



Marcelo Carneiro Camarate

**Biofloculação seletiva de hematita ultrafina contida em
rejeito de minério de ferro utilizando a levedura *Cândida
stellata***

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Maurício Leonardo Torem
Co-orientador: Dr. Antonio Gutierrez Merma

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Marcelo Carneiro Camarate

**Biofloculação seletiva de hematita ultrafina contida em
rejeito de minério de ferro utilizando a levedura *Cândida
stellata***

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Maurício Leonardo Torem

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Antonio Gutierrez Merma

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Ronald Rojas Hacha

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Dra. Flávia Paulucci Cianga Silvas

Instituto Tecnológico Vale – ITV

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de Setembro de 2019

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

Marcelo Carneiro Camarate

Graduou-se em Engenharia Química na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2017.

Ficha Catalográfica

Camarate, Marcelo Carneiro

Biofloculação seletiva de hematita ultrafina contida em rejeito de minério de ferro utilizando a levedura *Cândida stellata*/ Marcelo Carneiro Camarate; orientador: Maurício Leonardo Torem; co-orientador: Antonio Gutierrez Merma. – 2019.

121 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

1. Engenharia Química e dos Materiais – Teses. 2. Biofloculação. 3. Biossurfactante. 4. Hematita. 5. Minério de ferro. 6. Teoria X-DLVO. I. Torem, Maurício Leonardo. II. Merma, Antonio Gutierrez. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Para meus pais, Marcelo e Valéria,
pela vida, amor, educação,
carinho e incentivo.

Agradecimentos

Aos meus pais, Marcelo e Valéria, por todo o suporte emocional e me incentivarem nos momentos mais difíceis.

A minha família, minha irmã Giuliana, meus avós, Lélío e Nice, e minha tias, Denise e Cristiane, por estarem sempre do meu lado, me dando suporte para o que precisasse.

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

Ao doutor Antonio Gutierrez Merma, meu co-orientador, que me auxiliou desde o início na construção da minha dissertação e apesar de tudo, sempre esteve disposto a me ajudar.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, por fornecer os equipamentos necessários para a realização da pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC - Rio, seus professores, pesquisadores e funcionários, pela oportunidade de realização do curso, experiências trocadas, conhecimento transmitido, colaboração e incentivo.

Aos meus amigos de mestrado, pela companhia e lealdade que foram importantes durante este tempo de pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Camarate, Marcelo Carneiro; Torem, Mauricio Leonardo. **Biofloculação seletiva de hematita ultrafina contida em rejeito de minério de ferro utilizando a levedura *Cândida stellata***. Rio de Janeiro, 2019, 121p. Dissertação de Mestrado - Departamento Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Um dos maiores problemas encontrados na indústria mineral é a perda de material ultrafino em processos convencionais de separação. A operação de floculação seletiva vem sendo estudada para a recuperação destes materiais. Por outro lado, o uso de biossurfactantes no processamento mineral, extraídos de microrganismos, vem apresentando bons resultados para a recuperação deste tipo de material, além de serem biodegradáveis e possuírem baixa toxicidade. Nesta pesquisa, tem-se como objetivo o estudo da floculação seletiva de partículas ultrafinas de hematita contidas em rejeito de minério de ferro usando o biossurfactante extraído da levedura *Cândida stellata*. Foi realizado um estudo de caracterização envolvendo análise granulométrica, análise química e difração raio-X (DRX). Para avaliar a interação do biossurfactante na superfície dos minerais de hematita e quartzo, foram desenvolvidos estudos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), potencial Zeta, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tensão superficial. Para os testes de floculação, realizados por *jar test* – teste de proveta, avaliou-se a influência do pH, concentração de sólidos e concentração de biossurfactante. A energia de interação foi avaliada através das teorias DLVO e DLVO Estendida (X-DLVO). As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e potencial zeta indicaram uma forte adsorção do biossurfactante na superfície da hematita, sendo que o ponto isoelétrico da hematita foi alterado de 5,35 para 3,25. No estudo de tensão superficial do biossurfactante indicou uma concentração micelar crítica (CMC) de 150 mg/L em pH 3, alcançando um valor próximo de 30 mN/m. Durante os ensaios de floculação foi alcançada uma recuperação de 99% de hematita em pH 3, usando 75 mg/L de biossurfactante e uma concentração de sólidos de 0,50% (1,25 g/500 mL). Pelo estudo da energia de interação entre as partículas, devido ao sinal negativo das interações de ácido-base de Lewis,

as partículas de hematita floclaram após o contato com o biossurfactante, indicando que houve uma forte interação hidrofóbica entre elas. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o biossurfactante extraído da levedura *Cândida stellata* possui uma boa seletividade para a aglomeração das partículas ultrafinas de hematita.

Palavras-chave

Biofloculação; Biossurfactante; Hematita; Minério de ferro; Teoria X-DLVO.

Abstract

Camarate, Marcelo Carneiro; Torem, Mauricio Leonardo (Advisor). **Selective Bioflocculation of ultrafine hematite contained in iron ore tailings using the yeast *Candida stellata***. Rio de Janeiro, 2019, 121p. Dissertação de Mestrado - Departamento Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

One of the biggest problems encountered in the mineral industry is the loss of ultrafine material in conventional separation processes. The selective flocculation operation has been studied to recover these materials. On the other hand, the use of biosurfactants in mineral processing, extracted from microorganisms, has been showing good results for the recovery of this type of material, in addition to being biodegradable and having low toxicity. In this research, the objective is to study the selective flocculation of ultrafine hematite particles contained in iron ore tailings using the biosurfactant extracted from the yeast *Candida stellata*. A characterization study was carried out involving particle size analysis, chemical analysis and X-ray diffraction (XRD). In order to evaluate the interaction of the biosurfactant on the surface of hematite and quartz minerals, studies of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Zeta potential, scanning electron microscopy (SEM) and surface tension were developed. For the flocculation tests, performed by *jar test*, the influence of pH, solids concentration and biosurfactant concentration was evaluated. The interaction energy was evaluated using the DLVO and DLVO Extended (X-DLVO) theories. The infrared spectroscopy (FTIR) and zeta potential analyzes indicated a strong adsorption of the biosurfactant on the hematite surface, with the hematite isoelectric point being changed from 5,35 to 3,25. In the surface tension study of the biosurfactant, it indicated a critical micellar concentration (CMC) of 150 mg/L at pH 3, reaching a value close to 30 mN/m. During the flocculation tests, a recovery of 99% of hematite at pH 3 was achieved, using 75 mg/L of biosurfactant and a solids concentration of 0,50% (1,25 g). By studying the interaction energy between the particles, due to the negative sign of the Lewis acid-base interactions, the hematite particles flocculated after contact with the biosurfactant, indicating that there was a strong

hydrophobic interaction between them. The results obtained in this work indicate that the biosurfactant extracted from the yeast *Candida stellata* has a good selectivity for the agglomeration of ultrafine hematite particles.

Keywords

Bioflocculation; Biosurfactant; Hematite; Iron Ore; X-DLVO Theory.

Sumário

1 . Contexto	18
2 . Relevância, Motivação e Inovação do Trabalho	20
3 . Objetivos	21
3.1. Objetivo Geral	21
3.2. Objetivos Específicos	21
4 . Revisão Bibliográfica	22
4.1. Minério de Ferro	22
4.1.1. Minerais de Ferro	23
4.1.2. Processamento de Minério de Ferro	23
4.2. Química Coloidal	24
4.2.1. Dupla Camada Elétrica	26
4.2.2. Potencial Zeta	29
4.3. Flocculação Seletiva	30
4.3.1. Flocculação Química	32
4.3.2. Bioflocculação	35
4.3.3. Fatores Externos que influenciam a Flocculação	36
4.3.3.1. Concentração de Flocculante	36
4.3.3.2. pH	37
4.3.3.3. Temperatura	38
4.3.4. Fatores Internos que influenciam a Flocculação	38
4.3.4.1. Efeitos da natureza das Partículas	39
4.3.4.1.1. Tamanho da Partícula	39
4.3.4.1.2. Concentração de Sólidos	39
4.3.4.1.3. Composição Mineral	40
4.3.4.2. Natureza do microrganismo	40
4.3.4.3. Efeito das EPS	41
4.3.5. Aspectos Cinéticos da Flocculação	42

4.3.5.1. Flocculação Pericinéctica	42
4.3.5.2. Flocculação Ortocinéctica	43
4.3.6. Teste de Proveta – ‘jar test’	44
4.3.7. Aplicação microbiana em processamentos industriais	46
4.3.7.1. Características microbianas	47
4.3.7.1.1. <i>Cândida stellata</i>	49
4.3.7.2. Biossurfactantes	49
4.3.7.2.1. Tipos de Biossurfactantes	51
4.3.8. Avaliação da Energia de Interação	53
4.3.8.1. Ângulo de Contato	54
4.3.8.2. Teoria DLVO	55
4.3.8.3. Teoria DLVO Estendida	57
5 . Materiais e Métodos	59
5.1. Amostras Minerais	59
5.2. Cultivo e Crescimento da levedura <i>Cândida stellata</i>	59
5.3. Extração do Biossurfactante	62
5.4. Caracterizações dos minerais antes e após interação com Biossurfactante	64
5.4.1. Composição Mineralógica – Difração Raio-X (DRX)	64
5.4.2. Análise Química – Determinação de Ferro Total	64
5.4.3. Análise no espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier	65
5.4.4. Análise da Tensão Superficial	66
5.4.5. Medição do Potencial Zeta	67
5.4.6. Medição do Ângulo de Contato	68
5.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	69
5.4.8. Análise da Energia de Interação	70
5.5. Ensaio de Flocculação	75
6 . Resultados e Discussões	78
6.1. Caracterização da lama e hematita pura	78
6.2. Caracterização do Biossurfactante da levedura <i>Cândida stellata</i>	80
6.2.1. Influência da concentração do Biossurfactante na tensão	

superficial	80
6.2.2. Influência do pH	81
6.3. Comportamento Mineral antes e após interação com o Biossurfactante	82
6.3.1. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR	82
6.3.2. Potencial Zeta	85
6.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes e após interação	87
6.4. Biofloculação com o Biossurfactante em Sistema Individual	89
6.4.1. Efeito do pH	89
6.4.2. Efeito da Concentração de Sólidos	93
6.4.3. Efeito da Concentração do Biossurfactante	96
6.5. Biofloculação com o Biossurfactante utilizando a lama	99
6.6. Avaliação da Energia de Interação	100
7 . Conclusões	107
8 . Sugestões para trabalhos futuros	109
9 . Referências Bibliográficas	110

Lista de figuras

Figura 1 – Representação do modelo de Stern de dupla camada elétrica (Adaptado de Júnior & Varanda, 1999).	28
Figura 2 - Estruturas típicas dos condicionadores poliméricos (Adaptado de Wei et al., 2018).	33
Figura 3 - Zonas em um ensaio de proveta (Adaptado de Foust, 1982).	45
Figura 4 - Estrutura celular das leveduras (Adaptado de Chloe McClanahan, 2009).	47
Figura 5 - Ilustração do momento de ocorrência da CMC e de formação de micelas (Adaptado de Santos et al., 2016).	50
Figura 6 - Estruturas lactônica e acídica do soforolipídio identificado por MALDI-TOF MS (Adaptado de Kurtzman et al., 2010).	52
Figura 7 – Esquema do ângulo de contato da bolha com um sólido e suas forças interfaciais (Adaptado de Wills & Finch, 2016).	54
Figura 8 - Representação da curva de interação total entre partículas, segundo teoria DLVO (Adaptado de Adair et al., 2001).	56
Figura 9 - Meio sólido da levedura <i>Cândida stellata</i> .	61
Figura 10 - Pré-inoculação do meio líquido via shaker rotatório.	61
Figura 11 - Inoculação do meio líquido via shaker rotatório.	62
Figura 12 - Centrifuga Cientec 6000R.	63
Figura 13 – Concentrado da levedura após etapa de centrifugação.	63
Figura 14 - Filtração a vácuo via bomba de ar.	63
Figura 15 - Nicolet FTIR 2000 spectrophotometer para análise de FTIR.	66
Figura 16 - DCA-200S para análise da tensão superficial.	67
Figura 17 – Zeta Meter 4.0 System para análise do potencial zeta.	68
Figura 18 – DCA-200S para análise do ângulo de contato.	69
Figura 19 – TM3000 Tabletop Microscope para análise de MEV.	70
Figura 3 – Distribuição do tamanho de partícula do rejeito de lama e seu volume acumulado.	78
Figura 4 – Difratoograma de raio-X do rejeito de lama.	79

Figura 5 – Difractograma de raio-X da amostra de hematita.	79
Figura 6 – Influência da concentração do biossurfactante na tensão superficial em pH 3.	81
Figura 7 – Influência do pH na tensão superficial em concentração do biossurfactante igual a da CMC (150 mg/L).	82
Figura 25 - Espectro FTIR das células da levedura <i>Cândida stellata</i> e seu biossurfactante.	83
Figura 26 - Espectro FTIR da hematita antes e após o contato com o biossurfactante.	84
Figura 27 - Espectro FTIR do quartzo antes e após o contato com o biossurfactante.	85
Figura 28 – Análise do potencial zeta da hematita antes e após o contato com o biossurfactante. Concentração do eletrólito indiferente = 10^{-2} M.	86
Figura 29 - Análise do potencial zeta do quartzo antes e após o contato com o biossurfactante. Concentração do eletrólito indiferente = 10^{-2} M.	87
Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura da hematita antes (A) e após (B) interação com o biossurfactante.	88
Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura do quartzo antes (A) e após (B) interação com o biossurfactante.	88
Figura 32 – Perfil de recuperação do mineral de hematita em função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.	90
Figura 33 – Perfil de recuperação do mineral de quartzo em função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento: 120 minutos.	91
Figura 34 – Perfil de velocidade terminal do mineral de hematita em função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.	92
Figura 35 – Perfil de velocidade terminal do mineral de quartzo em	

função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.	92
Figura 36 – Perfil de recuperação do mineral de hematita em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.	93
Figura 37 – Perfil de recuperação do mineral de quartzo em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.	94
Figura 38 – Perfil de velocidade terminal da hematita em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.	95
Figura 39 – Perfil de velocidade terminal do quartzo em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.	95
Figura 40 – Perfil da recuperação do mineral de hematita em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.	97
Figura 41 – Perfil de recuperação do mineral de quartzo em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.	97
Figura 42 – Perfil de velocidade terminal da hematita em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.	98
Figura 43 – Perfil de velocidade terminal do quartzo em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.	98
Figura 44 – Perfil de recuperação e teor de ferro das amostras utilizando a lama de rejeito de minério de ferro nas condições pré-determinadas. Tempo de condicionamento 40 minutos.	100
Figura 45 – Energia de interação de hematita antes da interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.	102

Figura 46 – energia de interação de hematita após da interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.	104
Figura 47 – Energia de interação do quartzo antes da interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.	105
Figura 48 - Energia de interação do quartzo após a interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.	105

Lista de tabelas

Tabela 1 – Minerais de Ferro e suas características (Adaptado de Wills & Nappier-Munn, 2005).	23
Tabela 2 - Tipos de Coloides (Adaptado em Petrucci, 2007).	25
Tabela 3 - Subdivisões e propriedades das EPS. (Adaptado de Lai et al., 2018)	41
Tabela 4 - Classificação dos biossurfactantes e microrganismos responsáveis por sua produção (Adaptado de Fleurackers, 2015; Kurtzman et al., 2010).	53
Tabela 5 - Meio de cultura sólido YMG para o crescimento da levedura <i>Cândida stellata</i> .	60
Tabela 6 – Constantes utilizadas na análise das teorias DLVO e DLVO Estendida.	73
Tabela 7 - Parâmetros fixados no ensaio de floculação.	75
Tabela 8 – Variáveis determinadas para cada ensaio realizado para os sistemas com a lama.	76
Tabela 9 – Recuperações de hematita e quartzo e teores de ferro para cada ensaio com a lama itabirítica.	99
Tabela 10 – Variáveis utilizadas nas análises das teorias DLVO e DLVO Estendida.	101

1. Contexto

O minério de ferro é um dos principais minérios utilizados nos setores industriais atuais, sendo suas principais formas os minerais de hematita e magnetita. Com a crescente exploração de recursos minerais para fins industriais, as jazidas minerais de ferro vêm apresentando minérios com teores de ferro cada vez menores. Como consequência, diversas alternativas tecnológicas vêm sendo utilizadas, com o intuito de obter um adequado aproveitamento das mesmas. Grande parte destes minérios acaba não sendo aproveitada por serem de baixo teor, sendo descartados pelos processos convencionais (Pattanaik & Venugopal, 2018; Jesus, 2017).

Diversos estudos têm sido realizados para obter a máxima recuperação do mineral de minérios de baixo teor. O tamanho da partícula é um dos principais fatores que influenciam o processo de concentração mineral. Durante a etapa de cominuição são geradas partículas minerais com diferentes tamanhos, incluindo material fino e ultrafino (partículas com tamanho menor que 20 μm), que são dispostos a processos de classificação e concentração (Tadesse et al., 2019; Bezerra, 2017).

Em um processo convencional de concentração mineral as partículas ultrafinas (lamas) são prejudiciais ao processo, pois diminuem a eficiência do processo, além de consumirem elevadas quantidades de reagente químico. Este material é separado usando hidrociclones e após recuperação de água em espessadores é direcionado à barragens de rejeitos (Aristimunho & Bertocini, 2012).

Em sistemas com partículas coloidais, os processos de concentração convencionais, como a flotação, se tornam inadequados devido a diversos fatores como baixo momento de inércia, baixa probabilidade de interação e consumo elevado de reagentes e conseqüentemente, a recuperação é mínima, necessitando de tecnologias e processos que realizem a máxima recuperação do mineral de

hematita, que sejam de fácil manuseio, baixo custo e sejam ambientalmente amigáveis (Hacha, 2016; Peng, 2015; Rubio, 2004).

A biofloculação é um processo que atende a estes requisitos mencionados anteriormente, utilizando um microrganismo ou um produto metabólico para realizar a floculação seletiva do mineral. O uso de biossurfactantes neste processo se deve ao seu caráter anfipático que assim como os surfactantes sintetizados pelo homem, se adsorve na superfície do mineral modificando suas propriedades superficiais, como tensão superficial e energia superficial, resultando no incremento do caráter hidrofóbico das partículas minerais. Podem ser aplicados em diversas indústrias como do setor alimentício, energético e farmacêutico, porém com a garantia de ser amigável ambientalmente.

Estudos envolvendo o uso de biossurfactantes para a biofloculação em tratamento de minérios ainda é muito escasso, sendo mais aplicados para processos de flotação.

Em vista disso, o presente trabalho visa estudar as melhores condições para a biofloculação seletiva de ultrafinos de hematita utilizando o biossurfactante extraído da levedura *Cândida stellata*.

2. Relevância, Motivação e Inovação do Trabalho

O ferro é um dos elementos químicos mais utilizados na indústria moderna, isto se deve à alta aplicabilidade e baixo custo. Com a crescente demanda mundial por este metal, a exploração e mineração teve um crescente nos últimos anos. Processos de recuperação de minérios de baixo teor foram requeridos, porém, com a necessidade de utilizar reagentes que não sejam nocivos ao meio ambiente e que sejam fáceis de utilizar sem ter altos custos. Desta forma, estudos envolvendo biotecnologia são realizados com o intuito de suprir uma necessidade ambiental e econômica.

Tratando-se de rejeitos de mineração com tamanhos de partículas ultrafinos, a floculação seletiva seria uma operação que se adequa à exigência econômica, por não exigir altos custos e ser de fácil manuseio. Porém, grande parte dos estudos realizados envolve o uso de floculantes químicos para o tratamento de minérios, o que não supre aos requisitos ambientais ou necessitando de uma etapa de neutralização e assim aumentando-se o custo. O uso de biossurfactantes, um floculante de origem biológico, poderia atender a todas as obrigações impostas para o tratamento de minérios.

No Brasil e no mundo, ainda há uma carência de estudos que envolvam a recuperação e o tratamento de partículas coloidais, o uso da biofloculação é uma alternativa economicamente e ambientalmente viável. Desta forma é justificado este tipo de estudo, no qual além de focar na recuperação destas frações minerais, estudam-se também os fundamentos necessários para o entendimento do processo.

Assim, o presente projeto é uma alternativa de incentivo à produção de novas pesquisas que envolvam o processo de biofloculação com biossurfactantes extraídos de leveduras ou bactérias para o beneficiamento mineral.

O estudo conta com a inovação do uso do biossurfactante extraído da levedura *Cândida stellata* para avaliar as melhores condições da biofloculação seletiva de hematita.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Estudar a biofloculação seletiva de ultrafinos de hematita, utilizando o biossurfactante extraído da levedura *Cândida stellata*.

3.2. Objetivos Específicos

- Avaliação das propriedades físico-químicas do biossurfactante extraído da levedura;
- Examinar as propriedades superficiais dos minerais antes e após o contato com o biossurfactante;
- Estudar a biofloculação da hematita e do quartzo no *jar test* e analisar a influência dos principais parâmetros como pH, concentração de sólidos e concentração de biossurfactante na recuperação do mineral de interesse;
- Determinar as melhores condições operacionais para o processo de floculação seletiva de ultrafino de hematita;
- Avaliar a energia de interação entre as partículas através das teorias DLVO e DLVO estendida, antes e após a interação com o biossurfactante.

4. Revisão Bibliográfica

4.1. Minério de Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da nossa crosta terrestre, compondo cerca de 4,2%, sendo o elemento mais extraído e utilizado no nosso cotidiano, dentre todos os metais. Esta alta aplicabilidade deve-se a propriedades físicas, como ductilidade e resistência mecânica, sendo praticamente utilizado para produção de aço e ferro fundido (Jesus, 2017; Iglesias, 2012).

No Brasil, a produção de ferro em 2018 foi de 490 milhões de toneladas métricas, sendo o segundo maior produtor, ficando atrás apenas da Austrália. Em 2018, os principais estados fornecedores deste minério foram: Minas Gerais (contendo 74,4% das reservas), Pará (contendo 19,5%) e Mato Grosso do Sul (2,2%) (Garside, 2019; ANM, 2018).

A média do teor de ferro nas reservas é em torno de 46%. Dentre as principais empresas produtoras do minério de ferro podem-se destacar: a Vale (62,33%), a Samarco (5,15%), a MBR (16,42%) e a CSN (4,84%). Em relação às exportações do concentrado mineral, houve um aumento na quantidade de minério exportada quando comparada ao ano anterior, em torno de 374 Mt do minério, gerando cerca de 13,3 bilhões de dólares (um aumento de 2,1% na quantidade e um decaimento de 5,6% no valor comparados a 2015) (Jesus, 2017; ANM, 2018).

A maior jazida de ferro encontrada no Brasil, que compõe cerca de 60% da produção nacional do minério de ferro, é o Quadrilátero Ferrífero, localizada no estado de Minas Gerais. É uma estrutura geológica que conta com uma extensão de 7000 km², aproximadamente. Neste quadrilátero, não há apenas extração do minério de ferro, tem-se também de ouro, argila, caulim, bauxita, manganês e calcário (Franco, 2018).

4.1.1. Minerais de Ferro

Dentre os principais minerais que contém ferro majoritariamente em sua composição, tem-se: a hematita – Fe_2O_3 (70,0%), a magnetita - $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$ (72,4%), a martita – Fe_2O_3 (70,0%), a goethita – $\text{Fe}_2\text{O.H}_2\text{O}$ (62,9%) e a limonita – $2\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ (60,0%). Os minerais não vêm na natureza em sua forma pura, junto com eles, estão associados a outros minerais, os minerais de ganga, que podem ser o quartzo, calcita, glauconita, alguma argila, dentre outros minerais. A Tabela 1 apresenta alguns dos principais minerais de ferro e suas características (Lopes, 2009),

Tabela 1 – Minerais de Ferro e suas características (Adaptado de Wills & Nappier-Munn, 2005).

Minério	Fórmula Molecular	Densidade (g/cm^3)	Estrutura Cristalina	Teor de Ferro (%)
Magnetita	$\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$	4,97-5,18	Cúbica	72,4
Hematita	Fe_2O_3	4,90-5,30	Hexagonal	70,0
Martita	Fe_2O_3	4,80-5,30	Cúbica	70,0
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O.H}_2\text{O}$	4,00-4,40	Romboédrica	62,9
Limonita	$2\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$	3,60-4,00	Mista	60,0
Siderita	FeCO_3	3,00-3,88	Hexagonal	48,2
Pirita	FeS_2	4,95-5,17	Cúbica	46,6

4.1.2. Processamento de Minério de Ferro

No beneficiamento do minério de ferro, diversos fatores como: tamanho de partícula, composição química, grau de liberação, propriedades físico-químicas, junto com teor do minério e seu concentrado obtido, são de suma importância para se selecionar o processo ideal (Hacha, 2016).

Os minérios de ferro não vêm devidamente puros das jazidas, contendo certa quantidade de mineral de ganga junto a ele, necessitando assim de etapas de beneficiamento mineral. A densidade, energia superficial e susceptibilidade magnética são características primordiais para a separação do mineral de interesse do mineral de ganga. Caso não haja uma diferença significativa nas características físicas e físico-químicas dos minerais presentes, as etapas de concentração tornam-se difíceis desde o ponto de vista conceitual (Bezerra, 2017).

O tamanho de partícula possui grande influência no desempenho operacional. Em sistemas coloidais em que o tamanho de partícula é em torno de 10 µm, processos de flotação convencional de minério de ferro não são efetivos, isto se deve ao fato das partículas seguirem o fluxo líquido, por ter baixa inércia, e a adesão das partículas nas bolhas de ar ser impossibilitada. Nestes casos, processos como floculação, coagulação e eletroflotação são mais usuais para a recuperação do mineral em partículas coloidais (Tadesse et al., 2019).

4.2. Química Coloidal

O termo coloide e sua definição se dão graças ao químico Thomas Graham, que em 1861, foi o pioneiro no estudo da química coloidal. Seus dois principais critérios para a definição de um coloide foram: a dispersão de luz (turvação ótica) e difusividade restrita (na qual os coloides ficam presos a uma membrana) (Lakowski & Jalston, 1992).

Segundo Petrucci (2007), juntamente com as suspensões e as soluções, os coloides formam os três tipos primários de mistura. Um coloide pode ser definido como uma solução em que o intervalo de tamanho das partículas varia entre 1 e 1000 nm de diâmetro. Pode ser chamado de dispersão coloidal, pois as partículas ficam dispersas na solução ao invés de ficarem depositadas no fundo de um recipiente. As substâncias são dispersas de forma uniforme entre si e dividida em duas fases. A fase que contém as partículas é conhecida como fase dispersa, enquanto o meio que contém essas partículas distribuídas é denominado meio de dispersão.

John Tyndall, em 1869, estudou sobre um método que define se uma mistura é uma solução real ou um sistema coloidal. Nesse método, acende-se uma luz em frente à mistura, caso seja uma solução real, o observador caso olhe em uma direção perpendicular ao feixe de luz, não consegue vê-lo. Em caso de um sistema de coloides, a luz é espalhada em diversas direções e consegue-se visualizar o feixe, este fenômeno é conhecido por Efeito Tyndall (Petrucci, 2007).

Os sistemas coloidais possuem importante relevância em diversos setores. Na indústria alimentícia, onde gelatina e diversos alimentos são definidos por

coloides. São encontrados em processamento de plásticos, borrachas, tintas, detergentes, tecidos e análise de solos e em processos de precipitação, troca iônica, flotação e catálise heterogênea, dentre outras aplicações (Petrucci, 2007; Shaw, 1975).

Wilder Bancroft, um dos pioneiros da química de coloides, lista os tipos de coloides existentes demonstrando a fase dispersa e o meio de dispersão de cada tipo e exemplos do cotidiano, além de mostrar que a química de coloides está presente mais do que se pensa (Petrucci, 2007). Na Tabela 2 são mostrados esses tipos de coloides.

Tabela 2 - Tipos de Coloides (Adaptado em Petrucci, 2007).

