezado em favor da simplificação de circuitos e o uso de grandes células de flotação. Análises superficiais de finos perdidos nos rejeitos mostram que em muitos casos as perdas são devidas à hidrofobicidade insuficiente, ou pelo recobrimento de partículas de valor (hidrofóbicas) por partículas de ganga (hidrofílicas), ou então, pelo baixo grau de recobrimento da superfície mineral pelo coletor. A adição extra de coletor pode resolver o problema de recuperação das últimas, com o inconveniente do aumento da recuperação de partículas hidrofílicas, o que pode levar à perda de seletividade.

### 2.6.1. Técnicas existentes e emergentes na recuperação de finos

A presença de F-UF é sempre problemática no processamento mineral, e a melhor solução seria a de não produzi-los, contudo, isto nem sempre é possível. Diversas alternativas tecnológicas têm sido propostas e estudadas para a concentração dessas partículas. A Tabela 1 apresenta as principais alternativas existentes e emergentes para o processamento de partículas minerais finas e ultrafinas.

No referente à redução de finos e ultrafinos na usina de concentração, a célula de flotação *flash* tem sido utilizada para aumentar a recuperação na concentração de minérios de metais básicos e preciosos, e produzir concentrados de flotação mais grossos. Ela é instalada no circuito de moagem e classificação, sendo normalmente alimentada com *underflow* dos hidrociclones, e em casos especiais com a descarga do moinho. O concentrado *flash* normalmente tem teor de concentrado final e é enviado para a etapa de desaguamento junto com os concentrados de outros setores da usina de concentração. Este tipo de flotação é um processo que tem sido incluído nas novas usinas de tratamento de minérios como parte integrante de circuitos de moagem.

Parte das partículas de minerais de alto valor comercial podem estar suficientemente liberadas no tamanho grosso de partícula, entretanto, essas partículas permanecem na carga circulante do moinho até que tenham sido cominuídas ao tamanho no qual serão descarregadas pelo *overflow* dos hidrociclones. Além disso, partículas de minerais com alta massa específica podem ser direcionadas para o *underflow* dos ciclones mesmo nas frações finas. Esses fatores podem levar a uma moagem excessiva, dificultando a recuperação dessas partículas por flotação ao atingirem o tamanho fino. A flotação *flash* é utilizada para remover as partículas grossas flotáveis o mais rápido possível, prevenindo assim a sobre moagem. (Matiolo, 2005).

Tabela 1- Alternativas emergentes para aumento na recuperação das frações F-UF de minérios (Matiolo, 2005).

<b>Alternativas</b>	<b>Considerações</b>
Redução da geração de F-UF na usina de concentração	<ul style="list-style-type: none"> <li>i) Controle e otimização da britagem, moagem e estágios de remoagem;</li> <li>ii) Classificação da alimentação e flotação em separado das frações F-UF e das frações grossas.</li> <li>iii) Introdução de flotação rápida</li> </ul>
Fora da usina de beneficiamento, em usinas de tratamento de rejeito (UTR)	Estas alternativas são baseadas em novo projeto de usinas de tratamento de rejeito
Aprimorar a “coleta ou captura” de partículas por bolhas	<ul style="list-style-type: none"> <li>i) Processos baseados na agregação de partículas: floculação com polímeros; flotação extender; floculação/flotação; shear flocculation, condicionamento de alta intensidade (CAI).</li> <li>ii) Flotação com injeção de bolhas de menor tamanho que as produzidas em células convencionais de flotação.</li> <li>iii) Processos que empregam uma fase orgânica</li> </ul>

A flotação de rejeitos (segunda alternativa, Tabela 1) pode ser utilizada para a recuperação, de parte, das espécies flotáveis que não foram recuperadas na usina de concentração. A busca de um beneficiamento de baixo custo levou á flotação de partículas finas com os reagentes residuais pelo processo de flotação em cascata. Neste tipo de flotação procura-se melhorar a aeração da polpa descendente. As usinas de tratamento de rejeito (UTR) provavelmente terão, no futuro, circuitos específicos para o beneficiamento diferenciado entre as partículas grossas e finas. Neste sentido, as UTR poderiam contar com uma classificação prévia aos processos de flotação, lixiviação ou gravimétricos.

Enquanto a alternativa de aprimorar a coleta ou captura de partículas por bolhas os três principais métodos são: a agregação dessas partículas, os

processos que usam uma fase orgânica e o uso de bolhas de menor tamanho das encontradas nas células de flotação. Estas alternativas têm por meta aumentar o tamanho das partículas finas através de processos de agregação e captura desses agregados pelas bolhas de ar, ou, através do aumento da probabilidade de colisão entre bolhas e partículas pelo aumento da distribuição de tamanho de bolhas na célula de flotação, com injeção de bolhas de tamanho intermediário (100-600  $\mu\text{m}$ ) ou microbolhas (Rubio *et al.*, 2003).