Tipo	Fase Dispersa	Meio de Dispersão	Exemplos
Sol	Sólido	Líquido	Solos Argilosos, Sílica Coloidal, Ouro Coloidal
Emulsão	Líquido	Líquido	Óleo em água, Leite, Maionese
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão e Detergentes, Chantilly, Merengue
Aerossol Sólido	Sólido	Gás	Fumaça, Poeira
Aerossol Líquido	Líquido	Gás	Névoas, Sprays Líquidos
Suspensão Sólida	Sólido	Sólido	Vidros e Plásticos Pigmentados
Emulsão Sólida	Líquido	Sólido	Pérola, Opala
Espuma Sólida	Gás	Sólido	Pedra-Pome, Lava e Cinzas Vulcânica

Em um sistema coloidal, diversos fatores físico-químicos devem ser levados em consideração para ter ciência da natureza do mesmo, pode-se destacar os seguintes: a dimensão das partículas do sistema, a forma e a flexibilidade das partículas, as interações entre as partículas e as interações partícula-solvente e as propriedades superficiais do processo. (Shaw, 1975)

As dispersões coloidais constituem sistemas instáveis pela análise termodinâmica por possuírem uma alta energia livre de superfície. Formam

sistemas irreversíveis, que após a separação de fases, não é reconstruído de forma simples (Shaw, 1975).

Os sistemas coloidais também podem ser classificados de dois modos: liofóbicos e liofílicos. Coloides liofóbicos são aqueles sistemas que necessitam de certo trabalho para que haja a dispersão, um exemplo seria uma solução de sílica em água. Coloides liofílicos são aqueles no qual a dispersão é espontânea, uma solução liofílica seria surfactantes e algumas proteínas. Essa aversão ou afinidade ao líquido que determina se a superfície irá se solvatar ou umedecer. A natureza das superfícies dos coloides, depois de formadas, não definem os conceitos de coloides liofóbico e liofílico, e sim está relacionada à estabilidade dos coloides (Lakowski & Jalston, 1992; Shaw, 1975).

A estabilidade de uma solução ou dispersão pode ser definida quanto a sua termodinâmica ou cinética, isto é notado quanto ao tempo que o coloide necessita para ser estabilizado. Coloides instáveis cineticamente se agrupam com o tempo, apesar da presença de propriedades que provoquem a instabilidade. Enquanto coloides estáveis termodinamicamente são mantidos por qualquer intervalo de tempo (com temperatura e concentração constantes) (Destefani, 2017).

Um conceito bem importante no estudo da química de coloides é a interface. Interfaces são os limites entre duas fases (podendo ser gás-líquido, líquido-sólido ou entre dois líquidos). Apesar de que a olho nu não aparenta desarranjos, há uma grande diferença entre as duas fases que estão em contato, essa diferença pode ser por empacotamento ou devido ao tipo molecular (Lakowski & Jalston, 1992).

Os sistemas coloidais possuem massa elevada e suas partículas possuem grande relação entre sua área e seu volume. Devido a isto, nas interfaces de sistemas coloidais, entre o meio de dispersão e a fase dispersa, ocorrem fenômenos que possibilitam determinar a físico-química de coloides, dentre eles, a adsorção e a dupla camada elétrica (Lima, 2008).

4.2.1. Dupla Camada Elétrica

Em sistemas coloidais, as interações entre as partículas e sua estabilidade se dão através da combinação das forças de van der Waals de atração e das forças de repulsão eletrostáticas de dupla camada. A dupla camada elétrica é conhecida por

ser o arranjo de cargas elétricas da partícula e do balanceamento de cargas da solução, originada pela imersão de uma partícula sobre esta solução aquosa, causando uma região elétrica heterogênea na interface líquido/sólido. Na superfície da partícula, há um excesso de carga, positivo ou negativo, que é equilibrado pela região difusa de carga oposta, em direção ao seio da solução, conhecido como contra-íons (Attard, 2001; Hunter, 1995; Fuerstenau & Pradip, 2005).

A teoria de dupla camada elétrica (DCE) envolve a distribuição de íons, e, assim, a intensidade de potenciais elétricos presentes em uma superfície carregada. A DCE é a base da eletroquímica, podendo determinar o comportamento de um eletrodo em uma célula eletroquímica ou em um dispositivo químico eletro-analítico. O entendimento deste fenômeno é a etapa inicial para a compreensão de experimentos que envolvem química coloidal e sua estabilidade com partículas carregadas (Hunter, 1995; Bueno et al., 2008).

Nos minerais, a dupla camada elétrica é referida a concentração de íons em torno da superfície da partícula carregada em uma solução de eletrólito. Os íons que são adsorvidos da solução na superfície da partícula podem ser de forma específica ou não específica (Sposito, 1998). De acordo com Fuerstenau e Pradip (2005), no processamento mineral envolvendo floculação, as interações de dupla camada possuem grande controle no processo e em suspensões minerais.

O modelo de Stern de dupla camada elétrica é o modelo mais usual para a representação do fenômeno de dupla camada elétrica em uma interface da superfície de partícula mineral com uma solução de eletrólito, sendo representado na Figura 1. Os íons determinadores de potencial são íons quimissorvidos na superfície do mineral, estabelecendo a carga superficial da partícula. Estes íons podem ser dos quais o mineral é composto ou formadores de íons complexos na superfície da partícula (Kelly & Spottiswood, 1982).

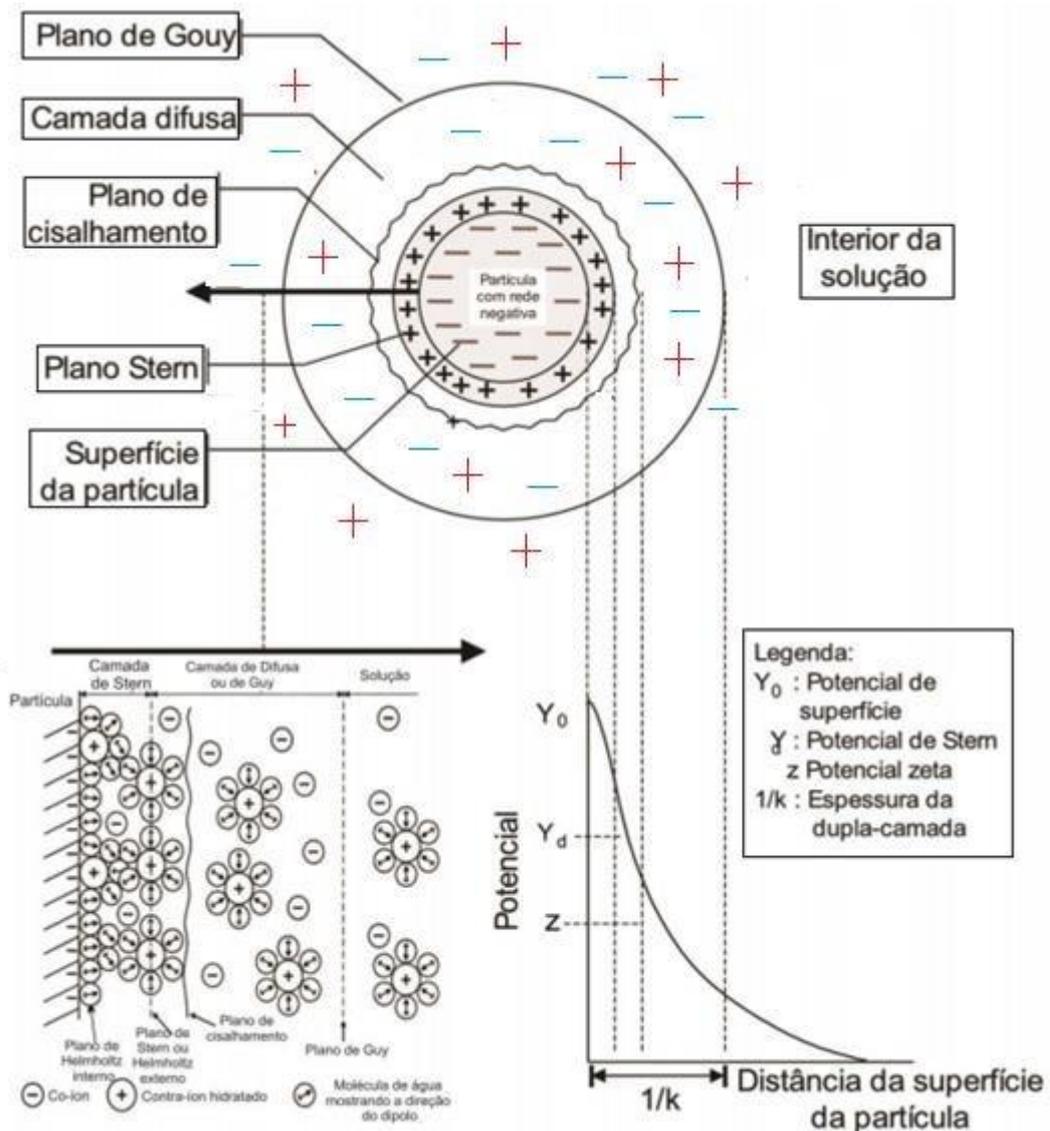


Figura 1 – Representação do modelo de Stern de dupla camada elétrica (Adaptado de Júnior & Varanda, 1999).

O plano de Stern é o plano entre o centro de carga dos contra-íons, próximo à superfície. A camada de contra-íons é conhecida por Camada de Stern, na qual há uma queda linear no módulo do potencial elétrico devido à presença de íons de carga oposta. A camada difusa ou camada de Guoy está adjacente à camada de Stern, havendo uma queda exponencial do potencial elétrico em função da distância, em relação à superfície carregada com uma distância conhecida como comprimento de Debye. Há a presença de um plano de cisalhamento, localizado entre os planos de Stern e Guoy, devido à movimentação da solução sob a superfície das partículas minerais. Isso indica que os íons que estão adsorvidos na

superfície das partículas estão na camada de Stern, enquanto os íons conduzidos com a solução estão na camada de Guoy (Kelly & Spottiswood, 1982; Fuerstenau & Pradip, 2005).

4.2.2. Potencial Zeta

O potencial Zeta, ou potencial eletrocinético, é a medida da carga superficial de uma partícula em movimento livre em um fluido, sendo a diferença de potencial entre o plano de cisalhamento e a camada difusa. Quando uma partícula coloidal é imposta a uma diferença de potencial, ela migra de um polo de sinal oposto ao de sua carga primária. Os contra-íons presentes na camada de Stern, por estarem fortemente atraídos à superfície mineral, podem migrar junto à partícula, porém os que estão presentes na camada de Guoy, nem todos são capazes de realizar esta migração (Salopek, 1992; Hunter, 1981).

O potencial Zeta e a carga superficial da partícula podem ser determinados através da velocidade da partícula em uma célula sob a influência de um campo elétrico aplicado (mobilidade eletroforética). Esta mobilidade é associada ao potencial elétrico da partícula na fronteira de sua superfície com o fluido e com a força do campo elétrico aplicado. O potencial Zeta é proporcional à velocidade da partícula, quanto maior for a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula, resultando em um menor atrito das partículas com o fluido diminui (Azevedo Netto, 1976; Fonte et al., 2012).

As técnicas de eletroforese e de potencial de escoamento são as mais utilizadas para a medição do potencial Zeta. O método de eletroforese mede a carga superficial de partículas que se movem a uma velocidade fixa no campo elétrico. Estas partículas estão suspensas em uma polpa, eletricamente carregadas e se movimento sob a ação do campo elétrico imposto. Este fenômeno ocorre quando um material coloidal e dielétrico é exposto a um campo elétrico na solução eletrolítica (Salopek, 1992).

O ponto em que se encontra a igualdade de sítios superficiais aniônicos e catiônicos é denominado ponto de carga zero (PCZ) que é o valor referente ao logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial

correspondente à carga real de superfície nula, sendo calculado na potência de superfície (Hunter, 1981).

O ponto isoelétrico (PIE) é o valor onde o potencial zeta é nulo, onde a carga líquida do plano de cisalhamento também é nula na presença de eletrólitos indiferentes. É o logaritmo negativo da atividade dos íons determinadores de potencial em uma carga líquida nula do plano de cisalhamento (Aguiar, 2014; Hunter, 1981).

O valor do potencial Zeta é positivo quando as partículas migram do polo positivo para o polo negativo e possui valor negativo quando a migração é do polo negativo para o positivo (Hunter, 1981).

Alguns fatores como pH, meio iônico, temperatura, concentração de biossurfactante e concentração de reagentes podem afetar o valor do potencial Zeta. A movimentação das partículas é relacionada à constante dielétrica do meio, o potencial elétrico entre a partícula e o fluido e a viscosidade do fluido (Fonte et al., 2012).

O uso do potencial Zeta é de suma importância nos estudos de floculação, pois é nele que sabe qual o valor de pH em que as partículas irão se encontrar instáveis (próximo do ponto isoelétrico) e nos estudos de interação entre as partículas, a parcela das forças eletrostáticas são em função do potencial zeta das partículas no devido pH.

4.3. Floculação Seletiva

A floculação seletiva é um processo importante para a recuperação de minerais valiosos finos e coloides particulados. Também é essencial para processamento de cerâmicas e materiais eletrônicos (Somasundaran, 1996). Grande parte do material fino é perdido sob forma de -lamas|| nas indústrias de mineração. A técnica de floculação seletiva vem sendo estudada e aplicada nas últimas décadas nestes setores.

Este tipo de operação tem o princípio de agregação das partículas desestabilizadas, resultando na formação de flocos (com diâmetros maiores que anteriormente). Deve-se ter uma limitação dos gradientes que produzem a tensão

cisalhante nos flocos presentes, para que não se exceda a capacidade de cisalhamento das partículas (Thomas et al, 1999).

A floculação das partículas ocorre devido à interação entre os grupos funcionais dos minerais particulados com os grupos dos polímeros em uso, causando a adsorção do polímero nessas partículas. Como resultado, estas partículas se aglomeram formando flocos. A floculação assim depende da disponibilidade superficial das partículas e da natureza do polímero adsorvido para a formação de pontes (Sresty & Somasundaran, 1979 *apud* Somasundaran, 1996).

De acordo com Azevedo Netto (1976), para que o fenômeno de floculação ocorra, é necessário que se tenha uma redução do potencial zeta para a união das partículas coloidais para a formação de flocos, uma energia necessária para agitação (tendo um maior número de contatos entre as partículas) e a adição de certo produto químico ou biológico para auxiliar na formação dos flocos.

Para determinado tipo de mineral a ser tratado, deve-se utilizar um floculante especial para o tratamento do mesmo, devido às suas características específicas. A neutralização da carga e efeito de ponte são mecanismos de suma importância para o efeito de floculação (Brabty, 2016).

O processo de floculação possui variáveis como velocidade de sedimentação e tamanho dos flocos variando devido a fatores ambientais, podendo resultar em processos dinâmicos mais complexos. É um processo para sedimentos coesivos devido à atração eletroquímica e bioquímica (Lai et al, 2018).

Apesar do processo de floculação e coagulação ter a mesma função operacional, algumas características diferem seus princípios de funcionamento. O processo de coagulação trata-se de uma operação química, na qual o coagulante normalmente é um sal que quando quebrado libera cargas, não sendo necessária uma etapa de agitação. Ao que se refere à floculação, trata-se de um fenômeno físico, com a presença de um floculante que pode ser químico (um polímero) ou biológico (extraído de um microrganismo) que assegura o assentamento entre as partículas, necessitando-se de uma agitação lenta para o processo.

Em 1975, utilizou-se o amido como um floculante seletivo para a floculação de minerais de hematita pela primeira vez pela empresa Tilden Iron Ore Mine, MI, USA. Desde então, inúmeras pesquisas foram feitas para o tratamento de minérios com o uso de floculantes (Zhang et al., 2018).

4.3.1. Floculação Química

A floculação química é uma técnica que utiliza um polímero orgânico sintetizado ou natural para a aglomeração de coloides finos através de efeitos de ponte e neutralização de carga (Dentel et al., 2000; Niu et al., 2013). Os polímeros, naturais ou sintéticos, são os principais materiais usados na floculação química. Estes polímeros de alto peso molecular e eletrólitos inorgânicos foram utilizados para a clarificação de efluentes, para drenagem ácida de minas, tratamento de papéis, açúcares e processamentos que envolvam águas residuais industriais, porém devido à adsorção não específica de polímeros, o uso deles como floculantes possui restrições (Somasundaran, 1996).

Os polímeros sintéticos em sua maioria constituem-se de poliacrilamida e seus derivativos. A poliacrilamida é um composto feito do monômero acrilamida por polimerização radical livre (Erkekoglu e Baydar, 2014; Mortimer, 1991 *apud* Nyysölä, 2019).

Os polímeros sintéticos, devido a suas cargas podem ser divididos em: catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfotéricos (Novak and O'Brien, 1975; Sun et al., 2016; Watanabe et al., 1999 *apud* Wei et al., 2018). A Figura 2 apresenta a estrutura base de todos os condicionadores de floculantes sintéticos existentes.

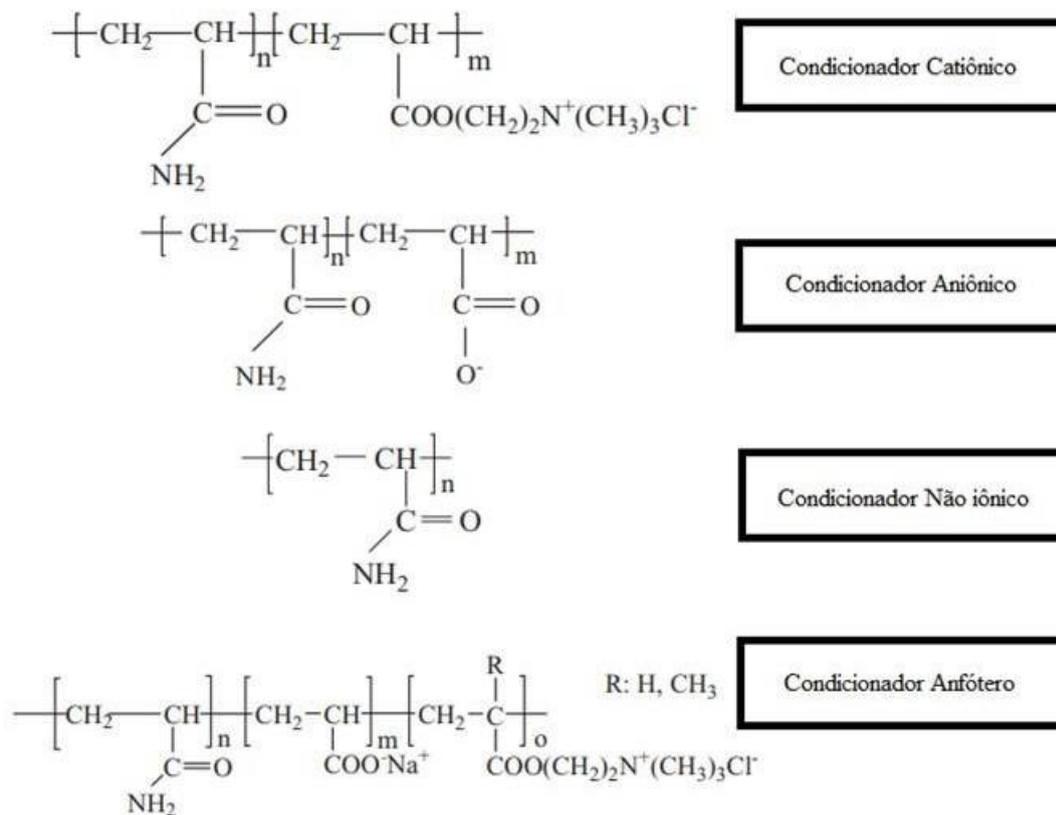


Figura 2 - Estruturas típicas dos condicionadores poliméricos (Adaptado de Wei et al., 2018).

Polímeros sintéticos catiônicos são utilizados em rejeito de lodo ativado, onde as partículas finas são carregadas negativamente e, por efeito de neutralização de carga, desestabilizam essas partículas (Jaeger et al., 2010 *apud* Wei et al., 2018). Esses polímeros usualmente são sintetizados por copolimerização da acrilamida com algum monômero catiônico.

Os polímeros sintéticos aniônicos também são utilizados em tratamento de rejeito de lamas, porém por terem a mesma carga negativa, o principal mecanismo de desestabilização provém da adsorção e efeitos de ponte (Ma et al., 2013 *apud* Wei et al., 2018). Devido a essa igualdade de carga, ocorre a repulsão eletrostática com a superfície das partículas. O uso do poli (ácido acrílico) – PAA – em desidratação de lamas tratadas com ácido possui melhor desempenho quando comparado a um polímero catiônico (Lu et al., 2017 *apud* Wei et al., 2018).

Os polímeros sintéticos não-iônicos, por possuírem maior massa molecular, geram um maior efeito de ligação quando comparados ao polímero catiônico, segundo estudo feito por Lee & Liu (2001). De acordo com os autores, um condicionamento polimérico duplo é o mais recomendável. Primeiramente,

adiciona-se o polímero catiônico para a adsorção das partículas de lama e formação de flocos primários mais compactos, porém pequenos. Em seguida, adiciona-se o polímero não iônico para ser adsorvido nas sobras do polímero catiônico para a formação de flocos maiores e mais compactos (Wei et al., 2018).

Os polímeros sintéticos anfóteros possuem grupos funcionais catiônicos e aniônicos, trabalhando de forma eficiente em ampla faixa de pH (Dao et al., 2016; Lee et al., 2014; Rabiee et al., 2014; Yang et al., 2016b *apud* Wei et al. 2018). Estudos envolvendo tratamento de águas utilizando polímeros anfóteros ainda são raros (Watanabe et al., 1999 *apud* Wei et al., 2018).

O uso de polímeros sintetizados, apesar de terem alto desempenho, resulta em poluição secundária, acarretando riscos à saúde devido a liberação de monômeros nocivos a água a ser tratada (Bratskaya et al., 2004; Lin et al., 2015; Song et al., 2010; Wang et al., 2016^a *apud* Wei et al., 2018). Polímeros orgânicos naturais são biodegradáveis, não-tóxicos e ambientalmente corretos (Kaith et al., 2010; Lanthong et al., 2006; Yang et al., 2016b *apud* Wei et al., 2018).

Os flocculantes poliméricos naturais são compostos por polissacarídeos de anéis hexagonais de açúcar e são constituídos a base de amido, quitosana, entre outros materiais (Wei et al., 2018).

Kumar e Mandre (2017), utilizaram poli(acrilamida) e goma de guar como flocculantes para a flocculação seletiva da hematita numa mistura de minério de ferro. Em pH 10, ambos flocculantes obtiveram valores de recuperação em torno de 60% a 70% do minério de ferro.

Weissenborn et al. (1995), estudaram a flocculação seletiva da hematita numa mistura contendo goethita utilizando o amido de trigo como flocculante. Como resultado, o amido de trigo adsorveu melhor na superfície da hematita. A recuperação máxima do mineral de hematita foi maior que 95%.

Tudu et al. (2017) sintetizaram um copolímero enxertado composto por ácido poli(acrílico) com amilopectina de amido enxertada (AP-g-PAA) para a flocculação seletiva de minério de ferro de baixo teor. Os resultados da flocculação indicaram uma recuperação máxima de 95% do minério de ferro com o aumento do teor de 58% para 67%, utilizando uma dosagem de 0,5 mg/g do copolímero.

Zhang et al., 2018 sintetizaram um polímero específico para o mineral de hematita composto por amido e acrilamida em uma mistura contendo hematita e quartzo. Como conclusão, o flocculante era eficiente a uma faixa de pH entre 10 e

11 e uma concentração de floculante de 125 mg/L, aumentando a produção da hematita em 32,61%.

4.3.2. Biofloculação

A técnica de biofloculação tornou-se uma operação alternativa para o tratamento de minérios atualmente bastante promissora. A biofloculação consiste no uso de um microrganismo e/ou seus produtos metabólicos como um modificador das características superficiais do mineral para simplificar o processo de separação mineral de interesse do mineral de ganga. Na biofloculação, os microrganismos ou biossurfactantes (bioreagentes) são utilizados como modificadores de superfícies (Abdel-Khalek et al., 2015).

Os biossurfactantes, em sua composição, podem conter ácidos graxos, lipídios, polissacarídeos, entre outros compostos. Estes compostos entrando em contato com a superfície do mineral, como um modificador de superfície, aumenta o caráter hidrofóbico das partículas, assim como sua carga superficial. Estas mudanças nas propriedades das partículas fazem com que o processo de biofloculação ocorra. Assim, as partículas se aglomeram, e, por força gravitacional, podem se depositar no fundo do equipamento (Chang et al., 2009; Selim & Rostom, 2018).

O método de biofloculação é um processo econômico e fácil como o processo de floculação química em escala industrial. E por ser um processamento sustentável, não há a necessidade de uma etapa de pré-tratamento da biomassa, sendo um processo ecologicamente correto antes de ser utilizado, e por isso, também é mais economicamente viável (Ummalyma, 2017).

No entanto, em alguns processos como co-cultura de microalgas com bactérias, utilizar este tipo de floculação acarreta na contaminação microbiológica das biomassas (Vandamme et al., 2013 *apud* Ummaluma et al., 2017). Em estudos feitos para aplicação de biomassa em biocombustíveis, a adição microbiana acarreta na adição do rendimento lipídico e nos ácidos graxos (Chen et al., 2012; Salim et al., 2011 *apud* Ummaluma et al., 2017).

Os estudos e entendimento do processo de biofloculação ainda são escassos, principalmente no Brasil. Ainda é uma operação mais utilizada para tratamento de águas e ultimamente aplicado para tratamento de minérios.

Um estudo realizado por Hosseini et al., (2018) utilizou um biofloculante produzido pela bactéria *Bacillus licheniformis* para a separação de mineral hematita de uma mistura que continha caulinita e quartzo, obtendo resultados positivos em uma faixa de pH igual a 7.

Poorni e Natarajan (2014) extraíram o biossurfactante da bactéria *Bacillus subtilis* para realizar a concentração de caulinita em uma mistura contendo hematita. As proteínas extracelulares tiveram maior afinidade com a caulinita, tornando-a hidrofóbica. Já os exopolissacarídeos tiveram um aumento da adsorção na superfície da hematita, caracterizando-se hidrofílica.

Shashikala e Raichur (2002) utilizaram a bactéria *Bacillus polymyxa* para estudar a floculação da hematita e a adsorção na superfície da partícula, em uma mistura contendo quartzo. A adsorção na superfície da hematita aconteceu na faixa de pH de 2 a 6 e os testes de floculação, com a presença da bactéria e dos eletrólitos, indicam que a taxa de sedimentação das partículas de hematita aumentou.

Schneider et al. (1994), fizeram um estudo da influência dos produtos da ruptura celular da levedura *Cândida parapsilosis* no processo de floculação da hematita. A levedura junto com seus subprodutos promove a floculação de hematita fina a uma dosagem de 50 a 100 kg de floculante/t de minério.

4.3.3. Fatores Externos que influenciam a Floculação

No processo de floculação, determinados fatores ambientais possuem grande influência para o resultado final da operação. A dose do floculante, a temperatura e o pH são os principais fatores presentes nesta influência.

4.3.3.1. Concentração de Floculante

A dose do floculante é um dos fatores mais importantes no processo de floculação. Em casos de aplicações de baixas dosagens, resulta em uma

neutralização da carga baixa e de efeitos de pontes. Já em dosagens acima do ideal, em floculação, a sobredosagem de floculantes deteriora o desempenho de desidratação (Guo et al., 2015 *apud* Wei et al., 2018), além de aumentar a viscosidade do sistema, resultando numa menor quantidade de filtrado e deterioração da desidratação (Christensen et al., 1993; Pambou et al., 2016 *apud* Wei et al., 2018).

Em um trabalho anterior, realizado por Dong et al. (2011) *apud* Wei et al. (2018), uma overdose do floculante polimérico a uma concentração de 40mg/L, resultou num aumento da resistência específica a filtração da lama, quebrando o papel de filtro devido a sua alta viscosidade.

Há de se considerar que fatores como pH e temperatura alteram na quantidade ótima de floculante a ser usado em um processo. Doses ótimas devem ser determinadas sob diferentes situações (Novak and Bandak, 1989 *apud* Wei et al., 2018).

4.3.3.2. pH

O pH é um fator de importância crucial para o processo de floculação. O efeito de neutralização da carga é afetado devido às cargas superficiais presentes em águas residuais e no floculante, dependendo do valor de pH utilizado. De acordo com Neyens and Baeyens (2003), Besra et al. (2004) e Raynaud et al. (2012), tem-se um aumento das cargas negativas de partículas coloidais com o aumento de pH do sistema. Em termos de desidratação da lama, determinados floculantes possuem diferentes dependências de pH (Zheng et al., 2014; Wei et al., 2018).

Segundo Zheng et al. (2014), floculantes poliméricos orgânicos solúveis, devido a propriedades de carga e estruturas moleculares, não apresentam muita dependência com o pH. Já para floculantes poliméricos neutros e iônicos, eles trabalham a uma faixa de pH ampla para a desidratação da lama. Conforme a literatura (Dao et al., 2016; Lee et al., 2014; Rabiee et al., 2014 *apud* Wei et al., 2018), floculantes anfotéricos trabalham de forma positiva a uma ampla faixa de pH.

Para biofloculantes, o efeito do pH no sistema é evidente porque a maioria dos microrganismos possuem íons ácidos ou alcalinos fracos, como o grupo carbonila que é altamente sensível ao pH. Em estudos feitos por Guo et al. (2015), os biofloculantes apresentam melhores desempenhos em faixas de pH em torno de 6,5 e 8,5. Já um estudo feito por Zhang et al. (2010b), definiram que em pH próximos a 7,5 os biofloculantes obtiveram melhores desempenhos (Wei et al., 2018).

4.3.3.3. Temperatura

Na prática, a temperatura também afeta o processo de floculação. As doses ideais de floculantes usualmente aumentam conforme a diminuição da temperatura, conforme a sua solubilidade (Chen et al., 2007; Zhang et al., 2010^a *apud* Wei et al., 2018).

Um estudo realizado por Zhang et al. (2010), reportaram que a dose ótima de um determinado floculante dobrou quando usado no inverno em comparação com o verão. Este estudo comprovou dois fatores: a viscosidade do líquido aumenta com a diminuição da temperatura, impedindo o movimento browniano entre partículas, acarretando na diminuição da formação de flocos (Zhang et al., 2010) e que em altas temperaturas, resulta-se em melhoria na solubilidade e no desempenho do floculante polimérico (Wei et al., 2018).

Porém altas temperaturas não são benéficas para o processo de floculação. Em altas temperaturas é possível que ocorra a desnaturação do biofloculante e os flocos formados neste intervalo de temperatura são instáveis (Lu et al., 2005 *apud* Wei et al., 2018).

4.3.4. Fatores Internos que influenciam a Floculação

Dentre os fatores internos que influenciam o processo da floculação estão à natureza das partículas de sedimento e os efeitos das substâncias poliméricas extracelulares - EPS.

4.3.4.1. Efeitos da natureza das Partículas

4.3.4.1.1. Tamanho da Partícula

Geralmente os processos de floculação ocorrem com tamanhos de partícula relativamente pequenos, em torno de 10 μm . De acordo com (Mcanally & Mehta, 2001), o tamanho de partícula no processo de floculação tem o diâmetro de 10 a 30 micrômetros, dependendo das condições ambientais e do tipo do sedimento a ser floculado (Mehta & Lee, 1994). O tamanho de partícula determina se o processo ocorre ou não (Wei et al., 2018).

As características geométricas das partículas influenciam indiretamente a dinâmica dos sedimentos. A dinâmica de uma partícula é influenciada por sua densidade e morfologia, sendo mais complexas caso a partícula possua geometria irregular (Maggi, 2015 *apud* Wei et al., 2018). Partículas com geometrias irregulares possuem menor velocidade de sedimentação devido a sua resistência ser maior quando comparado a partículas esféricas (Loth, 2008 *apud* Wei et al., 2018). Esferas com revestimento poroso e esferas porosas possuem uma dinâmica sedimentar diferente de esferas com geometrias regulares (Jain & Basu, 2012 *apud* Wei et al., 2018).

4.3.4.1.2. Concentração de Sólidos

Diversos estudos realizados comprovaram que a concentração de sólidos possui uma influência positiva em relação ao processo de floculação, no tamanho dos flocos e nas propriedades dos aglomerados.

Um estudo realizado por (Milligan & Hill, 1988), alega que houve um aumento das colisões no estágio inicial da floculação devido a um aumento da concentração de sedimentos, sob um baixo nível de turbulência (Wei et al., 2018). De acordo com Oles (1992), um aumento da concentração de sólidos promove a aglomeração de flocos a uma baixa concentração (entre 1 a 5 ppm), a um cisalhamento de 25 a 150 s^{-1} . Lick & Lick (1988) indicaram que a uma alta taxa de sedimentação, entre 50 a 800 mg/L, há um aumento da quebra dos flocos,

em um cisalhamento de 200 s^{-1} . Esta relação entre a concentração de sedimentos e formação de flocos é proposta em outros estudos (Wei et al., 2018).

Segundo Laussen (1999), as velocidades de sedimentação são influenciadas pela concentração de sedimentos. Além disso, por experimentos laboratoriais, o efeito da concentração de sólidos é influenciado pelo tamanho de partícula, turbulência e salinidade. Um estudo em adição realizado por Zhang & Zhang, (2011), utilizando o método de Boltzman para simulação do processo, indica que a velocidade de sedimentação é afetada pela concentração de sólidos (Wei et al., 2018).

4.3.4.1.3. Composição Mineral

A maioria dos sedimentos coesivos possuem minerais argilosos em suas composições, exibindo diversas características estruturais e propriedades superficiais que influenciam o processo de floculação (Lai et al., 2018).

Dois fatores primordiais são influenciadores no processo de floculação quanto a composição mineral, um físico e outro químico. O fator físico é em relação as diferentes propriedades dos minerais de argila, como tamanho e forma, que levam a modificação das densidades dos flocos e suas estruturas espaciais. Enquanto o fator químico é em relação as propriedades eletroquímicas de superfície que levam a distinção das microforças (Lai et al., 2018).

4.3.4.2. Natureza do microrganismo

Segundo Kiørboe (2001) os microrganismos ativos detectam quimicamente os agregados de minerais e se direcionam para estes flocos, aumentando a frequência de colisões e possibilitando a floculação.

Porém, a estabilidade dos flocos pode ser regulada devido a atividade microbiana, gerando a quebra dos flocos. Isto deve-se a remineralização e solubilização de produtos químicos (Kiørboe, 2001).

A influência da atividade microbiana no processo de floculação ainda não é muito precisa. Para a análise desta interação do microrganismo com o sedimento, é necessário o uso de equipamentos de alta tecnologia (Lai et al., 2018).

4.3.4.3. Efeito das EPS

As substâncias poliméricas extracelulares, as EPS, consistem de proteínas, substâncias húmicas, polissacarídeos, lipídeos e ácidos graxos. Estas substâncias também podem ser divididas em: EPS solúveis, EPS fortemente ligados e EPS levemente ligados. A Tabela 3 mostra as subdivisões das EPS com suas funções e influências no processo de biofloculação.

Tabela 3 - Subdivisões e propriedades das EPS. (Adaptado de Lai et al., 2018)

Classificação	Categoria	Composição	Conteúdo	Referência
Estrutura	EPS Solúvel	-	Possui macromoléculas, coloides e lamas. Está dissolvido no meio circundante.	Sheng & Yu, 2007; Tian, 2008
	EPS Levemente Ligado	-	São camadas de lama dispersa localizada em camadas externas de EPS ligadas sem uma borda. Serve como superfície para fixação de células.	Li & Yang, 2007
	EPS Fortemente Ligado	-	Ligado fortemente e de forma estável com uma superfície celular e localizadas na camada interna da EPS ligada.	Laspidou & Rittmann, 2002; Sheng et al., 2010
Componente	Proteínas	1-60%	Um dos componentes majoritários das EPS exercendo importante papel na biofloculação e bioabsorção.	Raszka et al., 2006; Gerbersdorf & Wieprecht, 2015
	Substâncias Húmicas	15-20%	Não são excretadas por microrganismos, porém formam EPS. Influenciam no processo de biofloculação.	Wingender et al. 1999; Wilén et al., 2003
	Polissacarídeos	40-95%	Principais componentes das EPS, determinando suas propriedades superficiais. Possui papel significativo na	Raszka et al., 2006; Gerbersdorf & Wieprecht, 2015

			floculação e bioSORÇÃO.	
	Lipídeos	1-10%	Possuem menores composições nas EPS, porém garantem as propriedades hidrofílicas, tendo efeito nos resultados de biofloculação e bioSORÇÃO.	Flemming & Wingender, 2010; More et al., 2014
	Ácidos Graxos	1-10%	Estão em menor quantidade, porém desempenham papel significativo na bioSORÇÃO e floculação.	Wilén et al., 2003; More et al., 2014

4.3.5. Aspectos Cinéticos da Floculação

A velocidade de um processo de floculação é determinada através das colisões causadas por movimentos entre as partículas, resultantes do movimento browniano, do gradiente de velocidade e da turbulência. A floculação causada pelo movimento browniano é conhecida por floculação pericinética, enquanto a floculação originada por movimentação do fluido gerando o gradiente de velocidade é chamada de floculação ortocinética (Hubbard, 2002).

A combinação dessas duas floculações é o que resulta na taxa de floculação. Na maior parte dos processos, a floculação ortocinética é a que predomina em relação à paracinética (Wadi, 2010).

4.3.5.1. Floculação Pericinética

A floculação pericinética é resultante do movimento browniano entre as partículas, sendo introduzida pela primeira vez por Smoluchowski em 1917. O movimento browniano é o movimento térmico aleatório entre as partículas, causando assim colisões entre elas. Tais colisões e aglomerações são originadas por partículas desestabilizadas, nas quais partículas menores tendem a formar partículas de maior tamanho e, conseqüentemente, reduzindo o número de partículas em solução (Hubbard, 2002).

Em termos de número de partículas, é possível calcular a quantidade de partículas no processo de floculação, através da Equação 1 (Hubbard, 2002):

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu k T}{k_B T}\right) \quad (1)$$

Onde: n é o número de partículas,

μ é a viscosidade da água,

k é o coeficiente de Boltzman,

t é o tempo,

T é a temperatura da água.

Pela análise da Equação 1, nota-se que o tamanho da partícula não é um parâmetro a ser considerado neste caso, pois quanto maior for o diâmetro de colisão, menor será seu movimento browniano, ocasionando a anulação dos fatores (Hubbard, 2002).

Ao fato de que toda colisão não provoca aglomeração, é necessário adicionar um coeficiente da eficiência de colisão (η) na equação anterior, originando a Equação 2 (Hubbard, 2002):

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu k T}{k_B T} \eta\right) \quad (2)$$

Em tamanho de partículas maiores que 5 μm , o movimento browniano torna-se insignificante fazendo com que a floculação pericinetica desapareça. A floculação pericinetica separadamente só ocorre em casos com altas concentrações de sólidos, resultando em um número suficiente de colisões (Hubbard, 2002; Wadi, 2010).

4.3.5.2. Floculação Ortocinética

A floculação ortocinética é proveniente do gradiente de velocidade originado por agitação hidráulica ou mecânica, sendo apresentada por Camp e Stein em 1934 pela primeira vez. Em tratamento de minérios e água, a floculação ortocinética é o mecanismo principal para o crescimento das partículas (Hubbard, 2002; Wadi, 2010).

Em sistemas com escoamentos laminares, a taxa de floculação é calculada através da Equação 3 (Hubbard, 2002):

(3)

Onde:

G é o gradiente de velocidade (s⁻¹),

d é o diâmetro da partícula,

n é o número de partículas,

η é o coeficiente da eficiência de colisão.

Em escoamentos turbulentos, as partículas se movimentam por redemoinhos de diferentes tamanhos. Redemoinhos grandes movem e redistribuem as partículas de forma que não ocorra a colisão entre elas. Já redemoinhos menores, eles não provocam as colisões entre partículas. Para que ocorra estas colisões, é necessário que o tamanho do redemoinho seja de 1 a 10 vezes o tamanho da partícula (Hubbard, 2002).

4.3.6. Teste de Proveta – ‘jar test’

A floculação é uma operação de sedimentação que consiste na separação de sólidos e líquidos através da força gravitacional. Assim como um sedimentador e outros equipamentos de separação sólido-líquido, no processo de floculação há duas fases: a fase clarificada (onde normalmente contém o líquido contendo partículas finas) e a fase espessada (na qual é retido a maioria dos sólidos). Em casos que a fase de interesse é a clarificada, considera-se o equipamento como um clarificador, utilizado para tratamento e purificação de águas. Já em casos que se interessa a fase espessada, o equipamento é chamado de espessador, sendo mais utilizado em tratamento de minérios (Peçanha, 2014b).

Os floculadores podem ser divididos em dois grupos: os floculadores hidráulicos que são usados para se obter uma mistura uniforme que não quebre o floco, sendo eficazes apenas em situações com fluxo constante. Raramente utilizados em estações de tratamento de água devido a possíveis turbulências quanto ao fluxo. Os floculadores mecânicos já são utilizados para qualquer tipo de mistura, com variação de velocidade, dentre os mais conhecidos estão os floculadores de roda de pás de eixo horizontal, os de turbina, de viga ambulante e de oscilação (Wadi, 2010).

O ensaio de proveta, conhecido como *jar test*, é uma escala laboratorial de uma operação de sedimentação, realizado em bancada. O ensaio tem como objetivo estimar a dose de floculante necessária para operar na floculação, assim como calcular sua velocidade terminal, recuperação e outros fatores a serem analisados em um sedimentador industrial (Peçanha, 2014b; Bouyer et al., 2005).

Porém, o teste de proveta possui certas desvantagens como: ser uma operação em batelada, na qual não possui corrente de entrada e saída e ser primitivo comparado a um sedimentador (Peçanha, 2014b).

Um teste usual de proveta, utiliza uma proveta de vidro para máxima transparência, tendo uma melhor visualização. A suspensão original é transferida para o instrumento e sujeita a uma agitação para a seguir, ser imposta a sedimentação. Durante o processo, são formadas as duas fases: a clarificada (contendo algumas partículas coloidais) e a espessada. É necessário o uso de um cronômetro para registrar o tempo e anotar a altura da interface clarificada do exato momento (Peçanha, 2014b).

A Figura 3 representa algumas etapas de um teste de proveta usual, onde nota-se as diversas fases presentes durante o processo.

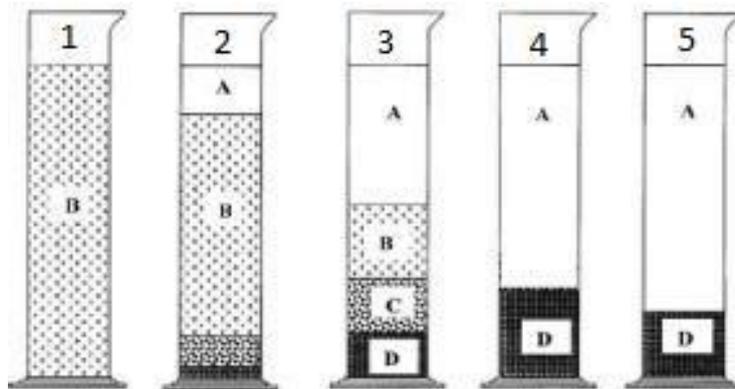


Figura 3 - Zonas em um ensaio de proveta (Adaptado de Foust, 1982).

Em primeiro instante, tem-se a zona idêntica à da alimentação (B), na qual a concentração de sólidos é homogênea e o tamanho de partícula é distribuído uniformemente, em exceção aos sólidos grosseiros que se depositam rapidamente (Peçanha, 2014b).

Em seguida, tem-se a presença da zona clarificada no topo (A), com presença de partículas coloidais e mais depositada ao fundo a zona não uniforme (C), contendo distribuição e concentração de sólidos aleatórias nesta região e a

zona de lama sob compactação e tendo a deposição de sólidos grosseiros (D) (Peçanha, 2014b).

No final do experimento, é finalizado com apenas duas fases, sendo elas a clarificada (A), possuindo a água clarificada com algumas partículas coloidais e a fase espessada (D), contendo os sólidos grosseiros e resultando em um sedimento uniforme (Peçanha, 2014b).

De acordo com Foust et al. (1960), há presença de uma zona de transição entre as zonas B e C, na qual é uma fina camada de suspensão (Peçanha, 2014b).

Um teste de proveta possui a duração de 90 a 180 minutos, podendo variar de acordo com as características do fluido utilizado na operação. Com os tempos e alturas anotados durante o experimento, é possível a construção de uma gráfica altura em função do tempo, podendo assim se obter a velocidade terminal do experimento, na qual as forças presentes nas partículas são anuladas.

4.3.7.

Aplicação microbiana em processamentos industriais

O uso de microrganismos para o tratamento de minérios e outras áreas como alimentícia, farmacêutica e tratamento de águas vem sendo estudadas e aplicadas cada vez mais ao longo dos anos. Pode se empregar o termo de biotecnologia como todo o processo que envolve o uso de seres vivos ou de substâncias produzidas por esses seres a serem aplicados em diversos setores industriais (Mesquita et al., 2013; Goh & Sze, 2018).

A aplicação de microrganismos em processamento mineral vem sendo cada vez mais utilizada devido a diversas características como sua estrutura celular anfipática, poder de redução e oxidação, alta biodegradabilidade. O intuito é de aumentar a recuperação mineral em processos convencionais de floculação e flotação com materiais mais econômicos e mais amigáveis ambientalmente (Subramanian et al., 2003; Mesquita et al., 2003; Dwyer R. et al., 2012; Merma, 2012).

Na literatura podem ser encontrados alguns estudos envolvendo biofloculação e bioflotação no processamento de minério de ferro, em sua grande maioria, envolve o uso de bactérias e de biossurfactante extraídos das mesmas. Em processos de biofloculação, alguns dos microrganismos utilizados são: a

bactéria *Bacillus licheniformis* (Hosseini et al., 2018), a bactéria *Bacillus polymyxa* (Shashikala A. R. e Raichur A. M., 2002), a levedura *Cândida parapsilosis* (Schneider et al., 1994), dentre outros. Em processos de bioflotação envolvendo bactérias ou biossurfactantes como coletores de hematita são: *Rhodococcus opacus* (Pereira, 2019), *Rhodococcus ruber* (Lopez et al., 2015), *Rhodococcus Erythropolis* (Oliveira et al., 2017), *Paenibacillus polymyxa* (Deo & Natarajan, 1998), dentre diversas outras.

O processo de biofloculação ainda não possui pesquisas suficientes para seu uso em aplicações industriais, majoritariamente os estudos são realizados em escalas laboratoriais e em testes de proveta.

4.3.7.1. Características microbianas

Dentre os principais tipos de microrganismos empregados para estudos de biofloculação encontram-se as bactérias e as leveduras, devido as substâncias presentes em suas paredes celulares. As leveduras são microrganismos eucarióticos, delimitadas por uma membrana plasmática que consiste em uma bicamada lipídica (contendo fosfolipídios). Para impedir a ruptura e ter proteção, grande parte das leveduras possuem uma parede celular polissacarídica contendo glicano e quitina (Fukuda et al., 2009). A Figura 4 esquematiza a parede celular das leveduras.

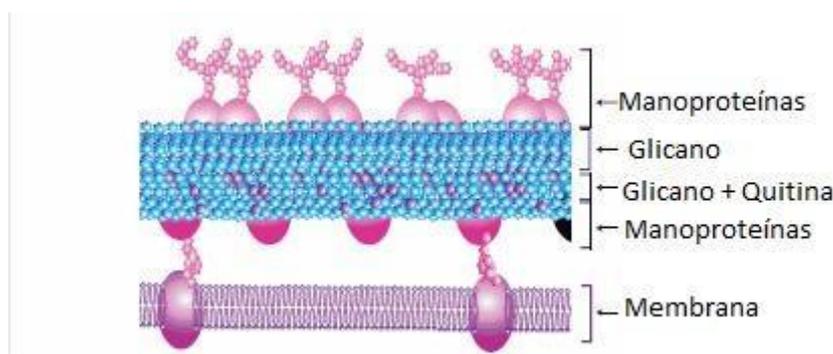


Figura 4 - Estrutura celular das leveduras (Adaptado de Chloe McClanahan, 2009).

Leveduras são células Gram-positivas, ou seja, sua estrutura da parede é simples, com ligações cruzadas de peptídeoglicanos que formam uma rede rígida e forte, além disso, possuem ligações químicas com ácidos teicoicos. Em relação a

sua forma de reprodução, as leveduras podem se reproduzir de forma vegetativa por brotamento ou fissão (Hogg, 2013; Balasubramanian et al., 2004).

As leveduras possuem cerca de 3 a 4 µm de diâmetro e podendo chegar a 40 µm de comprimento, possuindo dimensões maiores que as bactérias no geral. As leveduras podem possuir formatos esféricos, ovais ou elípticos, dependendo da condição do meio de cultura e forma de reprodução (Walker et al., 2002; Carrilho et al., 2007).

Quanto a sua composição química, as leveduras possuem em sua maioria água em sua composição (entre 68% e 83%), além de possuir substâncias nitrogenadas, lipídios, vitaminas, carboidratos, minerais, dentre outros. Fatores como pH neutro, fontes de carbono, nitrogênio, oxigênio (anaeróbios facultativos), temperatura são indispensáveis para uma reprodução e crescimento ótimo da levedura, dependendo para cada espécie (Carrilho et al., 2007; Arthur & Watson, 1976).

Leveduras usualmente possuem uma coloração mais branca, devido à lactofermentação de alguns vegetais resultantes a exposição com o ar. No geral, o crescimento das leveduras ocorre por meio sólido e líquido, laboratorialmente. Os componentes mais usuais s serem utilizados nesses meios são: ágar ou caldo de dextrose de batata, extrato de levedura, extrato de malte ou caldo de levedura (Kaufmann & Schoneck, 2002).

Atualmente, já foram identificadas mais de 1500 espécies de leveduras, divididas em mais de 100 gêneros existentes. O gênero *Cândida* é pertencente à ordem *Saccharomycetales* do filo *Ascomycota* e é considerado de uma colocação incerta (incerta sedis). O gênero possui cerca de 314 espécies e é considerado filogeneticamente heterogêneo. As leveduras deste gênero possuem facilidade de adaptação em diversos habitats, sejam eles úmidos ou secos, com alto teor de materiais orgânicos e amplas faixas de temperatura. O gênero é destacado devido a sua diversidade das espécies em relação ao perfil de fermentação, morfologia e textura da colônia. Devido a sua alta potência bioquímica, tornam-se bastante úteis nos setores biotecnológicos e comerciais (Kurtzman, 2002; Lachance et al., 2011; Hommel, 2014).

A espécie de levedura que é utilizada na pesquisa para realizar os ensaios de biofloculação seletiva de hematita é a *Cândida stellata*. Alguns exemplos de leveduras que são ligadas a *Cândida stellata* são: *Saccharomyces stellatus*,

Torulopsis stellata, *Cryptococcus stellatus*, *Cryptococcus bacillaris*, *Saccharomyces bacillaris*, *Torulopsis bacillaris*, and *Brettanomyces italicus* (Garcia et al., 2018).

4.3.7.1.1.

Cândida stellata

A *Cândida stellata* é uma levedura anamórfica pertencente ao gênero *Cândida*, sendo considerada um ascomiceto. Sua história taxonômica possui diversas modificações, sendo uma espécie heterogênea ou facilmente confundida com alguma outra espécie de levedura. A *Cândida stellata* pode ser encontrada em superfície de uvas e vinhas durante a etapa de amadurecimento da uva, sua reprodução é feita devido ao vazamento de açúcares que servem como nutrientes para o fermento, estando ativa a maior parte do tempo presentes na fermentação alcoólica (Garcia et al., 2018; Ciani & Ferraro, 1998).

Em sua morfologia, geralmente possuem formas esféricas e encontradas como células únicas, podendo se organizar em grupos de configuração de estrela. Estas leveduras não formam esporos. Normalmente possuem coloração branco-acinzentadas, sendo macias e brilhantes. Em meios contendo ágar malte, as colônias se desenvolvem com coloração mais esbranquiçada (Garcia et al., 2018).

Em relação as condições ao seu meio de cultura, esta levedura é sensível ao calor, a valores baixos de pH, ácidos, cicloheximida e sorbato. Seu crescimento é favorável em temperaturas em torno de 37 °C, valores de pH neutros (próximos a 6). Não são sensíveis ao etanol em condições aeróbicas (Garcia et al., 2018; Ciani & Ferraro, 1998).

4.3.7.2.

Biossurfactantes

Os biossurfactantes são polímeros produzidos por microrganismos (leveduras ou bactérias), em meio líquido, que são sintetizados pela membrana plasmática ou extracelularmente. Em comparação aos surfactantes quimicamente sintetizados, os biossurfactantes são uma alternativa mais amigável ambientalmente, possuindo baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, podendo

obter bons resultados em faixas extremas de temperatura, pH e salinidade (Salek & Gutierrez, 2016; Santos et al., 2016).

Os biossurfactantes contêm em sua composição uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica, sendo considerados compostos anfifílicos que agem entre fluidos de diferentes polaridades e causam redução da tensão superficial. A parte hidrofílica dos biossurfactantes pode ser composta por éster, fosfato, grupo carboxilato ou açúcar. Já a composição da porção hidrofóbica consiste em uma proteína ou peptídeo com uma longa cadeia de ácidos graxos, contendo cerca de 10 a 18 átomos de carbono, esta cadeia pode ser catiônica, aniônica, anfotérica ou não-iônica (Mao et al., 2015; Aparna et al., 2011; Silva et al., 2014).

Um importante conceito que abrange a área dos biossurfactantes é o de concentração micelar crítica (CMC). A CMC é a concentração de biossurfactante utilizada onde se obtém a formação de micelas, aglomerados moleculares organizados, e sendo o ponto de menor valor de tensão superficial estável atingido pelo tensoativo (Santos et al., 2016). A Figura 5 representa o momento de ocorrência da CMC e da formação das micelas.

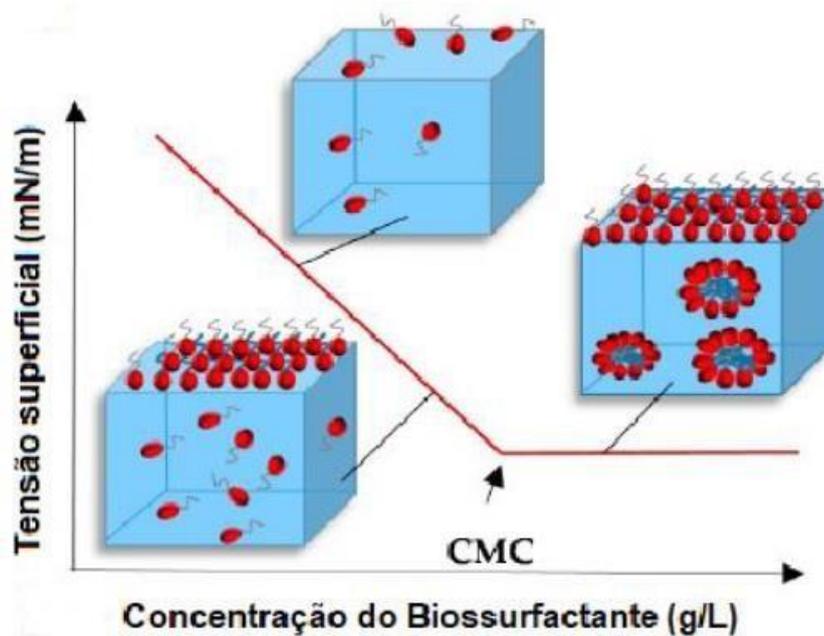


Figura 5 - Ilustração do momento de ocorrência da CMC e de formação de micelas (Adaptado de Santos et al., 2016).