### **2.6.2.**

#### **A flotação de finos e distribuição de tamanho de bolhas**

Os estágios de adesão e ascensão-estabilidade do agregado bolha/partícula podem ser favorecidos pela redução do tamanho de partícula. O estágio de colisão, ao contrário, é favorecido por um aumento no tamanho de partícula. A probabilidade de flotação que é obtida pela combinação destes três estágios, se tornará desprezível nos dois extremos da faixa de tamanho de partícula. Assim, para partículas pequenas, a flotação pode ser prejudicada pela baixa eficiência no estágio de colisão, enquanto que, para partículas grossas, a baixa eficiência nos estágios de adesão e ascensão é o fator responsável pelo baixo desempenho da flotação. Os estágios de colisão e adesão são particularmente importantes, visto que, o primeiro determina a máxima velocidade de flotação (transferência de partículas da polpa para espuma) e, o segundo representa um estágio onde alguma redução deste máximo (cinética) pode ser esperada (Montes-Atenas & Mermillod-Blondin, 2011).

Existe uma grande evidencia mostrando que a eficiência de colisão bolha-partícula e taxa de flotação aumentam com a diminuição do tamanho da bolha. Infelizmente, o uso de bolhas pequenas também envolve desvantagens, devido à baixa velocidade e à ascensão das bolhas pequenas aderidas às partículas, os tempos de flotação são elevados. Outra desvantagem é que a força de ascensão de bolhas pequenas pode ser tão baixa que afeta a seletividade. Recentemente, foi observado que microbolhas produzem elevada recuperação de água, além do aumento de ganga (Miettinen *et al.*, 2010).

A diminuição do tamanho de bolha pode ser obtida usando diferentes métodos os quais se podem dividir em mecânicos e físico-químicos. Os métodos mecânicos incluem o projeto de células de flotação, por exemplo, forma de rotor

e estator; distanciamento entre rotor e estator, materiais microporosos poder ser usados no fundo da célula mediante o quais as microbolhas são obtidas.

Os métodos físico/químicos incluem flotação por ar dissolvido e eletroflotação. A flotação por ar dissolvido é baseado na lei de Henry, onde a solubilidade de um gás numa solução aquosa é proporcional à pressão parcial do soluto. Assim aplicando uma sobre-pressão o ar é dissolvido em solução, e a solução encontra-se supersaturada; quando a pressão é liberada, as moléculas de gás precipitam como pequenas bolhas. Outra técnica utilizada para coalescer em pequenas bolhas é diminuir a pressão pela aplicação de um vácuo, a técnica é chamada flotação a vácuo. As bolhas de gás nucleiam preferentemente sobre as superfícies hidrofóbicas dos minerais, assim a etapa de colisão bolha-partícula é favorecida.

O problema com a flotação por ar dissolvido (FAD) no processamento de minerais é devido ao fato que o volume de gás produzido é muito menor que o produzido nos sistemas mecânicos. O fluxo de ar nas células mecânicas é tipicamente  $10 \text{ m}^3$  de ar /min.  $\text{m}^3$  de água, comparado com  $0.007 \text{ m}^3$  de ar/min.  $\text{m}^3$  água no FAD (Matis e Zouboulis, 1995).

## **2.7. Eletroflotação**

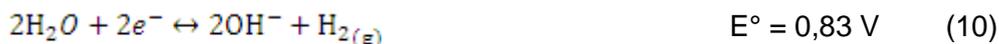
As aplicações da eletroflotação para a recuperação de minerais finos têm sido pesquisadas desde 1946 (Chen, 2004) quando foi aplicado no beneficiamento de minérios. Esta aplicação, para a recuperação de partículas finas, converteu-se em tópico nas pesquisas, devido à ineficiência da flotação convencional no tratamento nestas frações, acompanhado com o aumento na demanda de minerais.

A eletroflotação é baseada na geração de bolhas de oxigênio e hidrogênio, formados pela eletrolise da água. O oxigênio é formado no ânodo (equação 9), enquanto o hidrogênio é formado no cátodo (equação 10). Estes gases podem ser usados separadamente ou em combinação com bolhas de ar na eletroflotação.