4.3.7.2.1. Tipos de Biossurfactantes

A grande maioria dos biossurfactantes são neutros ou aniônicos, podendo ser divididos em duas categorias: quanto a sua composição química e quanto ao seu peso molecular.

Quanto ao seu peso molecular, eles podem ser separados em baixo peso molecular e grande peso molecular. Os biossurfactantes de baixo peso molecular tendem em diminuir a tensão superficial de dois líquidos imiscíveis, por exemplo. Já os de grande peso molecular, são biossurfactantes que são facilitadores de formação de emulsões água em óleo ou óleo em água, podem ser chamados de emulsificadores (Salek & Gutierrez, 2016; Rosenberg & Ron, 1999).

Em relação à composição química, os biossurfactantes podem ser classificados em: glicolipídios, lipolipídios, lipoproteínas, ácidos graxos, fosfolipídios e surfactantes poliméricos (Kosaric & Sukan, 2015).

Os glicolipídios são polímeros de baixo peso molecular e são os mais comumente estudados, sendo os principais desta classe: ramnolipídios, trealoselipídios e soforolipídios. Em sua composição, consistem em um ácido alifático de cadeia longa (parte hidrofóbica) ligada a um carboidrato (parte hidrofílica) que pode ser glicose, sefarse, galactose, ramnose ou um ácido galacturônico (Marchant & Banat, 2012).

Os ramnolipídios são derivados do carboidrato ramnose e são encontrados como produtos externos do microrganismo *Pseudomonas aureginosas*. Grande parte dos seus estudos envolve a eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo. Por ser produzido por um microrganismo patogênico, acaba sendo um dos principais desafios encontrados pelas indústrias (Arab & Mulligan, 2014; Marchant & Banat, 2012).

Os trealoselipídios são glicolipídios produzidos pelos microrganismos dos gêneros *Mycobacterium*, *Nocardia* and *Corynebacterium*, em sua maioria. A espécie *Rhodococcus erythropolis* foi estudada e notou-se a produção de trealose ésteres, diminuindo as tensões superficial e interfacial para 25 a 40 mN/m e 1 a 5 mN/m, respectivamente (Vijayakumar & Saravanan, 2015).

Os soforolipídios são biossurfactantes produzidos extracelularmente por leveduras, mais especificamente pelas do gênero *Cândida*. São compostos pelo

carboidrato sefarose ligado a uma cadeia hidroxilada de ácidos graxos, contendo em torno 16 a 18 átomos de carbono (Jeziarska et al., 2018). Sua cadeia de ácidos graxos pode se apresentar na forma acídica ou lactônica (Kurtzman et al., 2010). A Figura 6 apresenta as duas formas de soforolipídios existentes.

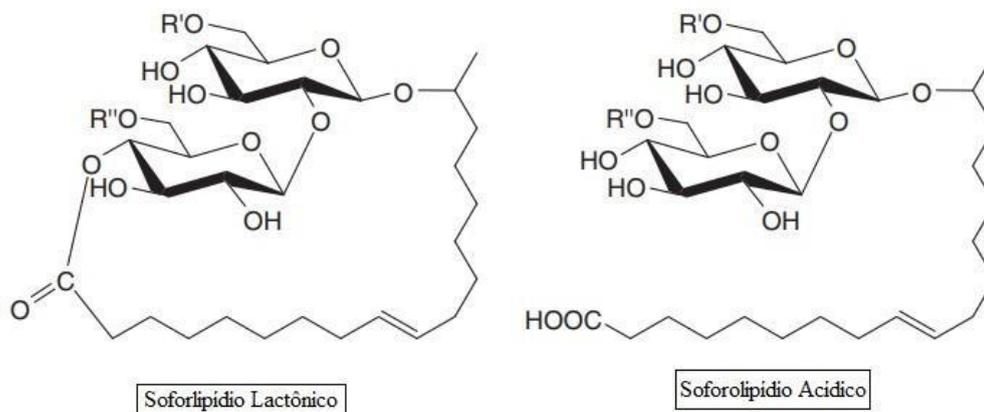


Figura 6 - Estruturas lactônica e acídica do soforolipídio identificado por MALDI-TOF MS (Adaptado de Kurtzman et al., 2010).

Os soforolipídios possuem a capacidade de diminuir a tensão superficial de 72,8 mN/m para próximo de 33 mN/m e sua concentração micelar crítica pode variar de 1 a 200 mg/L (Mulligan, 2005).

A produção de soforolipídios foi encontrada pela primeira vez pela levedura *Cândida apicola*. Para fins industriais, a levedura *Starmerella (Cândida) bombicola*, uma levedura isolada do mel da abelha, é mais utilizada. Das leveduras produtoras de soforilipídios, pode-se destacar: *Cândida stellata*, *Cândida riocensis*, *Cândida batistae* (Garcia et al., 2018; Kurtzman et al., 2010).

Um estudo realizado por Kurtzman et al. (2010), verificou uma produção de cerca de 11,9 g/L de soforolipídios produzidos a partir da *Cândida stellata* tendo em sua maior composição a forma acídica do di-o-acetil.

A Tabela 4 apresenta alguns tipos de biossurfactantes quanto a sua composição química e o microrganismo responsável por sua produção.

Tabela 4 - Classificação dos biossurfactantes e microrganismos responsáveis por sua produção (Adaptado de Fleurackers, 2015; Kurtzman et al., 2010).

Classificação dos Biossurfactantes	
Microrganismo Produtor	Tipo de Biossurfactante,
Glicolipídios	
Ramnolipídios	<i>Pseudomonas sp.</i>
Trealoselipídios	<i>Rhodococcus erythropolis, Arthrobacter paraffineu, Mycobacterium phlei, Nocardia erythropolis</i>
Soforolipídios	<i>Cândida apicola, Satrmerella bombicola, Cândida stellata, Cândida batistae, Cândida riococensis, Torulopsis petrophilum</i>
Fosfolipídios e Ácidos Graxos	
Fosfolipídios e Ácidos Graxos	<i>Cândida sp., Corynebacterium sp., Acinetobacter sp., Thiobacillus thiooxidans, Asperigillus sp., Pseudomonas sp., Penicillium sp.</i>
Lipoproteínas e Lipopeptídeos	
Iturin A, Surfactin, Subsporin	<i>Bacillus subtilis</i>
Polymixin E1	<i>Bacillus polymyxa</i>
Globomycin	<i>Streptomyces globocaciense</i>
Surfactantes Poliméricos	
Lipoheteropolysaccharide	<i>Acinetobacter calcoaceticus RAG-1, Arthrobacter calcoaceticus</i>
Heteropolysaccharide	<i>Acinetobacter calcoaceticus A2</i>

4.3.8. Avaliação da Energia de Interação

Para avaliar a energia de interação entre as partículas, diversas teorias e aproximações foram originadas para se ter uma noção da interação real. Duas principais teorias são abordadas para calcular as forças físico-químicas responsáveis pela interação entre as partículas, a Teoria DLVO e a Teoria X-DLVO (Teoria DLVO Estendida) (Peçanha, 2014a).

Para determinar estas energias de interação, necessita-se quantificar os componentes de energia livre interfacial da superfície dos minerais. A energia

livre interfacial de sólidos pode ser calculada de diversas formas, porém, segundo (Wu e Nancollas, 1999 *apud* Botero, 2007), a medida do ângulo de contato é o método mais empregado e de fácil manuseio.

4.3.8.1. Ângulo de Contato

O ângulo de contato é a medida do ângulo presente entre a tangente da interface gás/líquido e a tangente da interface sólido/líquido na linha de contato das três fases. Um esquema das três fases do equilíbrio em um sistema bolha/partícula é representado na Figura 7. Usualmente, o fluido consistido é um gás e por convenção, o ângulo de contato é medido no lado do líquido (Hernaiz et al., 2019; Tropea e Yarin, 2007).

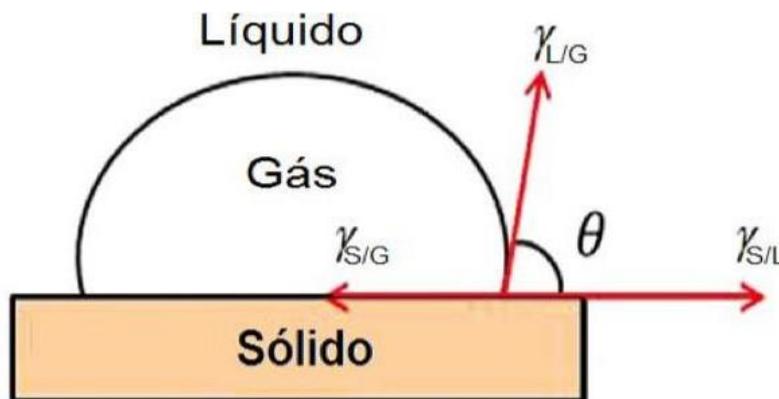


Figura 7 – Esquema do ângulo de contato da bolha com um sólido e suas forças interfaciais (Adaptado de Wills & Finch, 2016).

A hidrofobicidade de um mineral pode ser determinada segundo seu ângulo de contato. Quanto maior for seu ângulo de contato, maior será sua hidrofobicidade, assim o mineral terá maior afinidade com o fluido do que com a água, concluindo em uma baixa molhabilidade. Quanto menor seu ângulo de contato, menor será sua hidrofobicidade e, assim, o mineral terá maior afinidade com a água, possuindo alta molhabilidade (Wills e Napier-Munn, 2006; Yuan e Lee, 2013).

O ângulo de contato é originado pela combinação de tensões interfaciais (sólido/líquido, fluido/líquido e fluido/sólido) e de forças externas. Em 1805, Young correlacionou as tensões das interfaces com o ângulo de contato, dando origem a Equação de Young, representada pela Equação 4:

(4)

Onde:

γ_{SG} é a tensão interfacial sólido/gás;

γ_{SL} é a tensão interfacial sólido/líquido;

γ_{LG} é a tensão interfacial líquido/gás;

θ é o ângulo de contato entre as interfaces

O trabalho de adesão é a força necessária para se romper a interface bolha/partícula, e quanto maior for o ângulo de contato, melhor será o trabalho de adesão do sistema, assim sendo mais resiliente a forças disruptivas (Wills & Napier-Munn, 2006).

A floculação é o processo de agregação de partículas hidrofobizadas impostas a uma agitação. No processo de aglomeração, a hidrofobicidade e a carga superficial são os principais fatores que influenciam na eficiência do processo, confirmando que o ângulo de contato é de suma importância na floculação.

4.3.8.2. Teoria DLVO

A Teoria DLVO clássica foi originada por dois grupos de cientistas: Derjaguin e Landau (russos) e Verwey e Overbeek (holandeses) nos anos 40 de forma independente (Lins e Adamian, 2000). Esta teoria define que a energia de interação total é o somatório de forças atrativas e repulsivas, que pode ser expressa na Equação 5.

(5)

A Teoria DLVO é um modelo quantitativo e qualitativo que calcula as variações de energia de adesão e agregação em função da distância que se encontra as superfícies das partículas (Bayouhdh, 2009).

As forças atrativas são geralmente as forças de Van der Waals que são ligações fortes entre moléculas estáveis neutras em distâncias pequenas e as forças repulsivas são representadas por forças eletrostáticas, resultantes das

superposições das duplas camadas elétricas entre partículas (Vilinka, 2007; Hermansson, 1999).

As forças de Van der Waals são amplamente insensíveis a uma faixa de pH e variação de concentração de eletrólitos. Porém ela sempre deve ser maior que as forças eletrostáticas em distâncias relativamente pequenas, já que é uma lei de interação de potências, enquanto as forças repulsivas apresentam quantidade finita ou aumenta lentamente (Israelachvili, 1995).

O somatório dessas duas forças origina a curva de interação total em função da distância, segundo esta teoria e pode ser esquematizada na Figura 8.

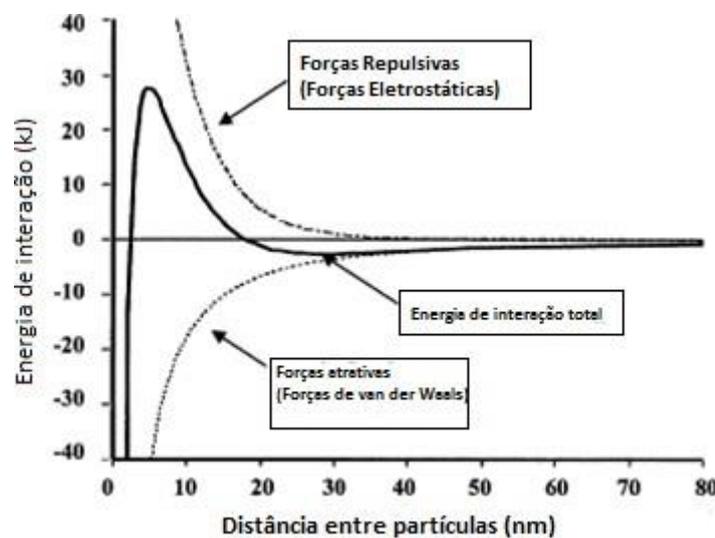


Figura 8 - Representação da curva de interação total entre partículas, segundo teoria DLVO (Adaptado de Adair et al., 2001).

O mínimo primário é o mínimo potencial de energia de contato, onde representa adsorção química. Para a adsorção ser irreversível, deve-se sobrepor a barreira de energia. O mínimo primário possui ligações do tipo química (Botero, 2007).

O mínimo secundário representa a adsorção do tipo física. Geralmente, encontra-se antes da barreira de energia, em torno de 3 μm (Botero, 2007; Israellacvili, 2011).

Em casos que a energia de interação seja positiva, segundo Fröberg et al. (1999), não apresenta adsorção, pois representa energias eletrostáticas de repulsão

entre as partículas. A energia depende de determinados fatores como potencial zeta e força iônica de solução com relação ao pH do meio (Botero, 2007).

Em casos que apresenta energia de interação negativa, predominam as ligações de Van der Waals e a energia provinda das forças atrativas. Algumas propriedades morfológicas e dielétricas das partículas possuem influência na adsorção e adesão de partículas (Hermansson, 1999).

As forças atrativas, forças de Van der Waals, tem sua energia interativa relacionada com a distância entre moléculas através da constante de Hamaker (Donaldson e Alam, 2008). A Constante de Hamaker configura a interação de cada componente do sistema (Israellacvili, 2011).

Segundo Vilinska (2007), a Constante de Hamaker pode ser determinada de duas formas: macroscopicamente e microscopicamente. A análise macroscópica, o meio e as partículas são considerados como fases contínuas, na presença de um meio líquido, tem-se uma constante de Hamaker efetiva, já que a energia de Van der Waals entre partículas é diferente. A análise microscópica, a interação total é o somatório de todas as interações entre átomos.

4.3.8.3. Teoria DLVO Estendida

A teoria clássica DLVO assume que as partículas coloidais e o substrato são inertes quimicamente. Porém, em casos que no mecanismo de adesão se envolva ligações químicas e de hidrogênio, a teoria não é válida (Bayouhd, 2009). A superfície microbiana possui uma ampla complexidade e características como as interações hidrofóbicas e hidrofílicas, seus efeitos estéricos, além de características físicas, influenciam na energia de interação com a partícula mineral (Rijnaarts et al, 1995).

Em 1986, Van Oss adicionou à teoria DLVO as interações entre ácido e base (ΔG^{AB}), incluindo assim a doação/recepção de elétrons (Vilinska, 2007), dependendo do valor do ângulo de contato, as forças hidrofóbicas possuem influência na energia de interação (Mao, 1998; Xia, 2015). Assim, a Equação 6 é modificada, originando a Equação 6:

(6)

A Teoria DLVO Estendida é utilizada para quantificar processos com interações de interfaces simétricas e explica a interação bolha/partícula em processos de flotação (Mao, 1998).

As interações ácido-base de Lewis representam a diferença da atração hidrofóbica em um processo de floculação utilizando moléculas biológicas em meio líquido, como também nas interações aniônicas e catiônicas entre a superfície polar do microrganismo e do mineral. Esta atração é estimulada pela energia livre de ligação de hidrogênio na coesão de moléculas de água em meio líquido (Wu et al, 1999; Vijayalakshmi & Raichur, 2003).

Estudos realizados indicam a presença de forças hidrofóbicas no filme aquoso fino entre superfícies sólidas macroscópicas e no filme de água. Tais forças hidrofóbicas são de suma influência na estabilidade de filmes aquosos finos (Mao, 1998).

Liu et al. (2008), aplicaram a teoria DLVO para estudar as características superficiais e floculabilidade da bactéria *Ralstonia eutropha*. A teoria foi utilizada para explicar a estabilidade da suspensão da bactéria. A interação ácido-base de Lewis teve um efeito fundamental sobre a suspensão microbiana, sendo um recurso para a barreira energética.

5. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados na preparação das amostras minerais, materiais, reagentes e equipamentos utilizados. Além das metodologias empregadas na caracterização das amostras e no processo de biofloculação seletiva de hematita utilizando o biossurfactante extraído da cepa da levedura *Cândida stellata*. Primeiramente, descreve-se o processo de obtenção e extração do biossurfactante. Depois, tem-se uma descrição detalhada da caracterização dos minerais antes e após interação com o biossurfactante. Finalmente, temos a descrição da abordagem utilizada para o cálculo das energias de interação. Todos as análises e testes foram realizados na PUC-Rio.

5.1. Amostras Minerais

Para os experimentos, foram utilizadas amostras minerais de hematita e quartzo. A amostra de hematita foi fornecida pela Sigma-Aldrich, possuindo tamanho de partícula de 5 micrômetros e 99% de pureza. A amostra de quartzo foi obtida de por um fornecedor do estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, possuindo 95% de pureza. Para as amostras de quartzo, foi necessária uma etapa de cominuição para que atingisse o tamanho de partícula requerido para o projeto. Utilizou-se um grau de ágata para cominuir as partículas e após este processo, foi submetida a um peneiramento úmido para separação das partículas ultrafinas das grosseiras, que fornecia um tamanho de partícula em torno de 5 micrômetros. A parcela passante foi encaminhada para uma estufa para secagem 80 °C e finalmente armazenada em dissecador até o seu uso.

5.2. Cultivo e Crescimento da levedura *Cândida stellata*

O microrganismo utilizado para a extração do biossurfactante para o processo de biofloculação seletiva foi uma cepa liofilizada da levedura *Cândida*

stellata INCQS 40139 (ATCC 10673). Esta cepa foi adquirida pela coleção da Fundação Oswaldo Cruz, isoladas de uvas da Alemanha.

Para o cultivo da levedura em meio sólido, utilizou-se placas de Petri e um Erlenmeyer devidamente esterilizados. Para essa etapa de esterilização, utilizou-se uma autoclave durante 20 minutos e a uma pressão mantida em torno de 1 atm. Para cada Placa de Petri utilizada, tem-se em torno de 25 mL de solução a ser adicionada, a Tabela 5 fornece a quantidade de cada material necessário para o cultivo da levedura no meio sólido, o meio de cultura para o crescimento da levedura *Cândida stellata* foi o YMG.

Tabela 5 - Meio de cultura sólido YMG para o crescimento da levedura *Cândida stellata*.

YMG	
Componente	Concentração (g/L)
Glicose	20
Peptona	5
Extrato de malte	3
Extrato de Levedura	3
Agar	20

Após esterilização e resfriamento da solução, adicionou-se as soluções nas placas de Petri e esperou-se solidificação da solução, manuseando dentro de uma capela devidamente esterilizada. Posteriormente, realizou-se o processo de inoculação, utilizando uma alça de platina esterilizada a fogo lento. E por fim, as placas de Petri foram vedadas com parafilme e deixadas em um local seguro à temperatura controlada até que seja notável seu crescimento, após seu notório crescimento elas foram armazenadas em local sob refrigeração. A Figura 9 tem-se uma Placa de Petri contendo uma colônia da levedura *Cândida stellata*.



Figura 9 - Meio sólido da levedura *Cândida stellata*.

Para o cultivo da levedura em meio líquido, foram necessários Erlenmeyers de 500 mL devidamente esterilizados e uma etapa de pré-inoculação. A composição da solução a ser adicionada (250 mL) é a mesma composição do meio sólido, porém sem a adição de ágar. Após resfriamento, os Erlenmeyer foram direcionados a capela devidamente esterilizada para a inoculação a partir de uma placa de Petri, usando uma alça de platina esterilizada a fogo lento. Após este processo, levou-se os Erlenmeyers para shakers (modelo Cientec-CT712T) com rotação 151 rpm e 28 °C para crescimento bacteriano, no período de 24 horas. A Figura 10 ilustra o crescimento bacteriano na incubadora shaker.



Figura 10 - Pré-inoculação do meio líquido via shaker rotatório.

Após esta pré-inoculação, repete-se o procedimento acima em uma batelada de 24 ou 36 Erlenmeyers, adicionando-se uma alíquota do caldo de fermentação dos Erlenmeyers anteriores com a ajuda de uma pipeta Pasteur em cada Erlenmeyer, alcançando uma concentração inicial de 5% (V/V). Após a inoculação, os Erlenmeyers são dirigidos para as incubadoras shakers e deixados

pelo período de 6 dias a temperatura de 28 °C e 151 rpm. A Figura 11 mostra a fase final do meio líquido.



Figura 11 - Inoculação do meio líquido via shaker rotatório.

5.3. Extração do Biossurfactante

Para a extração do biossurfactante, foi utilizado a metodologia sugerida por Moreau et al. (2003). Transcorridos seis dias de inoculação, quando a biomassa já está apta para extração, realiza-se uma separação sólido-líquido (centrifugação – 3500 a 4000 rpm, durante 8 minutos). Com o auxílio de um agitador, a parte sólida (Figura 13), constituída pelas células microbianas, é sujeita a uma etapa de lavagem com água deionizada e novamente imposta à centrifugação. Após duas lavagens, a fração sólida é dispersa em álcool etílico 95%, e armazenado na geladeira por 24 horas. A Figura 12 esquematiza a etapa de centrifugação do material para obtenção da biomassa e o concentrado centrifugado que é descartado.



Figura 12 - Centrifuga Cientec 6000R.



Figura 13 – Concentrado da levedura após etapa de centrifugação.

Posteriormente, realizou-se a extração utilizando uma autoclave durante 20 minutos a 1 atm. Após resfriamento, é feita outra separação sólido-líquido (centrifugação), neste ponto coletou-se a fração líquida, pois contém o biossurfactante extraído do solvente. O sobrenadante então é levado a uma estufa de secagem num período de 30 horas a 50 °C, o material obtido é o biossurfactante bruto. Em seguida, este biossurfactante bruto é dissolvido em água obtendo duas frações: um biossurfactante solúvel em água e outro insolúvel. Finalmente, após uma separação sólido-líquido (centrifugação e filtração, Figura 14, – filtro 0,45 µm) obteve-se o biossurfactante, que é utilizado neste trabalho.



Figura 14 - Filtração a vácuo via bomba de ar.

5.4. Caracterizações dos minerais antes e após interação com Biossurfactante

5.4.1. Composição Mineralógica – Difração Raio-X (DRX)

Para determinar a composição mineralógica das amostras minerais utilizadas, foram feitos ensaios de Difração Raio-X (DRX) com as amostras de hematita individual, quartzo individual e a lama itabirítica. O equipamento utilizado para este experimento foi o D8 Advance da Brucker. As análises foram feitas a temperatura ambiente, as amostras foram analisadas em pó, sendo usado zero background por amostra. As condições experimentais foram um intervalo de 2θ de 20 e 80°, um passo de 0,02 e durante 1 segundo.

5.4.2. Análise Química – Determinação de Ferro Total

Para a análise química de determinação de ferro total na amostra, foi utilizado o seguinte procedimento:

Reagentes químicos:

- Ácido clorídrico (P.A.)
- Cloreto estanoso 10% - pesou-se 2,50g e dissolve em 30 mL de ácido clorídrico e depois da dissolução adicionou-se 20 mL de água deionizada.
- Cloreto de mercúrio 5% - pesou-se 5g e dissolve em 100 mL de água deionizada.
- Solução sulfo-fosfórica – adiciona-se 300 mL de água deionizada, 300 mL de ácido sulfúrico e 300 mL de ácido fosfórico. Adicionou-se lentamente o ácido sulfúrico na água e após resfriamento, adicionou-se o ácido fosfórico.
- Solução indicadora – pesou-se 0,1 g de difenilamino sulfonato de sódio e dissolveu-se em 100 mL de água deionizada.
- Solução de dicromato de potássio – secou-se a amostra de dicromato a 100 °C por 1 hora na estufa. Pesou-se 1,226 g e

dissolve-se em 250 mL de água deionizada, transferindo para um balão volumétrico.

Procedimento:

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 0,25 g do mineral e de 5 a 10 mL de água deionizada. Em uma capela, adicionou-se 20 mL de ácido clorídrico e três gotas da solução de cloreto estanoso, com o auxílio de uma placa de aquecimento a 80 a 90 °C, a solução é esquentada até decomposição total da amostra.

Após a decomposição, retirou-se o erlenmeyer da chapa e, sob agitação constante, adicionou-se a solução de cloreto estanoso gota a gota até que a coloração amarelada desaparecesse e tornou-se acinzentada (adicionar uma gota da solução em excesso). Lavou-se as paredes do erlenmeyer com água deionizada aproximadamente até 50 mL.

Resfriou a solução com água corrente até temperatura ambiente para adicionar 10 mL da solução de cloreto de mercúrio, agitando brandamente e, após agitação, deixou-se em repouso por 5 minutos. Completou-se o volume para 200 mL utilizando água deionizada, adicionando-se 15 mL da solução sulfo-fosfórica e 3 gotas da solução indicadora.

Para a titulação, adicionou-se a solução de dicromato na bureta, para então começar o processo. O ponto final da titulação é no momento em que a cor inicial da solução é esverdeada e com a adição da solução, torna-se violeta.

Para a determinação do teor de ferro na solução, utilizou-se a Equação 7:

$$\text{-----} \quad (7)$$

5.4.3.

Análise no espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho foi usada para determinar os grupos funcionais existentes no biossurfactante e nas superfícies minerais antes e depois da interação com o biossurfactante.

Para a realização desses experimentos, foi utilizado o equipamento Nicolet FTIR 2000 spectrophotometer (Attenuated total reflection). Antes de fazer as

análises, as amostras foram desumidificadas a 50 °C em uma estufa. Para as análises das amostras minerais antes e após interação com o biossurfactante, usou-se o ar como espectro branco de análise e adicionou-se uma pequena quantidade do material no equipamento. As condições experimentais foram de 256 scans e 4 passos, utilizando o software Omnic para a obtenção dos espectros. A Figura 15 apresenta o espectrofotômetro para a análise dos grupos funcionais antes e depois da interação dos minerais com o biossurfactante.



Figura 15 - Nicolet FTIR 2000 spectrophotometer para análise de FTIR.

5.4.4. Análise da Tensão Superficial

Para a análise da tensão superficial foi utilizado o tensiômetro DCA-200S (Surface Electro optics) (Figura 16) para se determinar a concentração micelar crítica da amostra em um pH fixo. Outra análise foi em relação a influência do pH na tensão superficial. O software para obtenção dos dados foi o Quantum-S.

Utilizou-se soluções de NaOH e HCl 0,01 a 1 mol/L para ajuste do valor de pH. As concentrações de biossurfactante foram de 0, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mg/L.

No segundo experimento, fixou-se a concentração de biossurfactante na mesma da concentração micelar crítica. Os valores de pH analisados foram de 3, 5, 7, 9 e 11. Alíquotas de NaOH e HCl foram utilizadas.



Figura 16 - DCA-200S para análise da tensão superficial.

5.4.5. Medição do Potencial Zeta

As análises de potencial Zeta foram realizadas com o equipamento Zeta Meter 4.0 System e foram analisadas amostras de hematita e quartzo antes e após a interação com o biossurfactante.

Para as análises, foi feita uma solução com 20 mg do mineral (as amostras foram sujeitas a uma moagem no grau de ágata, em torno de 20 m) mais uma concentração de 10^{-2} mol.L⁻¹ de um eletrólito indiferente de NaCl em um balão volumétrico de 1000 mL.

Os valores de pH utilizados na medida foram de 3, 5, 7, 9 e 11, utilizando alíquotas de NaOH e HCl para o controle. Valores de pH foram adicionados em intervalos que se encontrava o ponto isoelétrico do mineral.

A Figura 17 mostra o equipamento utilizado para determinação do potencial zeta.



Figura 17 – Zeta Meter 4.0 System para análise do potencial zeta.

5.4.6. Medição do Ângulo de Contato

Para a medição do ângulo de contato das amostras, antes e após a interação com o biossurfactante, utilizou-se o método de Washburn, no qual utiliza propriedades de um líquido não polar e de um líquido polar. Estas informações podem ser obtidas pelo equipamento DCA-200S (Surface Electro optics) (Figura 18), utilizando o programa Quantum-S. A obtenção do ângulo de contato é visto na Equação 8 (Pereira & Monte. 2013):

$$\frac{(\theta_1)}{\theta_2} \quad (8)$$

Onde: θ_1 e θ_2 são as inclinações das curvas obtidas pelo quadrado da massa em função do tempo do líquido não polar e polar, respectivamente;

σ_1 e σ_2 são as tensões superficiais dos líquidos não polar e polar, respectivamente;

η_1 e η_2 são as viscosidades de ambos os líquidos;

ρ_1 e ρ_2 são as massas específicas de ambos os líquidos.

As amostras são transferidas para um recipiente cilíndrico que contém em seu fundo um papel de filtro de 55 mm e com uma agulha, a altura da amostra é fixada (todas as amostras devem ter a mesma altura). Inicialmente, para se obter a constante de calibração do material, o material é direcionado a uma solução de tolueno para a análise (é necessário a viscosidade, densidade e tensão superficial do líquido utilizado para a constante de calibração).

Após se obter a constante de calibração, realiza-se novamente o experimento, mas utilizando a água como solução a ser estudada.



Figura 18 – DCA-200S para análise do ângulo de contato.

5.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para se obter uma visualização do fenômeno de floculação, realizou-se uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o uso do equipamento TM3000 Tabletop Microscope. As análises foram realizadas com amostras de hematita e de quartzo antes e após a interação com o biossurfactante. As aproximações do microscópio variaram de 1800x até 2000x.



Figura 19 – TM3000 Tabletop Microscope para análise de MEV.

5.4.8. Análise da Energia de Interação

As energias de interação têm a função de prever a afinidade entre superfícies. Para calcular as energias de interação utiliza-se as componentes de energia livre interfaciais individuais de Lifshitz-Van der Waals (γ_s^{LW}), as de ácido-base (γ_s^+ e γ_s^-) e em relação às interações hidrofóbicas (γ_s^{HB}) para os minerais de hematita e quartzo. Por meio de aproximações termodinâmicas e as teorias DLVO e X-DLVO, tem-se as energias de interação entre as superfícies das partículas minerais.

Como exposto no capítulo 3, a teoria DLVO considera como energia de interação total, apenas as forças eletrostáticas e as forças de atração de van der Waals em função da distância entre as superfícies (Hemmasson, 1999).

De acordo com a literatura, a energia de interação das forças atrativas tipo van der Waals (ΔG_{ATR}), segue a Equação 9 (Huang et al., 2018):

$$\text{—} \quad (9)$$

Onde:

A_{MW} simboliza a constante de Hamaker,

r é o raio equivalente do mineral (m),

H é a distância entre as partículas minerais (m).

O raio das partículas pode ser determinado através da fórmula de velocidade terminal, sendo a Equação 10 (Nguyen et al., 1997). Os valores de velocidade são obtidos nos ensaios de floculação.

$$\sqrt{\frac{4}{3} \frac{r^2 g (\rho_s - \rho_l)}{\mu}} \quad (10)$$

Onde: r é o raio da partícula (m),

μ é a viscosidade do fluido ($\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$),

v é a velocidade terminal da partícula (m.s^{-1}),

g é a aceleração da gravidade (m.s^{-2}),

ρ_s é a densidade da partícula (kg.m^{-3}),

ρ_l é a densidade do fluido (kg.m^{-3}).

A constante de Hamaker pode ser calculada através das constantes individuais de cada componente do sistema, originando a Equação 11 em um sistema de dois componentes diferentes e água (Zhang et al., 2019):

$$(11)$$

Onde: d_0 é a separação mínima entre partículas (0,157 nm);

e é o termo de energia livre de Lifshitz-van der Waals, que pode ser calculado pela Equação 12 (Xu et al., 2016):

$$\sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{d_0^3}} \quad (12)$$

Onde: e e d_0 são as componentes dispersivas do mineral e da água, respectivamente.

Para o cálculo da energia livre por forças repulsivas (ΔG_{REP}), de acordo com a literatura, tem-se a Equação 13 (Hermasson, 1999):

$$\frac{1}{(1 - \epsilon_0)} \quad (13)$$

Onde:

ϵ_0 é a permissividade no vácuo, equivalente a $8,85 \times 10^{-12} (\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1})$,

ϵ é a constante dielétrica do meio, equivalente a 79,
 r é o raio equivalente dos minerais (m),
 ζ_1 e ζ_2 são referentes aos valores do potencial zeta de cada mineral, ζ_1 para a hematita e ζ_2 para o quartzo (mV),
 $1/k$ é o comprimento de Debye-Huckel (nm),
 H é a distância entre as partículas minerais (m).
 O comprimento de Debye-Huckel pode ser obtido pela Equação 14 (Hao et al., 2018):

$$\sqrt{\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r k_b}{e^2 N_A I}} \quad (14)$$

Onde: k_b é a constante de Boltzman ($m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$),
 N_A é o Número de Avogrado (mol^{-1}),
 e é a carga de um elétron (C),

I é a força iônica da solução, que pode ser obtida pela Equação 15 (Hao et al., 2018):

$$\frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i \quad (15)$$

Onde: Z_i e C_i são a valência dos íons e a concentração do eletrólito indiferente usado na solução.

O somatório dessas energias livres, de acordo com a teoria clássica DLVO, resulta na energia livre total entre as partículas do sistema.

No caso da teoria DLVO Estendida, X-DLVO, é considerado além das forças atrativas e repulsivas, as energias de interação ácido-base e as interações hidrofóbicas em função da distância entre partículas.

Para o cálculo da energia de interação ácido-base, de acordo com a literatura, obtém-se a Equação 16 (Park & Kim, 2015):

$$\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r k_b}{e^2 N_A I} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \exp\left(-\frac{H}{\lambda}\right) \quad (16)$$

Onde: r_1 e r_2 são os raios equivalentes das partículas minerais (m),
 λ é um parâmetro de comprimento de moléculas presentes em um líquido,

ΔG_{adh}^{AB} é a energia livre por adesão por interação ácido-base (Jm^{-2}),
 d_0 é a distância mínima de equilíbrio entre duas superfícies (0,157 nm)
 H é a distância entre as partículas minerais (m)

A componente de energia livre ácido-base por adesão pode ser calculada através da Equação 17 (Xu et al., 2016):

$$\sqrt{\gamma_w} \sqrt{\gamma_m} \sqrt{\gamma_w} \sqrt{\gamma_m} \quad (17)$$

Onde: γ_w e γ_m são as componentes da água e do mineral, respectivamente. O sinal positivo (+) indica a componente ácida, enquanto o sinal negativo (-) indica a componente básica. Tais componentes podem ser obtidas através da Equação 18, que relaciona com o ângulo de contato do mineral com dois líquidos diferentes (Xu et al., 2016).

$$\sqrt{\gamma_w} \cos \theta_1 = \sqrt{\gamma_m} \cos \theta_2 \quad (18)$$

Onde: θ é o ângulo de contato do mineral dos dois líquidos, sabendo-se os valores das componentes dos líquidos (γ_w , γ_m and γ_{lm}). Assim, as componentes do mineral (γ_m e γ_{lm}) podem ser calculadas.

Fazendo o somatório das energias livres apresentadas, de acordo com a teoria DLVO Estendida, resulta na energia livre total entre as partículas do sistema.

A Tabela 6 apresenta as constantes utilizadas no processo para o cálculo de cada componente da energia de interação total do sistema. Os valores dos raios das partículas utilizados são obtidos pelo processo da floculação e fórmula da velocidade terminal.

Tabela 6 – Constantes utilizadas na análise das teorias DLVO e DLVO Estendida.

Forças Lifshitz-van der Waals		
d_0	Separação mínima de equilíbrio entre as partículas	0.157 nm
r_H	Raio das partículas de hematita	$1.88 \cdot 10^{-6}$ m

r_Q	Raio das partículas de quartzo	$2.315 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
y_{lw}	Componente dispersiva da água	$21.8 \cdot 10^{-3} \text{ J}$
Forças Eletrostáticas		
ϵ	Permissividade do meio	$8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
ϵ_0	Constante dielétrica do meio aquoso	79
k_b	Constante de Boltzmann	$1.381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
T	Temperatura	295 K
Na	Número de Avogrado	$6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
e_t	Carga de um elétron	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
c	Concentração do eletrólito	$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Forças de Acido-Base de Lewis		
y_+	Componente ácida da água	$25.5 \cdot 10^{-3} \text{ J}$
y_-	Componente básica da água	$25.5 \cdot 10^{-3} \text{ J}$
λ	Comprimento de correlação entre as moléculas em um líquido	$6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

5.5. Ensaio de Floculação

Os ensaios de floculação foram conduzidos por meio de *jar test*, utilizando provetas graduadas de 500 mL. Para esta seção foi avaliado a influência dos parâmetros pH, concentração de sólidos e concentração de biossurfactante para a recuperação de mineral ultrafino de ferro. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Os ensaios foram realizados primeiramente com os minerais separados, para então adquirir as melhores condições a serem aplicadas no sistema hematita-quartzo, sendo os ensaios realizados com a presença e a ausência do biossurfactante.

Para este estudo, alguns parâmetros foram fixados enquanto outras possuíam intervalos de valores para verificar sua influência. Os parâmetros fixados são encontrados na Tabela 7:

Tabela 7 - Parâmetros fixados no ensaio de floculação.

Parâmetro	
Volume da Provena	500 mL
Tempo de Condicionamento	120 minutos
Agitação das Partículas (Antes)	20 minutos

Para os ensaios de floculação, realizaram-se três etapas de variação de parâmetro: a primeira, variando-se o valor do pH, a segunda variando-se a concentração de sólidos e, a última, variando a concentração de biossurfactante na solução.

Para os ensaios que se verifica a influência do pH, fixou-se uma quantidade de 0,50 g do mineral de hematita ou quartzo e diluiu-se com uma certa quantidade de água deionizada (aproximadamente 150 mL). Os valores de pH usados nos testes foram: 3, 5, 7, 9 e 11. Utilizou-se NaOH e HCl para o controle do pH. Nos ensaios que havia a presença do biossurfactante, uma concentração de 50 mg/L foi atribuída, com um tempo de contato de 5 minutos com as partículas minerais. Passado o tempo, completou-se o volume com água deionizada e conduz a solução a uma agitação de 20 minutos. Após a agitação, conduziu-se a solução para a proveta graduada de 500 mL e com um cronômetro e uma câmera,

registram-se os tempos e imagens do ensaio de floculação, assim obtendo-se a altura e velocidades terminais.

Após o ensaio, separou-se a parte sedimentada que foi secar a 80 °C. Após secagem, determinou-se a recuperação do material por diferença com a quantidade inicial e dividindo pela quantidade inicial.

Para analisar a influência da concentração dos sólidos nos ensaios de floculação, obteve-se o melhor valor de pH da etapa anterior e fixou-se junto com o valor de concentração do biossurfactante de 50mg/L. A concentração de sólidos no sistema foi de: 0,1% (0,5 g), 0,25% (1,25 g), 0,5% (2,5 g), 1,0% (5,0 g) e 2,0% (10,0 g). O procedimento realizado na primeira etapa foi o mesmo realizado para esta etapa.

Por último, estudou-se a influência da concentração de biossurfactante na floculação. Das etapas anteriores, tem-se os valores ótimos de pH e concentração de sólidos para máxima recuperação. A concentração de biossurfactante variou em 50, 75, 100, 150 e 200 mg/L. Repetiu-se os mesmos passos feitos nas etapas anteriores para o teste de floculação.

Após o término dos ensaios individuais, realizou-se o ensaio com a lama com os minerais de hematita e quartzo, em suas devidas proporções. Coletou-se as duas melhores respostas de cada variável analisada e fez-se combinações para se obter a melhor resposta. A Tabela 8 demonstra as condições experimentais para os ensaios utilizando a lama.

Tabela 8 – Variáveis determinadas para cada ensaio realizado para os sistemas com a lama.

Ensaio	pH	Concentração de Sólidos (%)	Concentração de Biossurfactante (mg/L)
1	3	0,25	75
2	3	0,25	100
3	3	0,5	75
4	3	0,5	100
5	5	0,25	75
6	5	0,25	100
7	5	0,5	75
8	5	0,5	100

Para saber quanto do minério de ferro foi recuperado, realiza uma análise química de minério de ferro total. O procedimento é enunciado no item 4.3.2.

6. Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos ao longo da pesquisa realizada, as caracterizações dos minerais e do biossurfactante. Os ensaios de infravermelho, potencial zeta, tensão superficial e microscopia eletrônica de varredura são encontrados nesta seção. Os resultados da biofloculação e o estudo da energia de interação entre as partículas de hematita e quartzo, através das teorias DLVO e X-DLVO, são apresentados. Tais resultados são discutidos conforme o que se encontra na literatura.

6.1. Caracterização da lama e hematita pura

A Figura 20 apresenta a distribuição mineralógica do tamanho de partículas do rejeito do minério de ferro, indicando que aproximadamente mais de 80% do material encontra-se num tamanho de partícula menor que 10 μm . A faixa dos tamanhos de partícula variaram de 0,131 μm a 26,367 μm , sendo a faixa com maior quantidade de partículas em torno de 3 μm , em torno de 6% de volume.

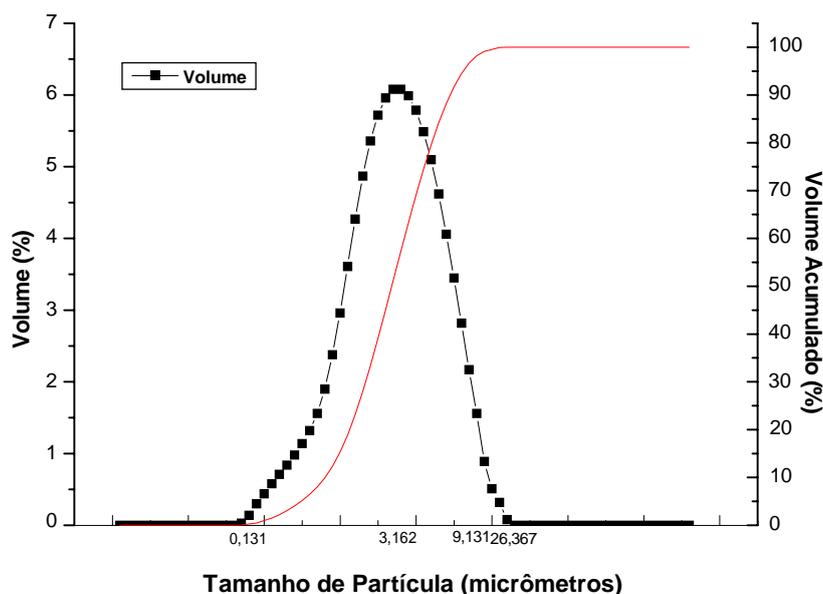


Figura 3 – Distribuição do tamanho de partícula do rejeito de lama e seu volume acumulado.

As Figuras 21 e 22 tem-se os difratogramas de raio-X da amostra do rejeito do minério de ferro e da hematita a serem utilizados nos ensaios de floculação, respectivamente.

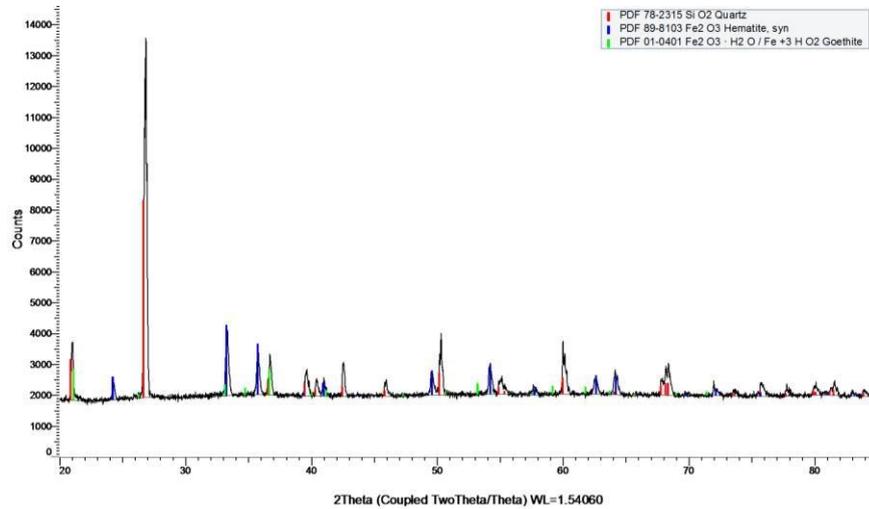


Figura 4 – Difratograma de raio-X do rejeito de lama.

Pela análise da Figura 21, as fases mineralógicas da hematita foram consideradas como mineral de interesse, enquanto as fases mineralógicas de quartzo são consideradas como mineral de ganga.

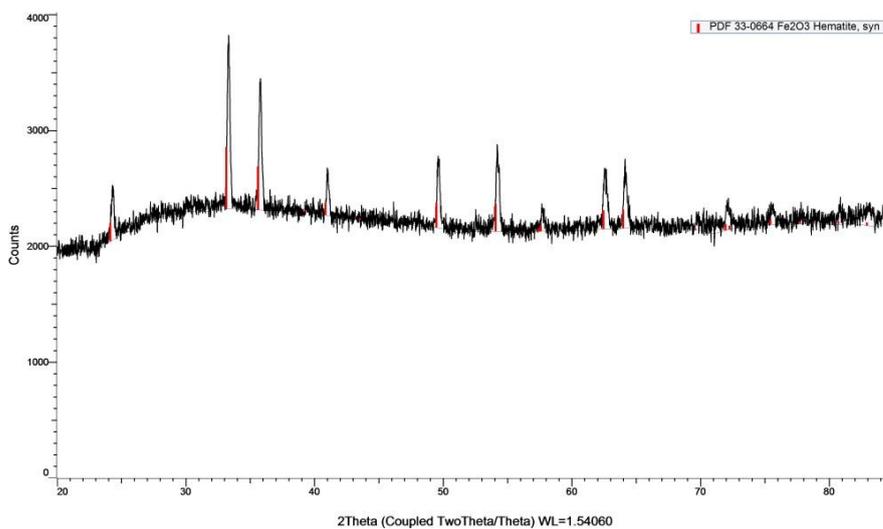


Figura 5 – Difratograma de raio-X da amostra de hematita.

A Figura 22 confirma que a amostra de hematita utilizada nos ensaios contém apenas o mineral em sua composição. Uma análise química por

determinação de ferro total foi realizada para confirmação e a amostra continha de 69,77% de ferro, concluindo que a amostra de hematita era pura.

6.2.

Caracterização do Biossurfactante da levedura *Cândida stellata*

6.2.1.

Influência da concentração do Biossurfactante na tensão superficial

O perfil da influência da concentração do biossurfactante na tensão superficial em um pH 3 é visto na Figura 23. A tensão superficial da água pura se apresentou em torno de 71 mN/m a 25 °C e com a adição de 25 mg/L do biossurfactante, a tensão caiu para aproximadamente 40 mN/m. Nota-se um decaimento da tensão superficial da água à medida em que se aumenta a concentração de biossurfactante, até um determinado ponto.

A partir de 150 mg/L a tensão superficial da água torna-se constante, indicando que a concentração micelar crítica do biossurfactante é entre 150 mg/L e 200 mg/L.

As leveduras do gênero *Cândida* produzem soforolipídios, um tipo de glicolipídio que contém sefarose ligada a uma cadeia de ácidos graxos. Os soforolipídios tem a capacidade de reduzir a tensão superficial da água de 72 mN/m para 30 mN/m (Mulligan, 2005). A presença deste composto é o que leva a redução da tensão superficial da água, devido ao seu caráter anfifílico. Em relação à concentração micelar crítica, os soforolipídios apresentam valores entre 1 mg/L e 200 mg/L.

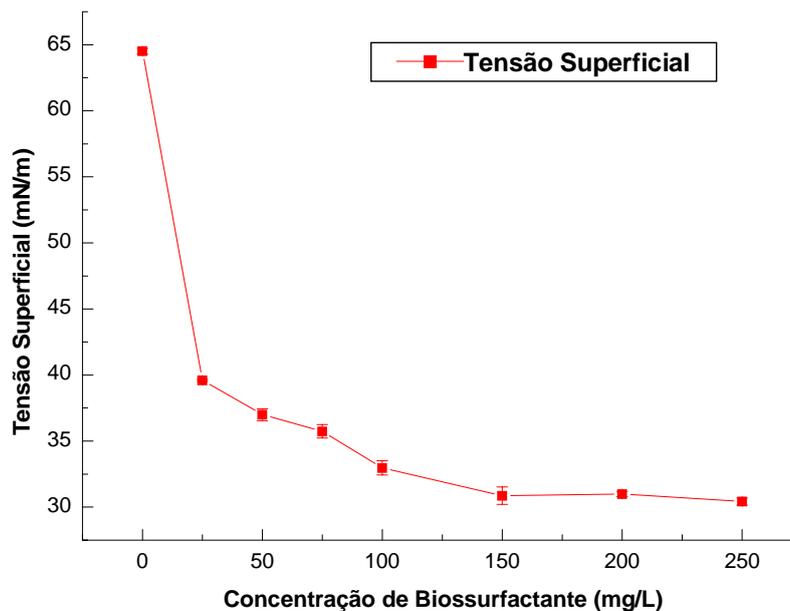


Figura 6 – Influência da concentração do biossurfactante na tensão superficial em pH 3.

Um estudo realizado utilizando três diferentes leveduras, dos gêneros *Cândida*, *Galactomyces* e *Geotrichum*, indicou que a presença do biossurfactante dessas leveduras reduziram a tensão superficial de um produto nomeado por MSM de 90,93 mN/m para em torno de 50 a 60 mN/m (Eldin et al., 2019). Daverey & Pakshirajan (2009) analisaram a tensão superficial da água sendo reduzida para 34,15 mN/m utilizando o biossurfactante extraído da levedura *Cândida bombicola*, em uma concentração micelar crítica de 150 mg/L.

6.2.2. Influência do pH

A Figura 24 ilustra a influência da variação do pH na tensão superficial em uma concentração de 150 mg/L, próxima a CMC. Notou-se que em pH ácidos e neutros, os valores da tensão superficial foram menores, entre 30 e 40 mN/m, enquanto valores de pH básicos apresentaram valores maiores e mais próximos à tensão superficial da água pura. Isto indica que em valores de pH baixos, o biossurfactante possui uma maior adsorção na interface líquido/gás, indicando uma melhor formação de espumas.

Estudos apontam que o melhor intervalo de pH para a formação de espumas é em torno de seu ponto isoelétrico. O ponto isoelétrico dos biossurfactantes extraídos de microrganismos são em torno de 3, indicando uma maior estabilidade

na formação de espuma em pH ácido. Assim, a redução da tensão em pH ácidos pode ser explicada pela formação de espumas mais estáveis próximo ao seu ponto isoelétrico, indicando que em valores de pH básico as espumas são instáveis e o valor da tensão superficial maior (Merma et al., 2013).

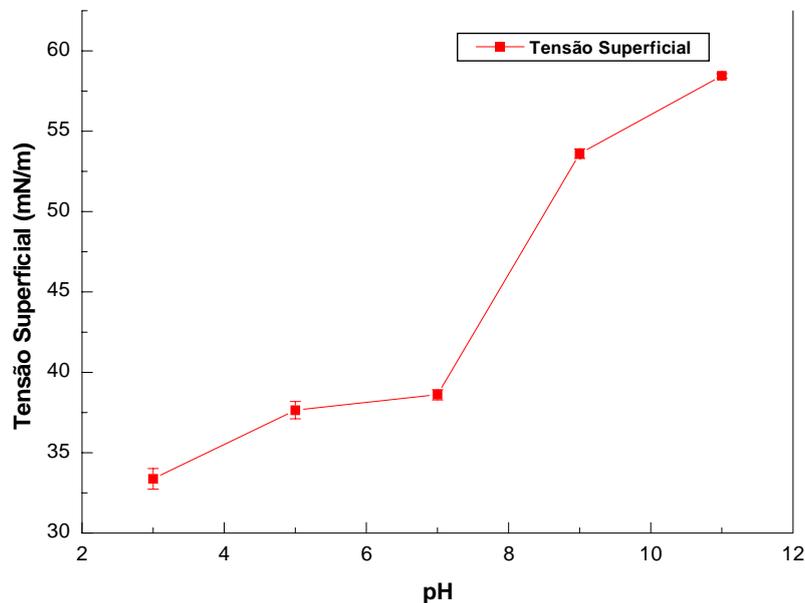


Figura 7 – Influência do pH na tensão superficial em concentração do biossurfactante igual a da CMC (150 mg/L).

6.3. Comportamento Mineral antes e após interação com o Biossurfactante

6.3.1. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR

A espectroscopia de infravermelho é utilizada no processamento mineral para a identificação de grupos funcionais adsorvidos na superfície do mineral durante o processo. A Figura 25 mostra o espectro FTIR das células e do biossurfactante da levedura *Cândida stellata*. De acordo com trabalhos realizados pela equipe, o espectro do biossurfactante da levedura é semelhante ao da bactéria, com a adição de apenas um pico em 1750 cm^{-1} (Amarashinge et al., 2009; Merma, 2012; Puelles, 2016; Botero, 2007).

O pico por volta de 3400 cm^{-1} pode ser relacionado a presença de espécies com óxidos. No intervalo entre $3000\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estiramento da ligação C-H vinda de grupos CH_2 e CH_3 . O pico em 1637 cm^{-1} corresponde a um

característico estiramento C=O derivado de amidos e proteínas. Os picos no intervalo entre 1500 e 1300 cm^{-1} representam vibrações flexíveis dos grupos CH_2 e CH_3 . A banda em 1224 cm^{-1} indica a presença de fosfato que causa estiramento da ligação P=O. A banda que é adicional no espectro da levedura é em 1750 cm^{-1} que corresponde a estiramento C=O, vindo de ácidos graxos ou glicerol (Schmitt, 1998; Oliveira, 2018).

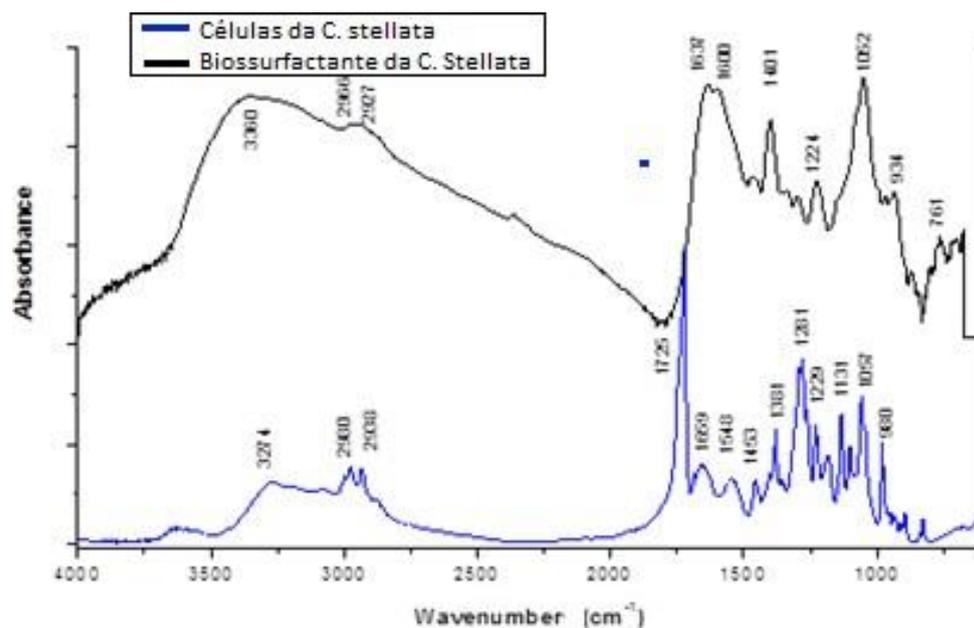


Figura 25 - Espectro FTIR das células da levedura *Cândida stellata* e seu biossurfactante.