Porém, quando o cloreto de sódio é usado como eletrólito, este dissocia-se como íons sódio e cloro. Como visto pelas equações 10 e 11, existem duas substâncias que serão provavelmente reduzidas no cátodo: íons de sódio, e as moléculas de água. Em condições ideais as reações de redução representada pela equação (10) e (11), exigem 0,83 e 2.71 V, respectivamente. Comparando-se o potencial de redução das duas últimas equações mencionadas, pode-se concluir que, as moléculas de água serão mais facilmente reduzidas em comparação com os íons  $\text{Na}^+$ . Portanto, o principal produto da redução no cátodo será o gás de hidrogênio originários da hidrólise da água.

Reações no cátodo:



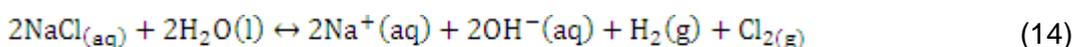
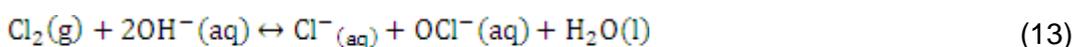
No ânodo um processo simultâneo de oxidação de moléculas de água e cloro irá ocorrer. As reações são apresentadas nas equações 9 e 12. Novamente sob essas condições ideais a reação de oxidação representada pela equação (12) exigirá 1,36 V para ocorrer em relação à equação (9), que requer 1,23 V. O potencial do estado-padrão para estas meias reações estão tão próximos que poderia ser esperada uma mistura de gases  $\text{O}_2$  e  $\text{Cl}_2$  saindo do eletrodo. Portanto, ao selecionar e controlar o potencial no qual a célula opera, pode-se ter certeza de que gás cloro é produzido nesta reação.

No ânodo:



Em condições ideais, um potencial de 1,23 volts seria o suficiente para oxidar a água a gás  $O_2$ . No entanto, em condições reais, pode-se ter uma maior tensão para iniciar essa reação.

Os produtos da eletrólise de solução aquosa com cloreto de sódio ( $Cl_2(g)$  e  $OH^-$ ) reagem para formar hipoclorito de sódio, como mostrado na equação (13). O hipoclorito formado poderá posteriormente ser usado como desinfetante e bactericida, matando microrganismos patogênicos indesejáveis. Na prática, a eletrólise da solução aquosa de soluções de NaCl apresenta uma mistura de gás hidrogênio e cloro e íons sódio e hidróxido, como apresentado na equação (14).



Na eletroflotação a taxa ideal de geração de gás é dada pela equação 15 (Chen, 2010).

$$n = \frac{IV_0}{zF} \quad (15)$$

onde  $n$ , é a taxa de gás gerado ( $L s^{-1}$ );  $I$  é a corrente absoluta (A),  $V_0$ , é o volume molar do gás a condições normais ( $22,4 L mol^{-1}$ ),  $z$  é o número de elétrons requeridos para produzir um mol de gás; e  $F$  é a constante de Faraday ( $96485.3 C mol^{-1}$ ).

Porém, na prática nem todas as moléculas de gás produzidas resultam em bolhas. O processo físico de geração de bolhas nos eletrodos pode ser dividido em nucleação, crescimento e desprendimento. Durante a eletrólise é considerado que os sítios de nucleação preferenciais são a falta de homogeneidade da superfície (fissuras, rachaduras e arranhões) (Montes-Atenas *et al.*, 2010).

### 2.7.1.

#### Fatores importantes na geração eletrolítica de bolhas

O produto da reação de decomposição da água através da eletrólise está na forma de gás dissolvido no eletrólito. Quando a sua concentração excede os

limites de saturação, uma bolha é nucleada. Em seguida, a bolha cresce e coalesce com as bolhas vizinhas sobre a superfície do eletrodo. Depois de atingir certo tamanho desprendem-se da superfície, sendo que algumas delas podem interagir com outras no seio da solução.

A nucleação é chamada heterogênea quando ocorre sob uma superfície. Este tipo de nucleação é mais fácil que a nucleação homogênea, já que a nucleação de bolhas de gás sobre o eletrodo requer menos supersaturação que a nucleação no seio da solução. Assim, é razoável concluir que a superfície do eletrodo diminui a barreira energética necessária para o processo de nucleação. Esta diminuição pode ser explicada considerando dois principais parâmetros, o ângulo de contato das interfaces sólido-líquido-gás e a geometria dos sítios de nucleação.

Os sítios de nucleação aumentam proporcionalmente com a densidade de corrente aplicada. Quando estes sítios estão próximos, as bolhas vizinhas afetam o crescimento individual destas além de coalescer. Isto é particularmente verdade para densidades de corrente superiores a 100 mA/cm<sup>2</sup> (Chen, 2004).