A Figura 26 representa o espectro infravermelho do mineral de hematita antes e após o contato com o biossurfactante da levedura. Nota-se a presença de picos adicionais após o contato, o que indica uma adsorção do biossurfactante na superfície do mineral.

A curva preta é referente ao espectro da hematita antes do contato com o biossurfactante. As bandas de adsorção em torno de 460 e 540 cm^{-1} , são referentes ao modo de vibração do estiramento do grupo Fe-O, comumente encontrado no mineral de hematita.

A curva em vermelho apresenta o espectro da hematita após o contato com o biossurfactante. Como mencionado anteriormente, a presença de novos picos indica adsorção do biossurfactante na superfície da hematita.

Os picos de adsorção em 2924 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} indicam um estiramento simétrico do grupo CH_2 , causado por lipídios majoritariamente, como também carboidratos, proteínas e ácidos nucleicos em menores quantidades. Bandas de adsorção próximas ao intervalo de 1739 a 1744 cm^{-1} indicam um estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ originada por triglicerídeos e lipídios. A banda de adsorção em 1092 cm^{-1} indica um estiramento simétrico PO_2^- causada pela presença de ácidos nucleicos e um estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$ causado pela presença de glicogênio. (Garip et al., 2009)

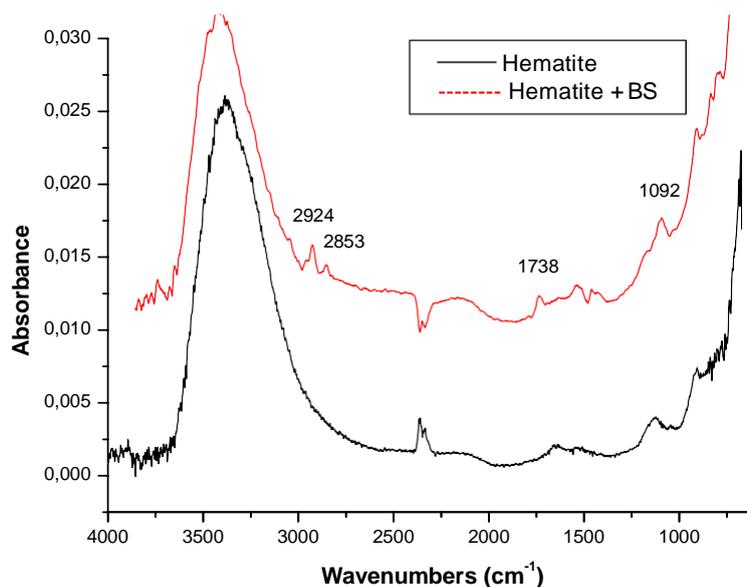


Figura 26 - Espectro FTIR da hematita antes e após o contato com o biossurfactante.

A Figura 27 refere-se ao espectro de infravermelho do quartzo antes e após a interação. Observou-se que não houve a presença de novos picos e assim, pode-se concluir que a adsorção do biossurfactante na superfície do quartzo foi fraca. Isto indica que o biossurfactante pode ter uma seletividade maior ao mineral de hematita.

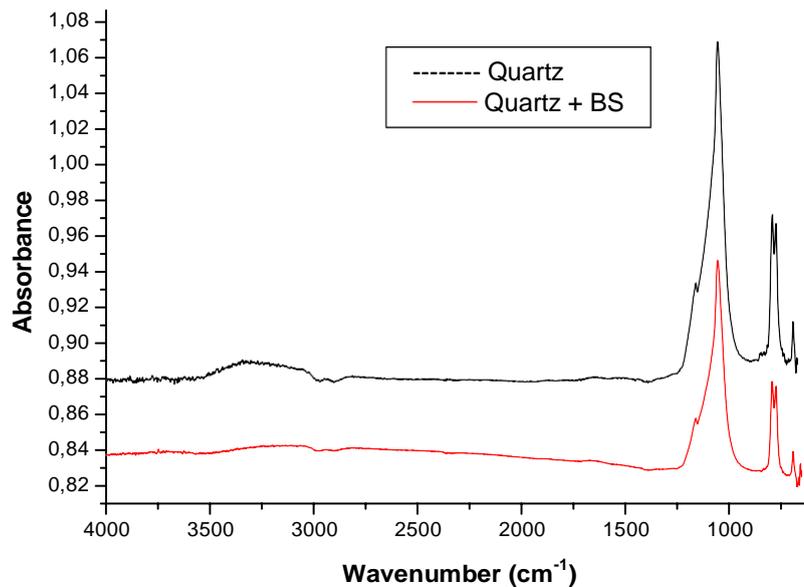


Figura 27 - Espectro FTIR do quartzo antes e após o contato com o biossurfactante.

6.3.2. Potencial Zeta

A Figura 28 apresenta os perfis do potencial zeta da hematita antes e após o contato com o biossurfactante da levedura *Cândida stellata*, utilizando uma concentração de eletrólito indiferente de 10^{-2} M. Em pH 3, a hematita antes do contato obteve um potencial zeta em torno de 10 mV, enquanto em pH 11, o potencial era em torno de -35 mV. Após o contato, a hematita em pH 3 obteve um potencial zeta em torno de 2 mV e em pH básico em torno de -37 mV. Este deslocamento da curva do potencial zeta para a esquerda indica a adsorção do biossurfactante na superfície mineral. O ponto isoelétrico da hematita que antes era de 5,35 alterou-se para 3,25 após o contato com o biossurfactante.

Esta redução do valor do ponto isoelétrico da hematita pode ser devido à presença dos sorfolipídios contidos no biossurfactante, provável que na forma acídica. Em valores de pH ácidos, a hematita possui carga positiva e o biossurfactante possui carga negativa, o que pode indicar uma adsorção provinda por forças eletrostática entre ambos.

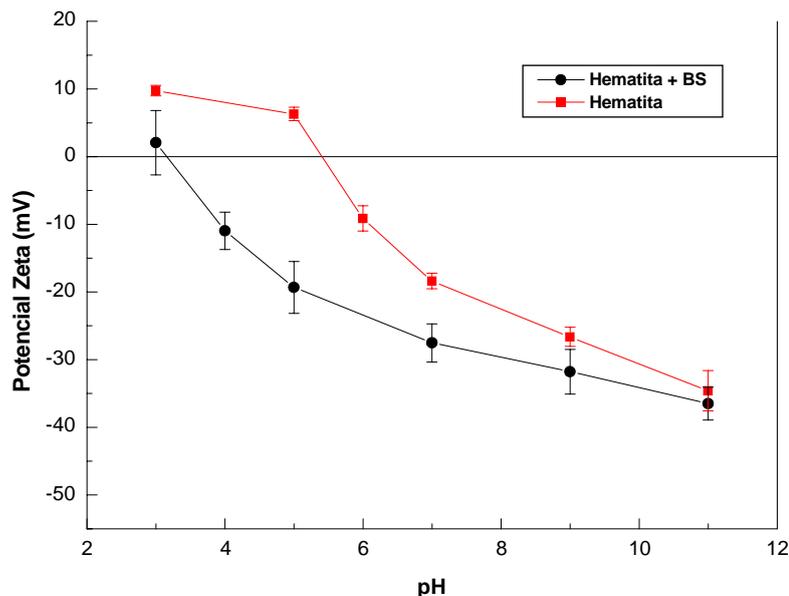


Figura 28 – Análise do potencial zeta da hematita antes e após o contato com o biossurfactante. Concentração do eletrólito indiferente = 10^{-2} M.

Ainda não foram encontrados estudos de potencial zeta de hematita com biossurfactante de levedura. Um estudo realizado por Pereira (2019) com o biossurfactante extraído da bactéria *Rhodococcus opacus*, observou-se a mudança do ponto isoelétrico da hematita de 6,2 para 3,9. Oliveira (2018) constatou a mudança do ponto isoelétrico do mineral de 5,2 para 4,4 utilizando o biossurfactante da bactéria *Rhodococcus erythropolis*.

O potencial zeta do quartzo antes e após a interação com o biossurfactante é ilustrado na Figura 29. Nota-se também um decréscimo dos valores do potencial zeta e do ponto isoelétrico do mineral após a interação. Em pH ácidos, o quartzo não teve o valor do seu potencial zeta alterado, sendo em torno de 2 mV, como em pH básicos este valor permaneceu em torno de -40 mV. Em relação ao ponto isoelétrico, houve uma pequena variação do valor sendo alterado de 3,20 para 2,15 após o contato com o biossurfactante. Na literatura, valores de potencial zeta mais estáveis são na faixa de 1,8 e 3,0. (Merma et al., 2013)

Em comparação ao perfil do potencial zeta da hematita, a curva de potencial do quartzo teve uma menor alteração, o que pode indicar um fenômeno de quimissorção ou a secreção de compostos proteicos (Merma et al., 2013; Patra & Natarajan, 2004).

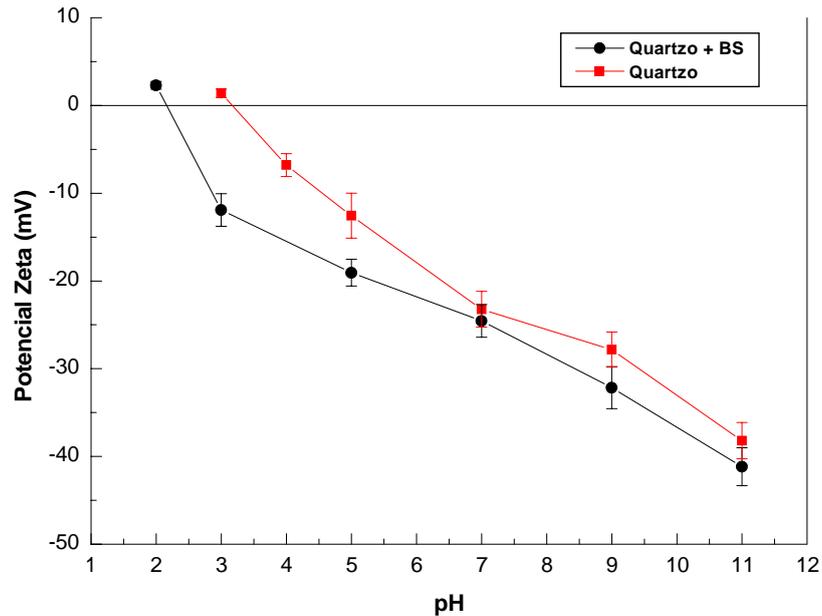


Figura 29 - Análise do potencial zeta do quartzo antes e após o contato com o biossurfactante. Concentração do eletrólito indiferente = 10^{-2} M.

Assim como a hematita, na literatura não se tem estudos de avaliação do potencial zeta do quartzo utilizando biossurfactantes providos de leveduras. Porém estudos feitos de potencial zeta do quartzo, indicam que seu ponto isoelétrico puro é na faixa de pH de 2 a 3. (Vijayalakshmi S. P. & Raichur, 2002) Hirajima et al. (2012) realizaram o estudo do potencial zeta do quartzo com o contato de variados microrganismos, por exemplo, a bactéria *Pseudomonas maltophilia*, obteve uma mudança de ponto isoelétrico de 2,6 para o mineral de quartzo e a bactéria *Escherichia coli* observou-se uma mudança do ponto isoelétrico para 4,3. Oliveira (2018), utilizando o biossurfactante extraído da bactéria *Rhodococcus erythropolis*, observou uma mudança do ponto isoelétrico do quartzo de 4,4 para 1,9.

6.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes e após interação

As análises de MEV foram realizadas antes e após interação com o biossurfactante para se examinar a aglomeração de partículas, e assim, confirmar a floculação. Nas Figuras 30 e 31 tem-se a microscopia eletrônica de varredura da hematita e do quartzo, respectivamente. Ambas as imagens, possuem as amostras antes (A) e após (B) a interação com o biossurfactante.

Como demonstrado na Figura 30.A, as partículas de hematita estavam em formato de pó e não estavam aglomeradas. Após a interação, como pode ser visto na Figura 30.B, as partículas de hematita formaram flocos e provaram que existiu sim a floculação. Esta diferença nas imagens de MEV indicam que o biossurfactante adsorveu fortemente na superfície da hematita, causando a floculação.

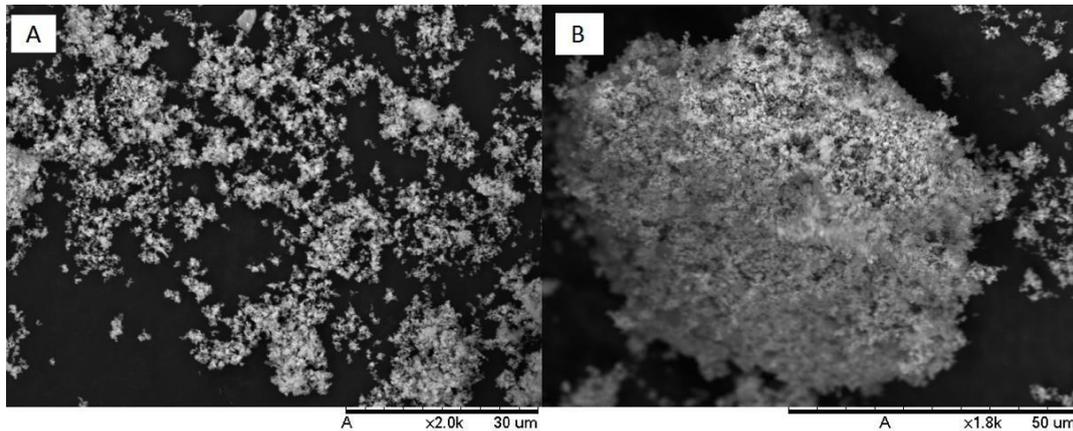


Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura da hematita antes (A) e após (B) interação com o biossurfactante.

De acordo com a Figura 31, o quartzo estava sob forma granular e as partículas eram de maior tamanho que o da hematita. As Figuras 31.A e 31.B, mostram que o formato e tamanho dos grãos continuou o mesmo, indicando que o biossurfactante não se adsorveu na superfície do quartzo. Por este maior tamanho de partícula do quartzo, os resultados de velocidade terminal e recuperação foram elevados no início do processo, indicando que não ocorreu adsorção do biossurfactante na superfície do quartzo.

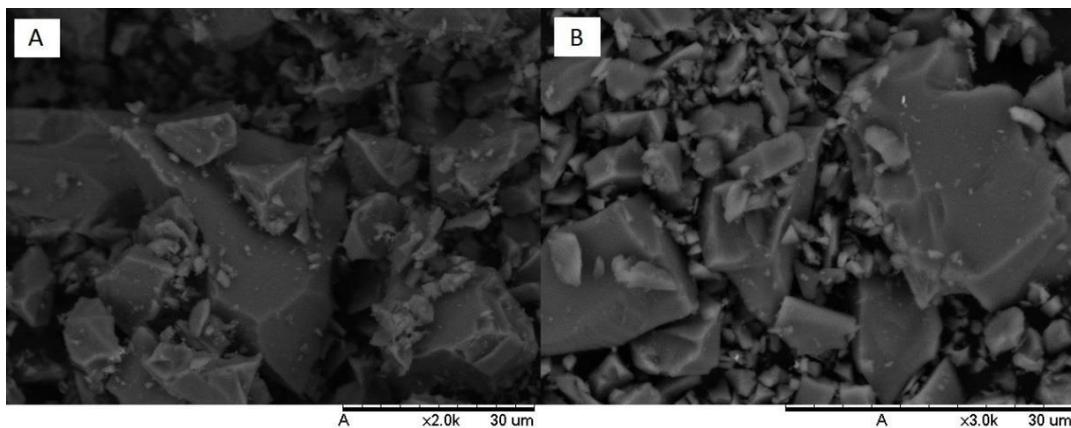


Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura do quartzo antes (A) e após (B) interação com o biossurfactante.

6.4. Biofloculação com o Biossurfactante em Sistema Individual

6.4.1. Efeito do pH

As Figuras 32 e 33 apresentam as recuperações dos minerais de hematita e quartzo antes e após a interação com o biossurfactante a uma concentração de sólidos de 0,10 % e 50 mg/L de concentração de biossurfactante. Para os ensaios em branco, nota-se uma maior recuperação de hematita no pH 7 (~75%) e para o quartzo em pH 11 (~80%). Após o contato com o biossurfactante, a hematita teve maior recuperação no pH 3, aproximadamente 90%, enquanto o quartzo continuou com a máxima recuperação em pH 11, em torno de 85%.

Nos processos de floculação, a formação de aglomerados depende do equilíbrio de forças atraentes e repulsivas entre as partículas. Antes do contato com o biossurfactante, as partículas minerais possuem uma carga superficial que, devido a forças eletrostáticas, são mantidas em suspensão. De acordo com a literatura, o PIE da hematita é em torno de 7 e o do quartzo em torno de 3, portanto, espera-se uma maior floculação destes minerais para os valores de pH mencionados. Analisando-se as recuperações em pH 3, o mineral de quartzo possuiu uma maior recuperação (~63%) quando comparado ai mineral de hematita (~54%), isto pode ser explicado pela proximidade do PIE do quartzo ao pH 3 o que implica em uma menor carga superficial quando comparado a hematita. (Puelles, 2016; Oliveira, 2018).

Após a interação com o biossurfactante, nota-se uma alteração nos perfis de recuperação e velocidade terminal de ambos os minerais, evidenciando a adsorção do biossurfactante. Analisando-se o mineral de hematita, nota-se que em condições ácidas (pH 3) houve um maior incremento na floculação das partículas, alcançando uma concentração maior que 90%. Já em pH 7, o efeito do biossurfactante é imperceptível, podendo estar relacionado a uma fraca adsorção do biossurfactante.

Comparando-se as recuperações obtidas de ambos os minerais, observa-se que em pH 3 a adsorção do biossurfactante foi maior na superfície do mineral quando comparada com pH 7 onde foi obtida baixa adsorção.

Schneider & Smith (1994) estudaram o efeito da influência do pH na floculação de hematita utilizando os produtos extraídos da ruptura celular da levedura *Cândida parapsilosis*. As recuperações obtiveram valores positivos na faixa de pH de 2,8 a 11,5, com valor de pH ótimo em pH 6.

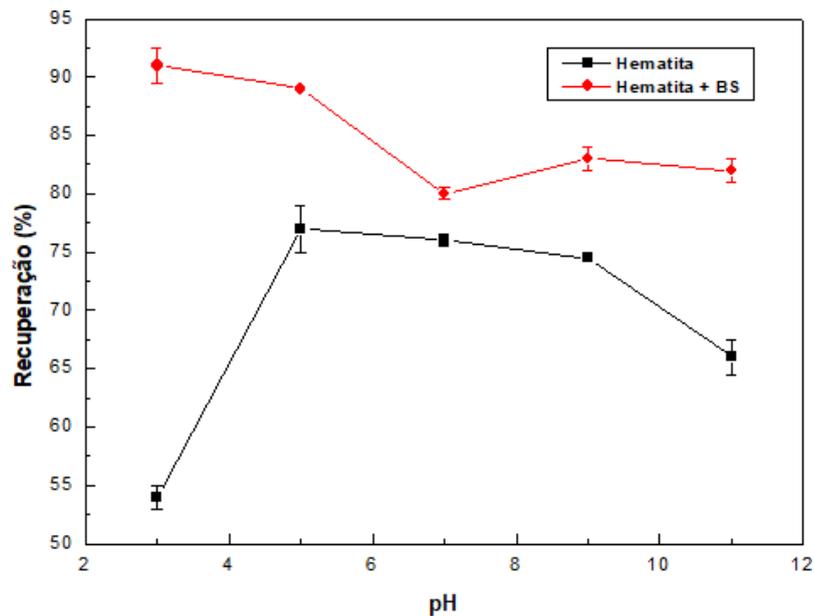


Figura 32 – Perfil de recuperação do mineral de hematita em função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.

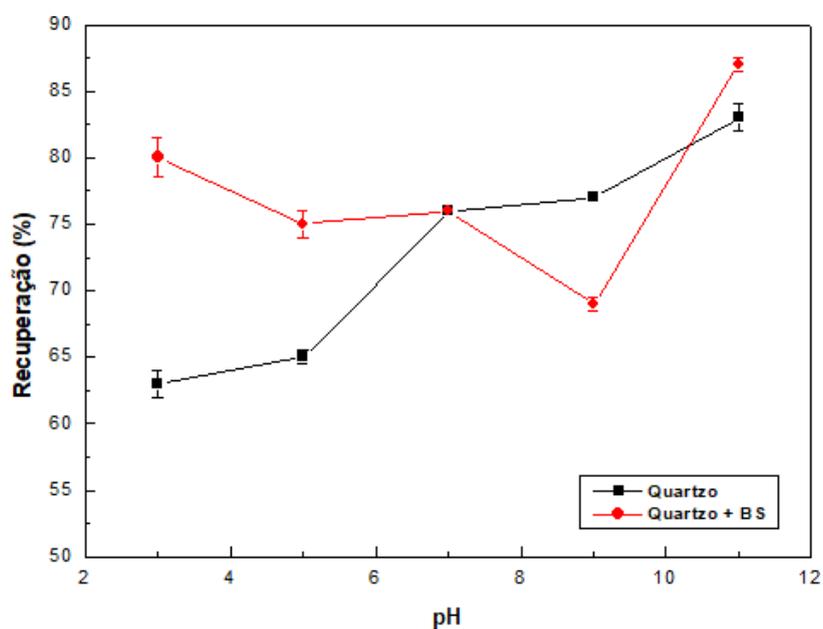


Figura 33 – Perfil de recuperação do mineral de quartzo em função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento: 120 minutos.

Analisando-se as recuperações de ambos os minerais após o contato com o biossurfactante, não fica claro se o biossurfactante seria seletivo para hematita numa mistura com o quartzo. Isto é devido ao fato de ambos possuem altos valores de recuperação. As Figuras 34 e 35 representam as velocidades terminais obtidas dos minerais de hematita e quartzo antes e após a interação.

Observa-se que em pH 3, a velocidade terminal da hematita obteve um aumento considerável (de 0 cm/min para 0,22 cm/min), enquanto que a velocidade do quartzo foi quase igual que no ensaio sem biossurfactante (ensaio em branco). Além disso, o valor da velocidade terminal da hematita foi obtido no tempo de 20 minutos, já a velocidade terminal do quartzo foi obtida em 40 minutos. Desta forma, pode-se sugerir que houve sim uma maior adsorção do biossurfactante na espécie da hematita, mostrando assim uma janela de seletividade para hematita em pH 3. E uma maior separação seletiva ocorreria nos momentos iniciais da floculação (< 20 minutos).

Zhang et. al (2018) estudaram a influência de um flocculante copolimérico, criado a partir do amido, na floculação da hematita em uma mistura contendo quartzo. E avaliou-se que em faixas de pH mais afastadas do pH neutro, o tamanho dos flocos de hematita gerado era maior, chegando a 35 μm , aproximadamente.

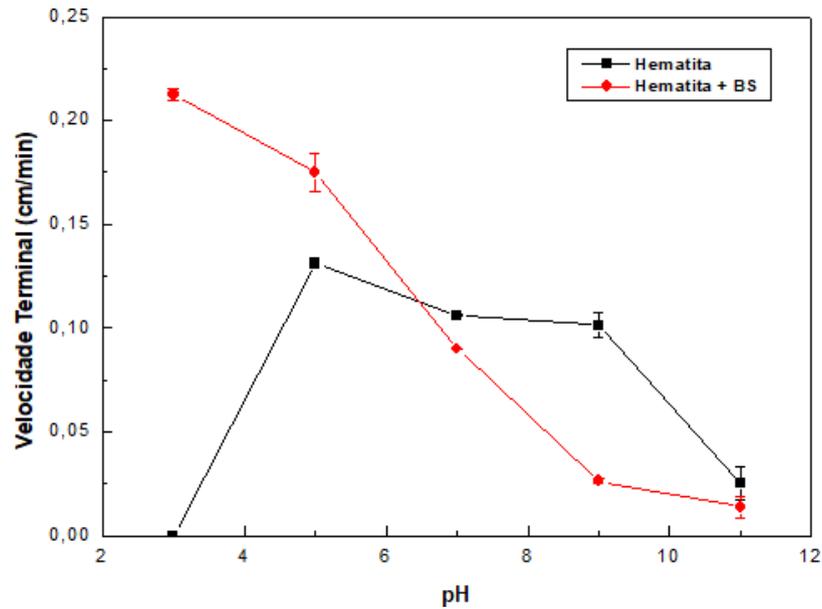


Figura 34 – Perfil de velocidade terminal do mineral de hematita em função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.

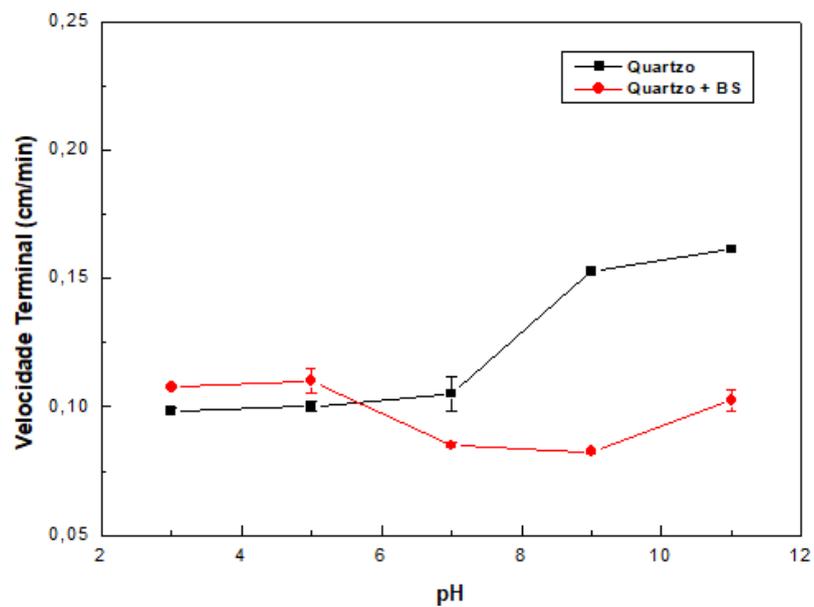


Figura 35 – Perfil de velocidade terminal do mineral de quartzo em função do pH. Concentração de sólidos de 0,1%; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.

6.4.2. Efeito da Concentração de Sólidos

Os perfis de recuperação dos minerais de hematita e quartzo em função da concentração de sólidos, na faixa de pH 3 e concentração de biossurfactante de 50 mg/L podem ser vistos nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

Na análise da recuperação da hematita, observa-se recuperação mínima nos ensaios em branco, sendo a máxima recuperação em 0,10% (g de mineral/mL de água) e 0,50%, aproximadamente 55%. Após a interação com o biossurfactante, nota-se que em concentração de sólidos de 0,25% e 0,50%, a recuperação do mineral chega a 95%. Neste caso, a recuperação do quartzo é menor para ambos os valores, em torno de 80%, indicando certa seletividade à hematita.

Diversos estudos indicam que a concentração de sólidos tem um papel crucial na operação de floculação. Milligan & Hill (1998) afirmaram que, em instantes iniciais, um aumento da concentração de sedimentos indica um incremento do número de colisões, em situação de baixa turbulência. Porém, a partir de determinada concentração de sólidos, a quebra de flocos é decorrida e assim, o tamanho de partícula gerado é menor, prejudicando a recuperação mineral.

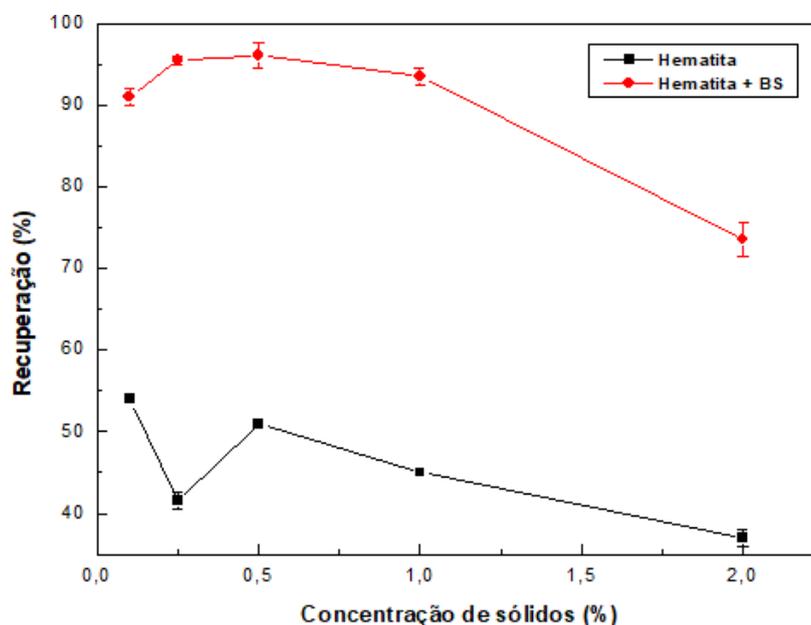


Figura 36 – Perfil de recuperação do mineral de hematita em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.

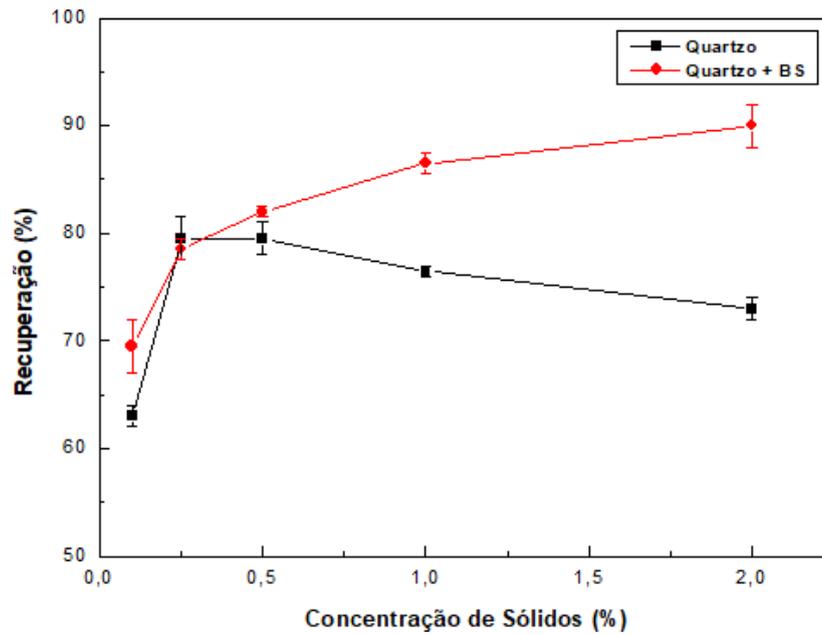


Figura 37 – Perfil de recuperação do mineral de quartzo em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.

As Figuras 38 e 39 demonstram os perfis de velocidade terminal obtidos antes e após o contato do biossurfactante com as superfícies minerais variando-se a concentração de sólidos e mantendo-se o pH em 3 e concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Para a hematita, antes do contato, devido ao tamanho das partículas ($\sim 5 \mu\text{m}$) e com potencial zeta de 9.752 mV, as partículas ficaram estáveis na suspensão, não sedimentando. Após a interação, nota-se um incremento na velocidade terminal em 0,25% (de $0.01 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para $0.25 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$), e com o aumento da concentração, a velocidade apresenta um decaimento. Este decaimento pode ser devido à quebra de flocos formados devido ao excesso de partículas em suspensão. Observa-se que na floculação do quartzo, foi obtido um perfil semelhante ao da hematita após o contato.

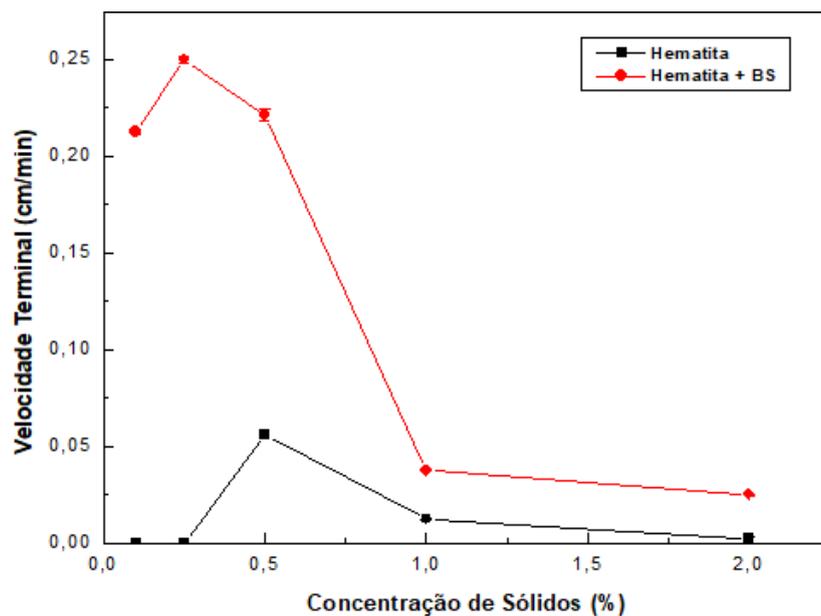


Figura 38 – Perfil de velocidade terminal da hematita em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.

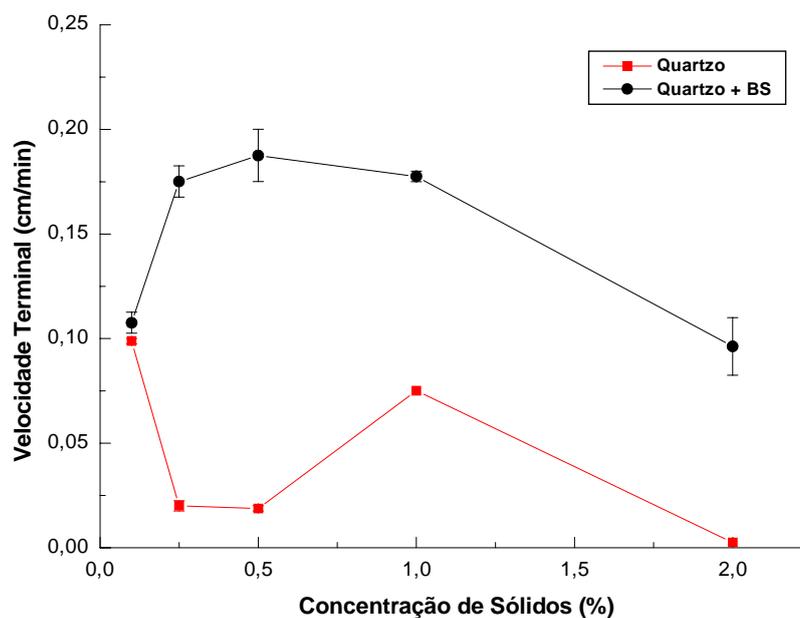


Figura 39 – Perfil de velocidade terminal do quartzo em função da concentração de sólidos em pH 3; concentração de biossurfactante de 50 mg/L. Tempo de condicionamento 120 minutos.

6.4.3. Efeito da Concentração do Biossurfactante

As Figuras 40 e 41 ilustram os perfis de recuperação da hematita e do quartzo em função da concentração do biossurfactante, respectivamente. Os ensaios foram conduzidos em pH 3 e 0,25% de concentração de sólidos.

De acordo com os resultados obtidos, a recuperação da hematita foi quase de 100% a uma concentração de biossurfactante de 75 mg/L, tendo-se também, a 100 mg/L, uma recuperação de 95%, aproximadamente. À medida que se aumenta a concentração do biossurfactante, ocorre um decréscimo da recuperação do mineral. Este decaimento pode ser causado devido à formação de micelas, valores acima da concentração micelar crítica do biossurfactante acarretam na saturação do meio, tendo a formação das mesmas pelas moléculas residuais.

Kumar & Mandre (2017) estudaram a floculação da hematita utilizando um floculante composto de poliacrilamida e outro composto por goma de guar. Em ambos os casos, a concentração do floculante foi estudada e observou-se um perfil em que a partir de determinada concentração, a recuperação do mineral começava a decair, possuindo menores teores de ferro. De acordo com os autores, após certa quantidade de floculante, a superfície do mineral começa a ser coberta por um excesso do mesmo e assim, o mineral de interesse e o mineral de ganga são ligados através desse excesso polimérico.

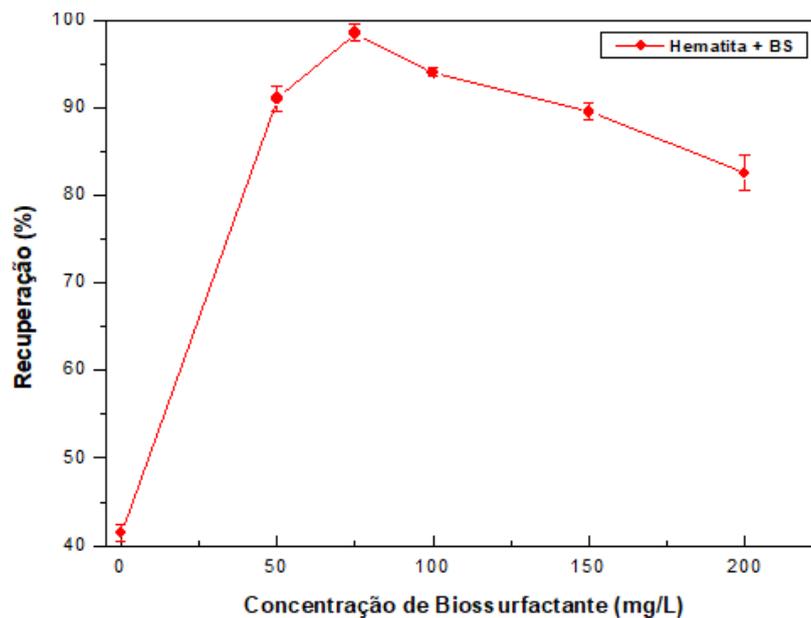


Figura 40 – Perfil da recuperação do mineral de hematita em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.

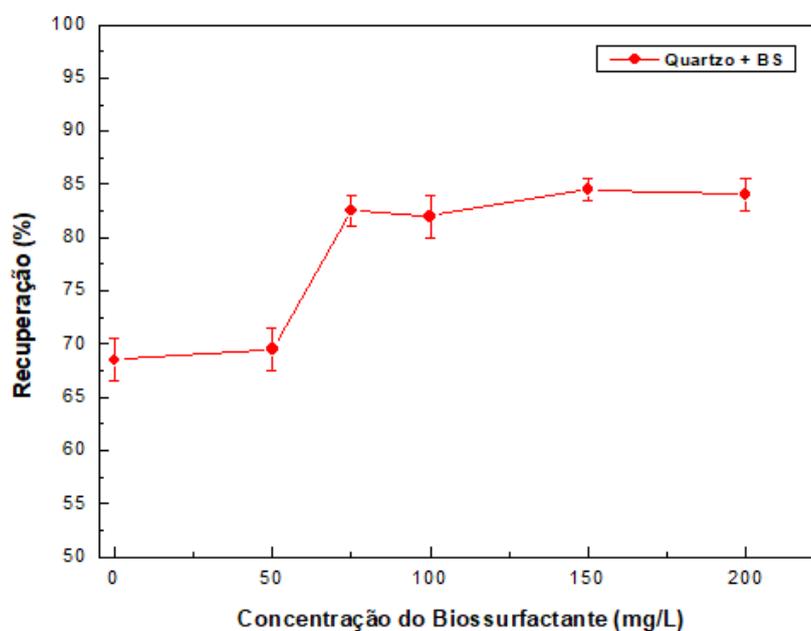


Figura 41 – Perfil de recuperação do mineral de quartzo em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.

As velocidades terminais de ambos os minerais são apresentadas nas Figuras 42 e 43. Um maior valor da velocidade terminal obtida em um menor tempo de residência, o que pode indicar uma seletividade maior ao mineral de

interesse. Para a hematita, em 75 mg/L, obteve-se a velocidade de 0,25 cm/min em um tempo de 15 minutos, enquanto para o quartzo, na mesma concentração, obteve-se a velocidade de 0,22 cm/min em um tempo de 30 minutos.

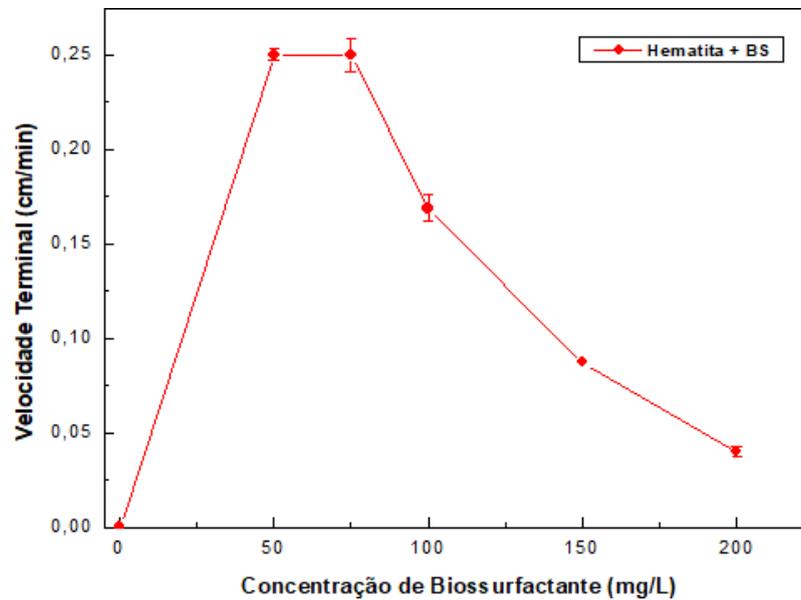


Figura 42 – Perfil de velocidade terminal da hematita em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.

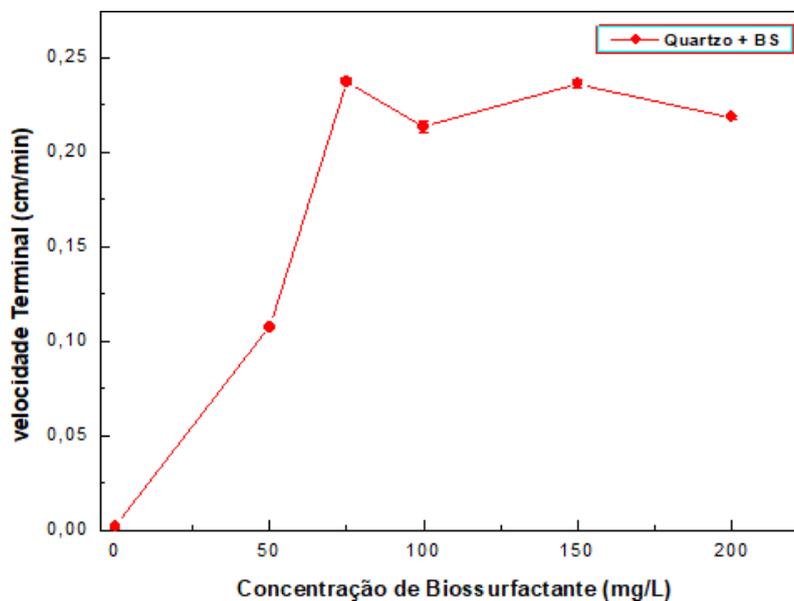


Figura 43 – Perfil de velocidade terminal do quartzo em função da concentração de biossurfactante em pH 3; concentração de sólidos de 0,25%. Tempo de condicionamento 120 minutos.

6.5. Biofloculação com o Biossurfactante utilizando a lama

Pelos ensaios de floculação individuais, concluiu-se que as melhores condições para o sistema contendo o rejeito de lama de ferro foram: pH entre 3 e 5; concentração de sólidos entre 0,25% (1,25 g) e 0,50% (2,50 g) e concentração de biossurfactante entre 75 e 100 mg/L. A Tabela 8, na seção 5.5, apresenta as combinações feitas para se aplicar nos ensaios que envolvam a lama de rejeito de minério de ferro.

A Figura 44 apresenta os perfis de recuperação e teor de ferro das amostras nas melhores condições para o rejeito de lama do minério de ferro, contendo quartzo como mineral de ganga principal.

Pela análise do perfil de recuperação da lama, os melhores resultados apresentados foram nas condições 3 e 4, com uma recuperação de 95,6% e 94%, respectivamente. Tais condições foram realizadas em pH 3 e concentração de sólidos de 0,50% (2,50 g). Em relação ao teor de ferro em cada uma das amostras, as amostras realizadas em pH 3 obtiveram teores maiores que as realizadas em pH 5, isto pode ser explicado pela proximidade do pH 3 com o ponto isoelétrico da hematita após o contato com o biossurfactante, tornando as partículas mais estáveis e assim facilitando a ocorrência da floculação. Como a lama contém apenas hematita e quartzo em sua composição, a quantidade de quartzo adquirida pode ser obtida pela diferença do total pela quantidade de hematita adquirida. A Tabela 9 apresenta os dados obtidos de recuperação da hematita, teor de ferro de cada uma das amostras e recuperação de quartzo em cada um dos ensaios realizados. Sabe-se que o ferro compõe 70% em peso a hematita, então por proporção, pode-se determinar a quantidade de hematita recuperada e por diferença a quantidade de quartzo final.

Tabela 9 – Recuperações de hematita e quartzo e teores de ferro para cada ensaio com a lama itabirítica.

Ensaio	Rec. Total (%)	Teor de Fe (%)	Rec. Hem (%)	Rec. Qua (%)
1	92	54,6	78	14
2	92	53,9	76	16
3	95,6	54,5	77,86	17,74
4	94	55,1	78,71	15,29

5	76	38,9	55,57	20,43
6	68	37,2	53,14	14,86
7	67,6	32,1	45,86	21,74
8	62	32,7	46,71	15,29

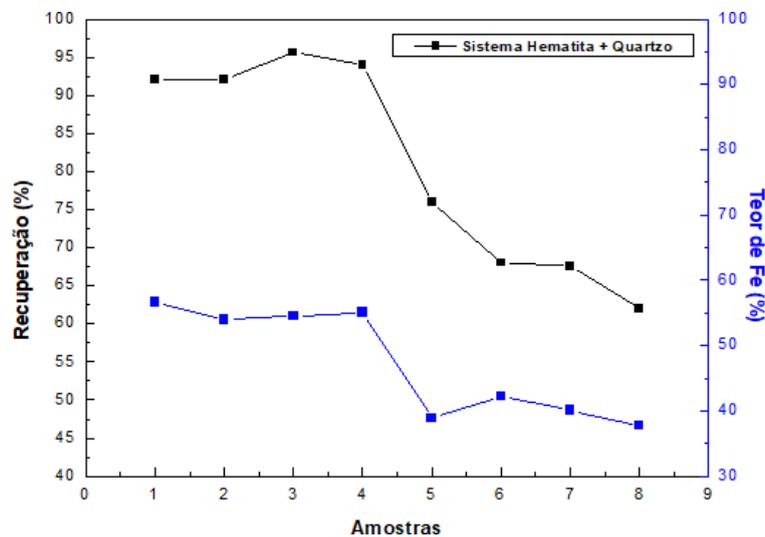


Figura 44 – Perfil de recuperação e teor de ferro das amostras utilizando a lama de rejeito de minério de ferro nas condições pré-determinadas. Tempo de condicionamento 40 minutos.

6.6. Avaliação da Energia de Interação

Para a avaliação da energia de interação entre as partículas de hematita e de quartzo antes e após a interação com o biossurfactante, a teoria DLVO e DLVO Estendida foram aplicadas. Estas análises foram realizadas utilizando os dados operacionais dos ensaios de floculação (pH: 3, concentração de sólidos 0,25% e concentração de biossurfactante: 75 mg/L).

Para a avaliação destas energias, foi necessário se calcular as constantes de Hamaker de cada mineral e a energia livre de adesão ácido base para cada uma das situações, através das componentes dispersiva, ácida e básica de cada mineral. Estes parâmetros foram calculados com o software Quantum-S através das medidas de ângulo de contato em três diferentes solventes.

Além disso, foi necessário ter em mãos os valores de potencial zeta de cada uma das amostras, para calcular a interação eletrostática baseada na superposição das duplas camadas elétricas. A Tabela 10 apresenta os parâmetros calculados e

determinados experimentalmente necessários para a aplicação das teorias DLVO e X-DLVO.

Tabela 10 – Variáveis utilizadas nas análises das teorias DLVO e DLVO Estendida.

		Hem_Antes	Hem_Depois	Qtz_Antes	Qtz_Depois
ζ	Potencial zeta do mineral (V)	$9.72 \cdot 10^{-3}$	$2.2072 \cdot 10^{-3}$	$-1.38 \cdot 10^{-3}$	$-2.28 \cdot 10^{-3}$
y_{lw}^M	Componente dispersiva do mineral (J)	$43.855 \cdot 10^{-3}$	$44.069 \cdot 10^{-3}$	$43.435 \cdot 10^{-3}$	$43.728 \cdot 10^{-3}$
y^+	Componente ácida do mineral (J)	$0.6724 \cdot 10^{-3}$	$0.0019 \cdot 10^{-3}$	$0.6279 \cdot 10^{-3}$	$0.5786 \cdot 10^{-3}$
y^-	Componente básica do mineral (J)	$46.164 \cdot 10^{-3}$	$19.2421 \cdot 10^{-3}$	$51.005 \cdot 10^{-3}$	$42.154 \cdot 10^{-3}$
θ	Ângulo de contato do mineral (°)	31	60	19	38
A_{MW}	Constante de Hamaker do mineral com a água (J)	$7.091 \cdot 10^{-21}$	$7.209 \cdot 10^{-21}$	$6.817 \cdot 10^{-21}$	$7.021 \cdot 10^{-21}$

Hem – hematita; Qtz - quartzo

De acordo com a literatura, a constante de Hamaker entre duas partículas idênticas de hematita em água é em torno de $25 \cdot 10^{-20}$ J, enquanto a constante entre duas partículas de quartzo é aproximadamente $8.83 \cdot 10^{-20}$ J (Lins e Adamian, 2000). Tal diferença entre o valor teórico do valor experimental pode ser devido a erros experimentais: devido a não exatidão dos equipamentos e as condições não serem exatamente idênticas aos da literatura.

As Figuras 45 e 46 apresentam a energia de interação total, assim como as parcelas correspondentes à interação eletrostática, interação van der Waals e interação ácido-base de Lewis entre partículas de hematita antes e após contato com o biossurfactante em pH 3.

Para a hematita pura (Figura 45), analisando-se apenas a teoria clássica do DLVO, as forças de Lifshitz-van der Waals possuem predominância sobre as forças eletrostáticas, quando a separação entre as partículas é menor que 2 nm, podendo acontecer uma interação atrativa entre as partículas de modo a flocular,

mesmo sem a interação com o biossurfactante. Porém, a teoria clássica do DLVO não estima a energia de interação causada pela molhabilidade da superfície.

Entretanto, considerando as interações ácido-base de Lewis, teoria X-DLVO, uma repulsão hidrofílica é exibida entre as partículas de hematita, que é o que as mantém distanciadas umas das outras e assim não ocorrendo a floculação. Uma repulsão hidrofílica ocorre quando tal repulsão é mais forte que a atração hidrofóbica e há uma sobreposição quanto às interações atrativas, não sendo possível a quebra da barreira energética. Esta predominância das interações ácido-base de Lewis pode ser relacionada ao baixo ângulo de contato da hematita na água (em torno de 20°), o que indica que a hematita é hidrofílica. Os valores de recuperação e velocidade terminal obtidos foram devidos ao peso das partículas que, por força gravitacional, foram direcionadas para o fundo da proveta. As interações eletrostáticas possuíram uma baixa influência devido ao valor do potencial zeta, que era próximo ao ponto isoelétrico, indicando que as partículas encontram-se pouco carregadas (Yao et al., 2016; Zhang et al., 2019; Van Oss, 1997)

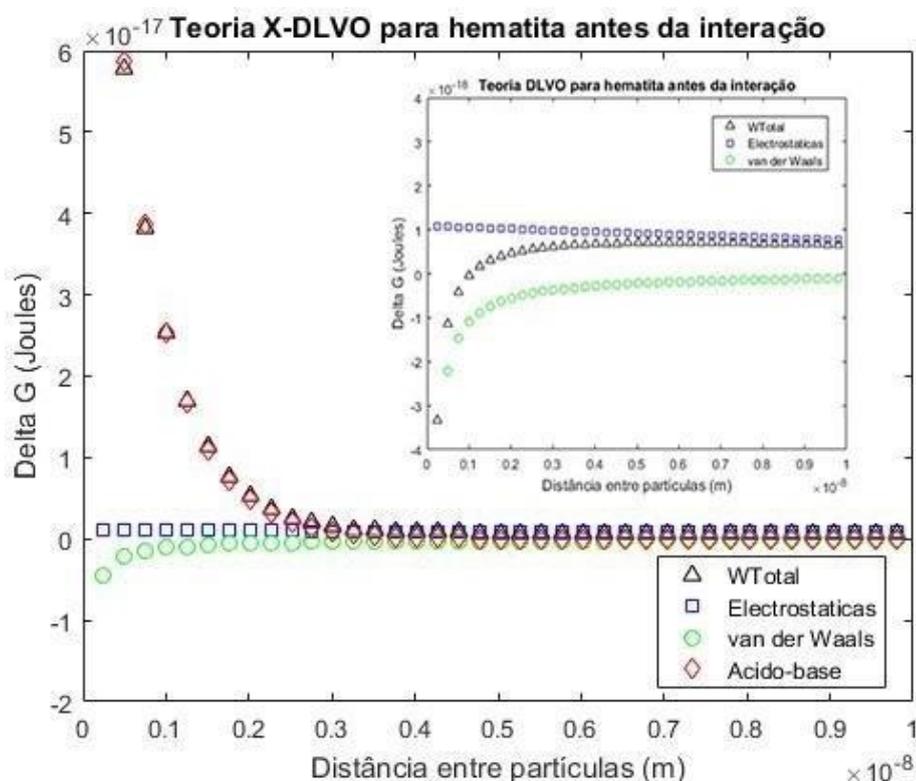


Figura 45 – Energia de interação de hematita antes da interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.

O balanço de energias de interação entre as partículas de hematita após a interação com o biossurfactante é ilustrado na Figura 46. Pela análise da teoria DLVO clássica, as forças atrativas possuem predominância sobre as eletrostáticas, devido ao baixo valor de potencial zeta da hematita nessa condição (2,072 mV), assim, indicando que as partículas foram aglomeradas e a floculação existiu.