O tamanho de bolha no seio da solução (antes de interagir com outras bolhas) depende principalmente do tamanho alcançado antes do desprendimento a partir do eletrodo. São identificadas cinco diferentes forças que atuam sobre uma bolha crescendo num eletrodo horizontal sem fluxo externo, como mostrado na Figura 3. As forças de arraste ( $F_d$ ) e de superfície ( $F_s$ ) mantêm a bolha ligada ao eletrodo. Enquanto que as forças inerciais ( $F_i$ ), a pressão ( $F_p$ ) e o empuxo ( $F_b$ ) puxam a bolha para fora da superfície do eletrodo. No momento de desprendimento da bolha, os componentes das forças estão em equilíbrio como apresentado na equação 16 (Lumanaw, 2000).

$$F_d + F_s = F_i + F_p + F_b \quad (16)$$

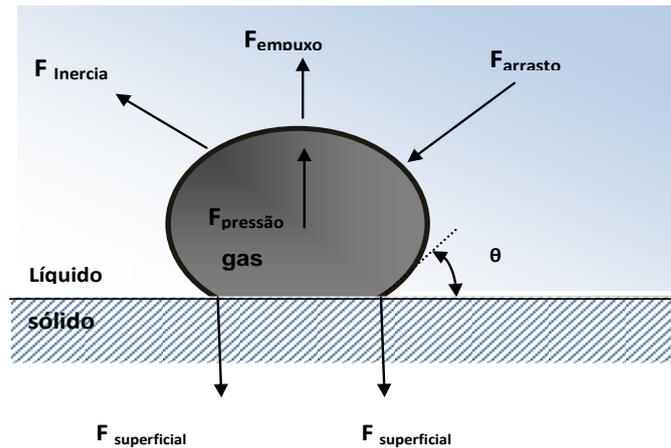


Figura 3 - Forças atuando sobre a bolha durante o crescimento na superfície do eletrodo (adaptado de Lumanaw, 2000).

A coalescência entre bolhas é significativamente inibida em soluções iônicas, e foi determinada uma relação entre a área total interfacial e o grau de coalescência, sendo estas inversamente proporcionais. Por exemplo, a área de superfície de uma solução 0,03 M de  $\text{Al}_2(\text{SO})_3$  em água pura aumenta 300% comparado com um aumento de apenas 14% para uma solução de NaCl, indicando menor coalescência numa solução de  $\text{Al}_2(\text{SO})_4$  que na solução de NaCl. Duas teorias foram postuladas para explicar este comportamento. Marrucci e Nicodemo (1967) indicaram que a inibição foi inteiramente devido às forças repulsivas eletrostáticas geradas pelo potencial na superfície. No entanto, no trabalho de Zieminski e Whitemmore (1971) concluiu que íons introduzidos na água tendem a tornar a solução mais viscosa de modo que aumenta a rigidez da película de superficial entre duas bolhas, sendo a coalescência mais difícil.

O tamanho das bolhas na flotação é normalmente representado pelo diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ) é definido como um diâmetro médio volume/superfície, ou seja: (Drzymala, 2007).

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad (17)$$

onde:  $d_{bi}$  é o diâmetro de bolha;  $n_i$  é o número de bolhas. Segundo Teixeira (2004), é a representação mais consistente do diâmetro médio para bolhas obtido a partir de várias técnicas. Neste trabalho será adotado como diâmetro médio, o diâmetro médio de Sauter.

### 2.7.2.

#### Fatores que afetam a eficiência da eletroflotação

O desempenho de um sistema de eletroflotação (EF) é medido pela eficiência na recuperação (ou remoção dos poluentes) e pelo consumo de energia ou produtos químicos. A eficiência na recuperação é grandemente dependente do tamanho das bolhas formadas. A Tabela 2 reporta os típicos tamanhos de bolhas reportados na literatura. Os diâmetros médios das bolhas de hidrogênio e oxigênio gerados na EF vão de 17 até 50  $\mu\text{m}$  (Chen & Chen, 2010).

O tamanho das bolhas geradas eletroliticamente depende do pH. Assim, as bolhas de hidrogênio são menores em pH neutro, e o tamanho das bolhas de oxigênio aumentam com o pH (Glembotskii *et al.*, 1975). O tamanho das bolhas de gás também depende da densidade de corrente, assim como das condições de superfície dos eletrodos. Uma superfície de aço inoxidável com acabamento de superfície do tipo “espelho” produz bolhas muito finas (Ketkar *et al.*, 1991). Observa-se uma diminuição do tamanho das bolhas de gás com o aumento da densidade de corrente.

É necessário notar que o estado da superfície do eletrodo pode afetar o tamanho da bolha significativamente. O pré-tratamento das superfícies com ácido clorídrico (ou devastado mecânico) é benéfico para a redução do tamanho de bolha (Chen & Chen, 2010).

Recentes pesquisas (Quin Wen-Quing *et al.*, 2012a; Jiménez *et al.*, 2010 e Shahjahan Kaisar Alam Sarkar, 2010), referentes ao processo de eletroflotação de minerais, têm sido usado apenas bolhas de hidrogênio no processo, conseguidas com o uso de membranas separadoras. Porém, trabalhos desenvolvidos na década de 70, tal como o de Glembotskii *et al.* (1975) encontraram que os óxidos e sais são relativamente insensíveis ao tipo de gás (oxigênio ou hidrogênio) gerado, sendo que a recuperação depende principalmente do tamanho de bolha. Já nos caso de eletroflotação de sulfetos, utilizando somente bolhas de oxigênio, diferenças significativas na recuperação foram encontradas.

Em relação ao arranjo dos eletrodos, estes usualmente são projetados de maneira que o ânodo é instalado no fundo da célula e o cátodo, de aço inoxidável, fixado a 10 – 50 mm sobre o ânodo. Segundo Chen *et al.* (2002) com este tipo de arranjo não é possível conseguir uma rápida dispersão das bolhas de oxigênio que são geradas no ânodo, visto que, este está localizado na parte inferior dentro do fluxo de efluente/polpa tratado; tal fato afetará a eficiência da flotação. Além disso, o consumo de energia será demasiado alto, devido ao grande espaçamento entre os eletrodos que são requeridos para prevenir curto-circuito. Seguindo esta linha de pensamento Chen *et al.* (2002), testaram um novo arranjo de eletrodos, com ânodos e cátodos localizados no mesmo plano. Sendo obtida uma excelente flotação devido à rápida dispersão das pequenas bolhas de gás no fluxo da solução, já que, uma rápida dispersão de bolhas é tão essencial quanto à geração de microbolhas.

Tabela 2 - Tamanho de bolhas gerado eletroliticamente (Chen &amp; Chen, 2010).

Diâmetro médio (µm)	Eletrodo	Condições experimentais	Referência	
H <sub>2</sub>	Pt	pH 7, densidade de corrente 250 A m <sup>-2</sup>	Glemmbotskii et al. (1975)	
	Fe			
	C			
O <sub>2</sub>	Pt			
H <sub>2</sub>	Chapa de Aço inoxidável	pH 9, densidade de corrente 125-375 Am <sup>-2</sup>	Ketkar et al. (1991)	
	28-39			*200 malhas
	32-45			**100 malhas
	37-49			***60 malhas
	O <sub>2</sub>			Chapa de Pt.
	38-50			*200 malhas
H <sub>2</sub>	Grafite	Solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , densidade de corrente 6,3-34 A m <sup>-2</sup> para H <sub>2</sub> e 5,8-152 A m <sup>-2</sup> para O <sub>2</sub>	Burns et al. (1997)	
O <sub>2</sub>	Grafite			
H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	Ti/IrO <sub>x</sub> – Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO <sub>2</sub> (anodo)Ti (catodo)	Solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , densidade de corrente 133-400 A m <sup>-2</sup>	Chen (2002)	

Abertura (µm), \*75, \*\*150 e \*\* 300.

Finalmente, referente aos materiais usados como eletrodos, baseado na bibliografia existente, pode-se dizer que comparado com os cátodos, a disponibilidade de ânodos é muito menor, devido à corrosão eletroquímica, que pode ocorrer quando metais comuns ou ligas são usados. Atualmente, a falta de ânodos estáveis e baratos é um dos principais fatores que limitam a aplicação industrial do processo de eletroflotação. Felizmente, este problema vem sendo superado devido ao desenvolvimento, nos últimos anos, de ânodos com custo/benefício mais aceitável.

O grafite (C), óxido de chumbo (PbO<sub>2</sub>) e platino (Pt) estão entre os ânodos inertes mais comuns. Os ânodos de grafite e PbO<sub>2</sub> são de baixo custo e estão facilmente disponíveis. Assim, estes são amplamente pesquisados na geração de oxigênio na EF. Porém a durabilidade do grafite é baixa, devido à oxidação de

C para CO<sub>2</sub> e ao desgaste físico na geração de bolhas de oxigênio. A estabilidade de PbO<sub>2</sub> é também baixa. Ho & Chan, (1986) pesquisaram a corrosão de ânodos de PbO<sub>2</sub> e encontraram concentrações de íons Pb<sup>2+</sup> na faixa de 0,06-0,68 mg L<sup>-1</sup> após 24 hr de eletrólise. Alguns pesquisadores reportaram o uso de placas/malhas de Pt para EF, estes são mais estáveis que o grafite e PbO<sub>2</sub>, mas seu elevado custo torna sua aplicação industrial impraticável.

Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE®) inventados por Beer no final dos anos 1960 são os mais importantes nos últimos tempos na engenharia eletroquímica. Usualmente, ADE usa óxidos condutores de metais preciosos (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, etc), óxidos metálicos eletrocatalíticos e não condutores (TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc) assim como agentes dispersante e estabilizantes. (Ti, Ta, Zr, W, Nb, Bi). A principal característica deste tipo de eletrodos é a alta atividade catalítica e resistência mecânica (Santos *et al.*, 2004).

## **2.8. Biorreagentes usados na flotação de minerais**

Numerosos estudos em escala de laboratório demonstraram que é possível o uso de espécies microbianas como reagentes na separação seletiva por flotação. Govender & Gericke. (2011) fizeram uma interessante revisão da variedade de microrganismos estudados na flotação seletiva de sulfetos e óxidos, como por exemplo, *Mycobacterium phlei*, *Paenibacillus polymyxa*, *Rhodococcus opacus* e biolixiviação com bactérias, como por exemplo, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, entre outros.

A formação de compostos ativos na superfície microbiana tem sido relacionada a processos de adesão de bactérias a superfícies inertes. Algumas espécies microbianas excretam ácidos graxos, lipídios e biossurfactantes em seu meio de crescimento, um microrganismo capaz de excretar tais biorreagentes em fase aquosa pode ser responsável pela formação de um filme condicionante, de origem microbiana, em uma interface. Sobre uma interface hidrofóbica, este filme condicionante tornará esta interface hidrofílica. Assim, tanto a composição da parede celular quanto os constituintes metabólicos excretados pelo microrganismo são importantes na modificação da superfície de um mineral.

Segundo Somasundaran *et al.* (1998) os microrganismos e seus produtos metabólicos podem alterar marcadamente as propriedades superficiais das partículas minerais. Processos biológicos, tais como: bioflotação e biofloculação podem tirar proveito destas mudanças para conseguir separações seletivas. Embora estudos preliminares tenham mostrado potenciais aplicações de processos biológicos no processamento mineral, pouca aplicação é reportada comercialmente e existe pouca informação disponível com referência aos mecanismos de adesão de microrganismos e produtos microbianos.

Segundo Soares de Melo & Azevedo (2008) os biossurfactantes podem ser divididos em duas grandes categorias em função de seu peso molecular. Os surfactantes de baixo peso molecular que apresentam a propriedade de diminuir a tensão superficial, quando presentes em meio aquoso e os surfactantes de alto peso molecular, chamados de bioemulsificantes responsáveis pela formação e estabilidade da emulsão, porém, não causam necessariamente redução da tensão superficial, pois podem não apresentar a composição anfipática, ou seja, uma porção hidrofílica e outra hidrofóbica. Em comum com todas as moléculas que atuam em superfícies, os biossurfactantes contêm um ou mais grupos lipofílicos e hidrofílicos, sendo a porção hidrofílica composta geralmente por um éster, hidroxila, fosfato, carboxila, grupo carboidrato, que podem estar carregados negativamente ou neutro. Até o momento, não existem relatos sobre biossurfactantes com a porção hidrofílica carregada positivamente, presumivelmente devido ao seu caráter tóxico. Já a porção hidrofóbica é um ácido graxo cuja cadeia pode variar de 8 a 18 átomos de carbono (Bognolo, 1999; Maier, 2003).

O tipo, qualidade e quantidade do biossurfactante são influenciados pela natureza do substrato carbonado, concentração de N, P, Mg, Fe e Mn no meio e condições de cultura, tais como: pH, temperatura, agitação e taxa de diluições em culturas contínuas.

### **2.8.1.**

#### **Propriedades superficiais e possíveis mecanismos de Interação.**

A origem das cargas na superfície microbiana está em grupos funcionais, tais como fosfatos, carboxilatos e hidroxilas, presentes nas estruturas da membrana celular, parede celular ou algum outro envoltório, constituídos por

ácidos graxos, aminoácidos, ácidos teicóicos, lipídeos e polissacarídeos, conferindo assim um caráter anfótero à superfície celular (Tabela 3). Muitos microrganismos vão aderir às superfícies sólidas, se a carga e interações entre o microrganismo e a superfície sólida levarem à adesão. Alguns destes, além de carregados negativamente são também hidrofóbicos. A hidrofobicidade das células microbianas apresenta grandes variações, dependendo da proporção de grupos graxos na superfície em relação aos grupos funcionais hidrofílicos e do caráter ácido ou básico da superfície celular.

Tabela 3 - Ionização de grupos funcionais em varias espécies moleculares, que poderiam estar presentes na superfície celular e os correspondentes produtos de dissociação (pKa). (Pooortinga et al., 2002).

REAÇÃO	MOLÉCULA	pKa
$-COO \leftrightarrow -COO^- + H^+$	Polissacarídeos,	2,8
	proteínas, peptidoglicanas	Entre 4-5
$-NH_3^+ \leftrightarrow -NH_2 + H^+$	proteínas, peptidoglicanas	Entre 9 – 9,8
$-HPO_4 \leftrightarrow -PO_4^- + H^+$	Ácido teicoico	2,1
$-HPO_4 \leftrightarrow -HPO_4^- + H^+$	Fosfolipídios	2,1
$-HPO_4^- \leftrightarrow -PO_4^{2-} + H^+$	Fosfolipídios	7,2

A densidade de carga superficial,  $\sigma_0$ , como apresentado na equação 17, é diretamente determinada a partir da diferença da quantidade absorvida de prótons e íons hidroxila (Van der Wal et al., 1997).

$$\sigma_0 = zF(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (17)$$

onde:

**F**: é a constante de Faraday (96485,33 C mol<sup>-1</sup>);

**$\Gamma_{H^+}$** : é a quantidade de H<sup>+</sup> adsorvido por unidade de área;

**$\Gamma_{OH^-}$** : é a quantidade de OH<sup>-</sup> adsorvido por unidade de área.

Rao *et al*, (2010) mostraram que sob condições fisiológicas a maioria das superfícies bacterianas apresentam uma carga negativa, enquanto que, juntamente com as forças eletrostáticas, hidrofóbicas, ácido-base, interações de Van der Waals e pontes de hidrogênio são importantes na adesão bacteriana. Assim, é possível estudar a adesão de microrganismos nas superfícies minerais

baseado nas características físico-químicas dos microrganismos e nas propriedades superficiais dos minerais após a interação. As principais características físico-químicas dos microrganismos são apresentadas na Figura 4 (Rao & Subramanian, 2007).

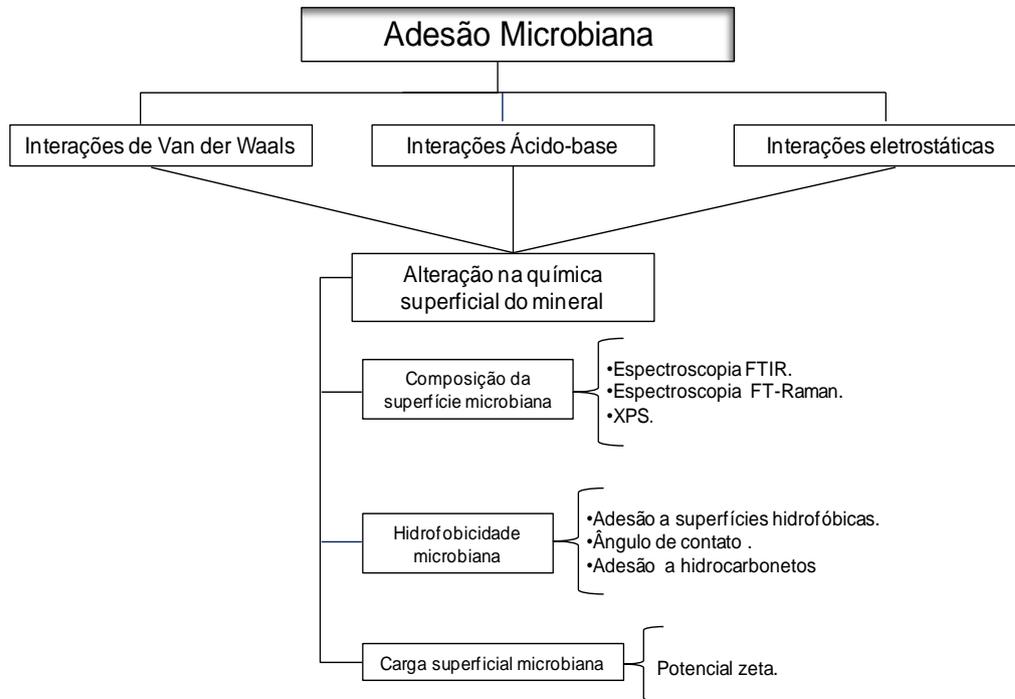


Figura 4 - Caracterização físico-química da superfície bacteriana (adaptado de Rao & Subramanian 2007).

Para a bactéria aderir-se à superfície da partícula sólida, deve-se ter um contato entre elas, o qual é um processo complexo controlado por muitos fatores biológicos e físico-químicos. As interações microrganismo/mineral geram mudanças na química superficial, não só dos microrganismos, mas também dos minerais nos quais atua. Os mecanismos de interação microrganismo/partícula ainda não são bem compreendidos, principalmente devido ao fato de que microrganismos, ao contrário das partículas sólidas, podem sofrer mudanças nas propriedades superficiais durante as interações. Essas mudanças são refletidas tanto na sua hidrofobicidade quanto na carga superficial. As mesmas mudanças são atribuídas à produção de proteínas extracelulares pelos microrganismos, as quais são consideradas existentes na parede externa do microrganismo.

Finalmente, a aderência bacteriana em substratos minerais, pode ser avaliada pela termodinâmica de superfície, pela teoria DLVO estendida de

Lifshitz-van der Waals, interações eletrostáticas, ácido-base. De acordo com a termodinâmica, partículas minerais e células bacterianas dispersas em meio líquido mudam para um sistema aderido (coagulação), se tal mudança leva a uma estado de energia mais baixo (Kuyumcu *et al.*, 2009).

Rao *et al.* (2010) relatam em seu trabalho, que a interface entre os materiais biológicos e geológicos, bem como, os meios para projetar e manipular esta interface são quase totalmente inexplorados. Estudos anteriores de interações de bactérias com óxidos metálicos e sulfetos focam aspectos bioquímicos ou a engenharia de processo. Para fornecer uma nova visão sobre os fenômenos, todo o estudo da interação mineral-bactéria pode ser convenientemente dividido em duas áreas: bioquímicas e geoquímicas. A primeira está relacionado ao lado à interface bacteriana (o envoltório da bactéria) em termos de mecanismos específicos de detecção/reconhecimento e resposta aos minerais extracelulares, sítios específicos de transferência da carga genômica e mecanismos de regulação destes processos. A geoquímica diz respeito à resposta do mineral na presença da bactéria, que é essencialmente a inter-relação de microrganismos e propriedades físico-químicas da superfície mineral, tais como estrutura atômica e eletrônica, propriedades ácido-base e molhabilidade da superfície.

Existem três principais mecanismos pelos quais biomodificação pode ocorrer: i) adesão de células microbianas sobre o substrato sólido, ii) reações de oxidação e iii) adsorção e/ou reação química com as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) ( Rao & Subramanian, 2007).

Conhecida a complexidade deste assunto, é evidente a necessidade de um maior número de pesquisas, no referente aos fenômenos interfaciais envolvidos nesta adesão.

### **2.8.2.**

#### ***Rhodococcus opacus***

O *Rhodococcus opacus* é uma bactéria gram-positiva, unicelular e filamentosa que pode ser isolada dos solos, das usinas de tratamento de água e das usinas de tratamento de lodo ativado. Esta espécie é atualmente objeto de pesquisa em muitos países do mundo, e o número de publicações e patentes

sobre *Rhodococcus* intensificou-se significativamente nos últimos anos. Vários projetos de pesquisa baseados nesta espécie estão em andamento através de esforços públicos e privados, devido à crescente interesse na sua utilização na biotecnologia, com potenciais aplicações em biorremediação, biotransformações, biocatálise (Stratton et al., 2002).

As células de *R. opacus* possuem na sua parede celular diversos tipos de componentes tais como polissacarídeos, ácidos micólicos e lipídeos o que confere um caráter anfipático à superfície celular, semelhante aos surfatantes comerciais. Esta característica torna esta espécie microbiana como um potencial biosorvente, além de conferir propriedades de coletor/ espumante, em sistemas de flotação. O *Rhodococcus opacus* produz lipídeos de superfície ativa, glicolipídeos, e inclui principalmente os  $\alpha,\alpha$ -D- trealose. Este composto é um dissacarídeo não reduzido que está unido a um Ester de cadeia longa de ácidos graxos. Diversos tipos de trealose de origem rhodococcal são produzidos dependendo das condições de crescimento do microorganismo. Têm-se estabelecido que a presença de n-alcanoatos no meio de cultura melhora a produção destes compostos.

Nas usinas de lodo ativado se têm problemas operacionais devido a presença de espuma causada pela presença de *R. opacus* (atribuído aos ácidos micólico na parede celular) o que levou em consideração um estudo deste para encontrar o valor crítico do microorganismo na produzir bolhas estáveis (Stratton et al., 2002). Porém, esta característica seria importante nos processos de separação como na flotação.

Assim devido à facilidade de disponibilidade, manipulação fácil propagação além da ausência de patogenicidade e natural hidrofobicidade já reportadas na literatura (Mezquita, 2000, Bueno, 2007, Basurco, 2008) foram determinantes na escolha deste microorganismo.