Pela análise da teoria DLVO Estendida, diferente da hematita pura, as interações ácido-base de Lewis possuem sinal negativo, o que torna uma interação hidrofóbica. Esta interação hidrofóbica ocorre entre duas partículas apolares ou fracamente polares, em uma solução aquosa. As ligações de hidrogênio são a força motriz de coesão entre as moléculas de água. Este caráter hidrofóbico nas partículas de hematita pode ser explicado pelo aumento do ângulo de contato do mineral em água (aproximadamente 65 °), que se tornou hidrofóbico após interação. A energia total de interação torna-se atrativa e, junto com a energia mecânica de agitação fornecida antes da floculação, as partículas possuem energia cinética suficiente para sobrepor a barreira energética. Tal sobreposição pode indicar a adesão do biossurfactante na superfície da hematita, na situação avaliada. Por estas razões, a aglomeração das partículas de hematita foi possível e a floculação ocorreu. As interações eletrostáticas possuíram uma baixa influência devido ao valor do potencial zeta, que era próximo ao ponto isoelétrico, indicando que as partículas encontram-se pouco carregadas. A teoria DLVO Estendida pode ser utilizada para avaliar a aglomeração de partículas de hematita em um processo de floculação. A aglomeração de hematita pode ser comprovada nas análises de MEV realizadas no qual, após interação, há a presença de grandes flocos. A teoria DLVO apenas considera a existência de forças de atração e repulsão, indicando que a floculação ocorreu por influência apenas das forças de van der Waals. Já com o estudo da teoria DLVO Estendida, na qual considera a influência de forças hidrofóbicas, nota-se que a floculação ocorreu majoritariamente devido a essas forças de atrações hidrofóbicas.

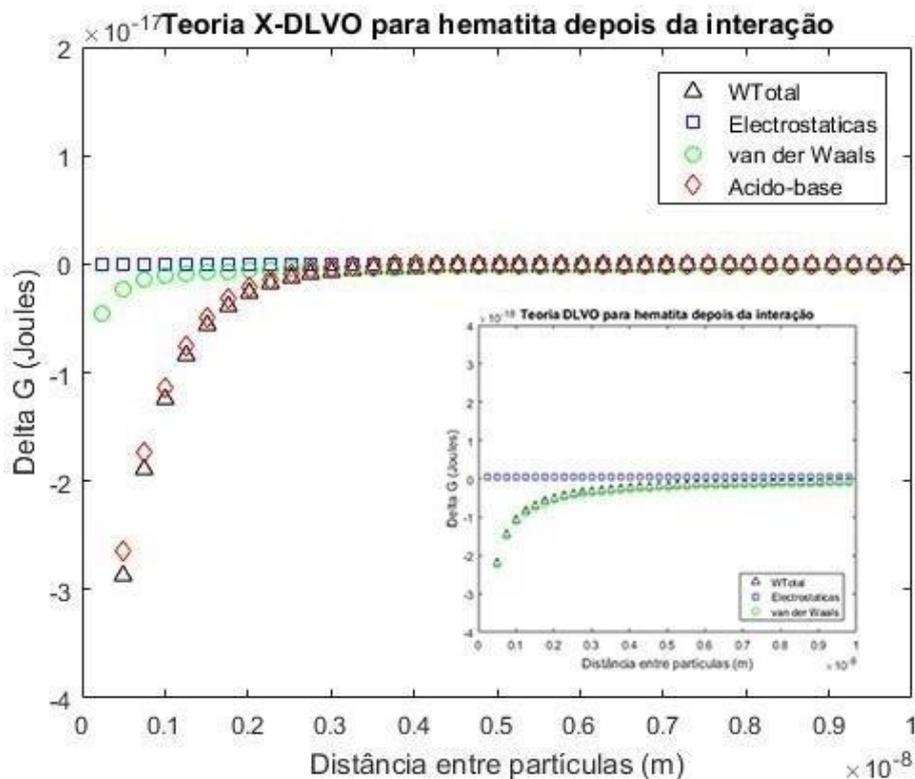


Figura 46 – energia de interação de hematita após da interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.

As Figuras 47 e 48 mostram os perfis de energia de interação total do quartzo antes e após interagir com o biossurfactante, respectivamente. Pela análise da teoria clássica do DLVO, assim como da hematita pura, as forças atrativas possuem predominância, indicando que a floculação de partículas ocorre, mas considerando a teoria DLVO Estendida, nota-se que o potencial das interações ácido-base é maior, impedindo a aglomeração das partículas, e assim, as partículas também se sedimentam no fundo da proveta. Mesmo após a interação, com um aumento do valor do ângulo de contato do quartzo (de 19° para 38°), o material ainda é classificado como hidrofílico e assim a repulsão hidrofílica ainda ocorre. A soma de energias fornecidas para a sobreposição da barreira energética não é suficiente. Essa fraca adesão do biossurfactante na superfície do quartzo pode explicar as recuperações de quartzo terem sido menores que da hematita no processo de floculação.

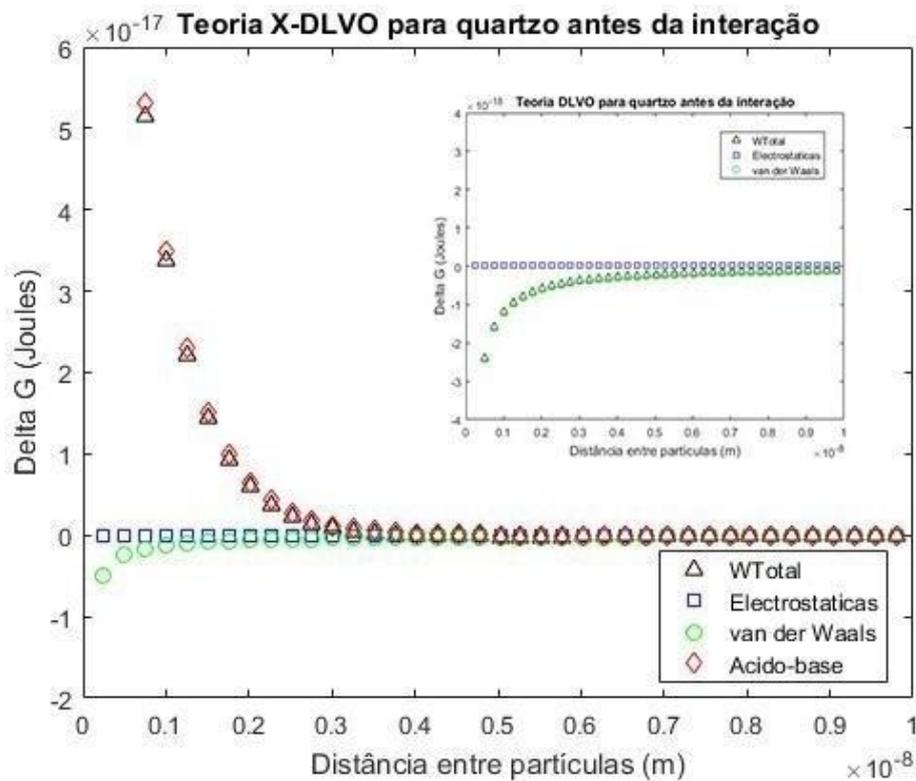


Figura 47 – Energia de interação do quartzo antes da interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.

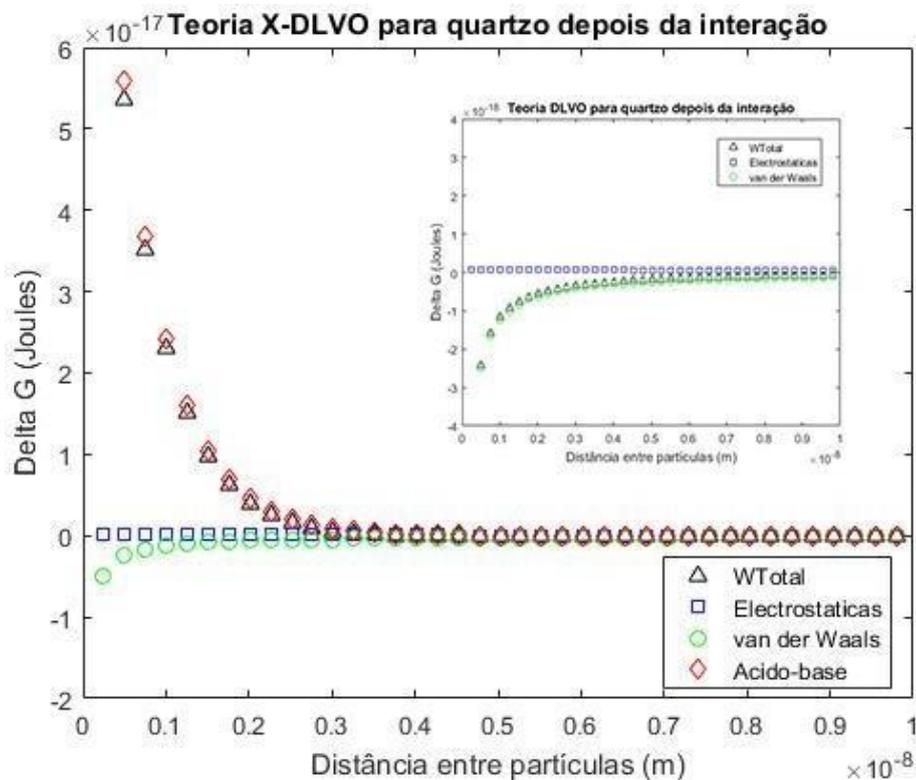


Figura 48 - Energia de interação do quartzo após a interação com o biossurfactante, usando as teorias DLVO e X-DLVO.

Pela análise dos gráficos de ambos os minerais, nota-se o aumento do caráter hidrofóbico e assim, aumentando as chances de formação de flocos. As forças de interação ácido-base de Lewis entre as partículas de hematita são maiores que nas partículas de quartzo devido ao ângulo de contato. Enquanto o ângulo de contato da hematita após interação foi de 65 ° (material hidrofóbico), o ângulo de contato do quartzo após interação foi em torno de 38 ° (material hidrofílico). O caráter hidrofóbico da hematita é maior que o do quartzo, indicando uma maior atração entre partículas e uma formação de flocos de hematita maiores. Os ensaios de floculação são confirmados pela estimativa da energia de interação total entre partículas após o contato com o biossurfactante, devido ao maior caráter hidrofóbico as partículas tendem a se agregar e formar flocos.

De acordo com o estudo das interações totais entre as partículas de hematita, pelas teorias DLVO e X-DLVO, é possível a floculação das partículas com o uso do biossurfactante extraído da levedura *Cândida stellata*. O floculante pode ser indicado como um floculante seletivo de hematita em uma mistura que contenha quartzo.

Pelas análises de potencial zeta, tensão superficial, infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e o estudo da interação da energia total de interação pelas teorias DLVO clássica e DLVO pode-se explicar os resultados melhores nos ensaios de floculação.

7. Conclusões

O trabalho apresentou os resultados sobre a pesquisa relacionada ao estudo da floculação seletiva de hematita contida no rejeito de minério de ferro, utilizando um biossurfactante extraído da levedura *Cândida stellata*, obtendo-se uma recuperação de 99% de hematita individualmente e de 80% na lama contendo quartzo.

A lama utilizada na pesquisa possuía 80% tamanho de partícula abaixo de 10 μm e continha cerca de 40% de hematita em sua composição e 60% de quartzo, confirmado pela análise química. O mineral ganga principal foi o quartzo, confirmado pela análise de DRX.

As medições de tensão superficial mostraram que o biossurfactante reduz a tensão superficial da água de 71 mN/m para 30 mN/m, em uma concentração de 150 mg/L de biossurfactante, em pH 3.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier indicaram uma provável adsorção do biossurfactante na superfície da hematita, devido a adição de grupos funcionais em seu espectro, tendo um espectro bem similar ao do biossurfactante extraído da bactéria, com a adição do pico em torno de 1750 cm^{-1} que indica o alongamento da ligação C=O causada, provavelmente, pela presença de ácido graxo ou glicerol. Em compensação, o biossurfactante não obteve uma boa adsorção na superfície do quartzo já que não houve a presença de grupos adicionais no espectro após interação.

As análises de potencial zeta mostraram uma mudança do ponto isoelétrico da hematita e do quartzo após interagir com o biossurfactante. A hematita pura tinha o ponto isoelétrico em torno de 5,35, mudando para 3,25 após a interação, tal fato sugere que houve uma forte adsorção do biossurfactante com a superfície da hematita. O mineral de quartzo possuía ponto isoelétrico de 3,20 antes da interação e após, passou a ter seu ponto isoelétrico em 2,15.

Os ensaios de proveta no sistema individual apresentaram como melhores resultados para a recuperação do mineral de hematita as seguintes condições: pH

3, concentração de sólidos de 0,25% e uma concentração de biossurfactante de 75 mg/L (~99%).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura ilustram que após o contato com o biossurfactante, as partículas de hematita se aglomeraram formando os flocos, enquanto as de quartzo praticamente continuou da mesma forma.

Os ensaios realizados com a lama, contendo hematita e quartzo, observou-se que em pH 3 o biossurfactante possuiu uma maior seletividade à hematita quanto ao mineral de quartzo do que nas amostras feitas em pH 5. A concentração de sólidos ideal foi de 0,50% (2,50g) e a concentração de biossurfactante, tanto com 75 mg/L quanto com 100 mg/L obtiveram resultados bons na recuperação do rejeito como na recuperação apenas do teor de ferro, em torno de 55%.

Em relação à estimativa da energia total de interação, a teoria DLVO Estendida conseguiu representar de forma mais acurada os resultados experimentais estimando a flocculação de partículas de hematita após a interação hidrofóbica com o biossurfactante, nos outros casos foi estimada uma repulsão hidrofílica. Já a teoria DLVO previu uma interação atrativa para ambos os minerais, antes e após interação com o biossurfactante, indicava a flocculação das partículas antes mesmo da interação, quando devido as forças de ácido-base, as partículas se afastavam, devido a repulsão hidrofílica, e sedimentavam no fundo da proveta. A mudança no caráter hidrofóbico nas partículas de hematita, podem indicar uma adsorção forte do biossurfactante na superfície da hematita.

8. Sugestões para trabalhos futuros

A partir deste estudo, mais pesquisas podem ser realizadas com o intuito de se aprimorar o estudo da biofloculação de hematita utilizando um biossurfactante extraído de uma levedura.

Estudar nos ensaios de floculação outros parâmetros que possam a obter uma recuperação da hematita em melhores condições, como: tempo de condicionamento, volume de análise ou tempo de agitação mecânica fornecida antes do processo de floculação.

Nos estudos da avaliação da energia de interação, ver a influência que os parâmetros: pH, concentração de sólidos e concentração de biossurfactante possuíram na interação entre as partículas de hematita e quartzo antes e após interagirem com o biossurfactante.

Realizar uma avaliação econômica detalhada de todo o processo para saber se é economicamente e espacialmente viável.

Realizar uma análise granulométrica dos produtos obtidos após a floculação.

9. Referências Bibliográficas

Abdel-Khalek N. A. et al. Enhancement of Selective Bioflocculation of (Quartz- PyrolusiteHematite) System Using Paenibacillus polymyxa Bacteria. **Bio Technology**. V. 89. p. 36712-36717. 2015.

Adair J. H. et al. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier. Estados Unidos. 2001.

Aguiar, M.A.M. Clatratos na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 107 p., 2014.

Amarashinge, P. M.; Katti, K. S.; Katti, D. R. Nature of organic fluid–montmorillonite interactions: An FTIR spectroscopic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 337, p. 97-105. 2009.

ANM – Agência Nacional de Mineração. Informe Mineral . Brasília: ANM, 2018.

Aparna A.; Srinikethan G.; Hedge S. Effect of Addition of Biosurfactant Produced by Pseudomonas sps. on Biodegradation of Crude Oil. In **International Proceedings of Chemical, Biological & Environmental Engineering**. Proceedings of the 2nd International Proceedings of Chemical, Singapore, Singapore, 26–28, v.6, p.71–75. 2011.

Arab F.; Mulligan C. N. Rhamnolipids: Characteristics, Production, Applications, and Analysis. In **Biosurfactants Research Trends and Applications**, CRC Press, Boca Raton, p.49-94, 2014.

Aristimunho P. B.; Bertocini S. R. Application of iron ore mud in powder form in portland cement presence. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 5(2), p. 153-165. 2012.

Arthur H.; Watson K. Thermal adaptation in yeast: growth temperatures, membrane lipid, and cytochrome composition of psychrophilic, mesophilic, and thermophilic yeasts. **Journal of Bacteriology**, v. 128(1), p.56-68. 1976.

Attard, P. Recent advances in the electric double layer in colloid science. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, p. 366-371. 2001.

Azevedo Netto, J. M. Técnicas de abastecimento e tratamento de água.

Vol.2: CETESB, São Paulo. 1976.

Bai, H.; Cochet, N.; Pauss, A.; Lamy, E. DLVO, hydrophobic, capillary and hydrodynamic forces acting on bacteria at solid-air-water interfaces: Their relative impact on bacteria deposition mechanisms in unsaturated porous media. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 150, p. 41-49. 2017.

Balasubramanian, M. K.; Bi E.; Glotzer M. Comparative Analysis of Cytokinesis in Budding Yeast, Fission Yeast and Animal Cells. **Current Biology**, v.14, p.806-818. 2004.

Bayouhd S. et al. Assessing bacterial adhesion using DLVO and XDLVO theories and the jet impingement technique. **Colloids and Surfaces – B: Biointerfaces**. V. 73. p. 1-9. 2009.

Bezerra, C. G. Caracterização do rejeito de minério de ferro (IOT) e avaliação da sua influência no comportamento físico-químico e mecânico de pastas de cimento. Dissertação de Mestrado - Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 158 p., 2017.

Botero A. E. C. Bioflotação de magnesita, calcita e barita usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente. Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Rio de Janeiro, 130 p. 2007.

Bouyer D. et al. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-Test. **Process Safety and Environmental Protection**. V. 83. p. 22-30. 2005.

Brabty, J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment Second Edition. IWA Publishing. 3rd edition. Londres. 2016.

Bueno, B. Y. M. et al. Biosorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 1, p. 65-75, 2008.

Carrillo L, Audisio C, Bejarano N, Molina S, Ancasi G, Benítez M. Levaduras. *Man Microbiol los Aliment*, v.40(1). 2007.

Chang, W.; Liu, C.; Liu, H. Hydrophobic cell surface and bioflocculation behavior of *Rhodococcus erythropolis*. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 955-962. 2009.

Ciani M.; Ferraro L. Combined use of immobilized *Cândida stellata* cells and *Saccharomyces cerevisiae* to improve the quality of wines. **Journal of Applied Microbiology**, v.85, p.247-254. 1998.

Daverey A.; Pakshirajan K. Production, Characterization, and Properties of Sphorolipids from the Yeast *Cândida bombicola* using a Low-cost Fermentative Medium. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 158(3), p. 663-674. 2009.

Deo, N.; Natarajan, K.A. Studies on interaction of *Paenibacillus polymyxa* with iron ore minerals in relation to beneficiation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 55, n.1, p.41–52, 1998.

Destefani, T A. Estabilidade Coloidal de Nanopartículas de Oxihidróxido de Ferro(III) em soluções de micelas gigantes. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, Campinas, 101 p. 2017.

Donaldson E. C.; Alam W. Wettability. Elsevier. Estados Unidos. 2008.

Dwyer R., Bruckard W. J., Rea S., Holmes R. J. Bioflotation and bioflocculation review: microorganisms relevant for mineral beneficiation. **Miner Process Extr Metall**, v.121(2), p.65-71, 2012.

Eldin A. M.; Kamel Z.; Hossam N. Isolation and genetic identification of yeast producing biosurfactants, evaluated by different screening methods. **Microchemical Journal**, v. 146, p.309-314. 2019.

Fleurackers, S. Biosurfactants versus Chemically Synthesized Surface-Active Agents. In KORASIC, N.; SUKAN, F.V. Biosurfactants Production and Utilization - Processes, Technologies, and Economics, CRC Press, 2015.

Fonte, P.; Andrade, F.; Araújo, F.; Andrade, C.; das Neves, J.; Sarmiento, B. Methods in Enzymology, Chapter 15 - Chitosan-Coated Solid Lipid Nanoparticles for Insulin Delivery v. 508, p. 295-314, 2012.

Foust A. S. et al. Princípio das Operações Unitárias. 2ª edição. LTC. Rio de Janeiro. Brasil. 1982.

Franco, Aline. Quadrilátero Ferrífero: Preservação X Mineração. 2018. Link: <https://www.minasjr.com.br/quadrilatero-ferrifero/> (Data de Acesso: 25/07/2019 – 14:47)

Fuerstenau, D.W.; Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advanced Colloid Interfacial Science**, v.114, p.9–26, 2005.

Fukuda E. K.; Vasconcelos A. F. D.; Matias A. C.; Barbosa A. M.; Dekker R. F. H.; Silva M. L. C. Fungal cell wall polysaccharides: purification and characterization. **Semina: Ciências Agrárias**, v.30(1), p.117-134, 2009.

Garcia M.; Esteve-Zarzoso B.; Cabellos J. M.; Arroyo T. Advances in the study of *Candida stellata*. **Fermentation**, v.74(4). 2018.

Garip S.; Gozen A. C.; Severcan F. Use of Fourier transform infrared spectroscopy for rapid comparative analysis of *Bacillus* and *Micrococcus* isolates. **Food Chemistry**, v. 113, p.1301-1307. 2009.

Garside M. Iron ore mine production worldwide by country from 2012 to 2018 (in million metric tons)*. 2019. Link: <https://www.statista.com/statistics/267380/iron-ore-mine-production-by-country/> (Data de Acesso: 08/08/2019 – 16:10)

Goh, W.W.B.; Sze, C.C. AI Paradgims for teaching biotechnology. **Trends in biotechnology**. 2018.

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

Hermansson, M. The DLVO theory in microbial adhesion. **Colloids and Surfaces – B: Biointerfaces**. V. 14. p. 105-119. 1999.

Hernaiz M. et al. The contact angle of nanofluids as thermophysical property. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 547 p. 393-406. 2019.

Hirajima T.; Aiba Y.; Farahat M.; Okibe N.; Sasaki K.; Tsuruta T.; Doi K. Effect of microorganisms on flocculation of quartz. **International Journal of Mineral Processing**, v. 102-103, p. 107-111. 2012.

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

Hommel, R. K. *Candida*: Introduction. In Encyclopedia of Food Microbiology: Second Edition; Batt, C. A., Tortorello, M. L., Eds.; **Elsevier**: London, UK, p. 367–373. 2014.

Hosseini, M. R. et al. Application of Differential Bio-Flocculation in the Removal of Hematite and Goethite from Kaolin and Quartz. **Chemical Engineering Communications**. Isfahan. Iran. 2018.

Huang, X.; Xiao, W.; Zhao, H.; Cao, P.; Hu, Q. Hydrophobic flocculation flotation of rutile fines in presence of styryl phosphonic acid. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, n. 28, p. 1424-1432. 2018.

Hubbard, A. T. Encyclopedia of Surface and Colloid Science – Volume 1. 1st edition. Marcel Dekker, Inc. Nova York. Estados Unidos. 2002.

Hunter, R. J. Foundations of Colloid Science – Volume 1. Oxford Science Publications. Nova York. Estados Unidos. 1995.

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

Iglesias, J. C. A. Desenvolvimento de um sistema de microscopia digital para classificação automática de tipos de hematita em minério de ferro. Tese de Doutorado - Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 136 p. 2012.

Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press - Elsevier. 3 edição. Califórnia. Estados Unidos. 2011.

Jesus C. A. G. Ferro/Aço. Agência Nacional de Mineração. **Economia Mineral do Brasil**, v.3, p.99-116. 2017.

Jeziarska S.; Claus S.; Van Boagert I. Yeast glycolipid biosurfactants. **FEBS Lett**, v.592, p.1312-1329. 2018.

Júnior, J. M.; Varanda, L.C. O mundo dos colóides. **Química nova na escola**, n. 9, 1999.

Kaufmann K.; Schoneck A. Making Sauerkraut and Pickled Vegetables at Home: Creative Recipes for Lactic Fermented Food to Improve Your Health. **Book Publishing Company**. 2002.

Kelly, E.G.; Spotiwood, D.J. Introduction to mineral processing. Michigan University: Wiley, 491 p.,1982.

Kjørboe, T. Formation and fate of marine snow: small-scale processes with largescale implications. **Scientia Marina**, n. 65, p. 57–71. 2001.

Kosaric, N.; Sukan, F. V. Biosurfactants. **Biosurfactants Productions Applications**, n. 159. 2015.

Kumar R.; Mandre N. R. Recovery of iron from iron ore slimes by selective flocculation. **The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**. V.117. p. 397-400. 2017.

Kurtzman C. P.; Piskur J. Taxonomy and phylogenetic diversity among the yeasts. Sunnerhagen P, Piskur J (eds.), Berlin: **Springer**. P.29-46. 2006.

Kurtzman C. P.; Price N. P. J.; Ray K. J.; Kuo T. Production of sophorolipid biosurfactants by multiple species of the *Starmerella* (*Candida*) *bombicola* yeast clade. **FEMS Microbiol Lett**, v.311, p.140-146. 2010.

Lachance, M. A.; Boekhout, T.; Scorzetti, G.; Fell, J. W.; Kurtzman, C. P. *Candida* Berkhout (1923). In *The Yeasts*; Kurtzman, C.P., Fell, J.W., Boekhout, T., Eds.; Elsevier, B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 2011; pp. 987–1278.

Lai H. et al. A review on sediment bioflocculation: Dynamics, influencing factors and modeling. **Science of the Total Environment**. V.642. p. 1184-1200. 2018.

Lakowski J. S.; Ralston J. *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Volume 12. Elsevier. Amsterdam. London. New York. Tokyo. 1992.

Li J.; Xia C.; Fang X.; Xue H.; Song X. Identification and characterization of a long-chain fatty acid transporter in the sophorolipid-producing strain *Starmerella bombicola*. **Applied Genetics and Molecular Biotechnology**, v.100, p.7137-7150.

Lima, E. R. A. Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann. Tese de Doutorado - PEQ - COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 153 p. 2008.

Lins F. F.; Adamian R. **Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. P.29. 2000.

Liu X. et al. Quantifying the surface characteristics and flocculability of *Ralstonia eutropha*. **Biotechnological Products and Process Engineering**. V. 79. p. 187-194. 2008.

Lopes G. M. Flotação direta de Minério de Ferro. Dissertação de Mestrado - Engenharia Mineral da Universidad Federal de Ouro Preto. Minas Gerais, 176 p. 2009.

Lopez, L.Y.; Merma, A.G.; Torem, M.L.; Pino, G.H. Fundamental aspects of hematite flotation using the bacterial strain *Rhodococcus ruber* as bioreagent. **Minerals Engineering**, v. 75, p.63–69, 2015.

Mao L. Application of Extended DLVO Theory: Modeling of Flotation and Hydrophobicity of Dodecane. 1998. 219f. Dissertação de Mestrado – Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 1998.

Marchant R.; Banat I. M. Biosurfactants: a sustainable replacement for chemical surfactants? **Biotechnology**, v.34, p.1597-1605. 2012.

McClanahan, Chloe. Antifungals. 2009.
Link:<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biofiles/antifungals.html> (Data de Acesso: 22/07/2019 – 16:50)

Merma A. G. Aspectos Fundamentais da Bioflotação do Sistema Apatita Quartzo usando a bactéria *Rhodococcus opacus* como Biorreagente. Tese de Doutorado - Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 145 p. 2012.

Merma, A.G.; Torem, M.L.; Moran, J.V.; Monte, M.B.M. On the fundamental aspects of apatite and quartz flotation using a Gram positive strain as a bioreagent. **Minerals Engineering**, v. 48, p. 61-67, 2013.

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

Moreau R. et al. Pressurized Liquid Extraction of Polar and Nonpolar Lipids in Corn and Oats with Hexane, Methylene Chloride, Isopropanol, and Ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. V. 80. p. 1063–1067. 2003.

Mulligan C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Environmental Pollution**, v.133, p.183-198. 2005.

Nguyen, A. V.; Stechemesser H.; Zobel, G.; Schulze H. J. An improved formula for terminal velocity of rigid spheres. **International Journal of Mineral Processing**, v. 50, p.53-61, 1997.

Nyysölä A.; Ahlgren J. Microbial degradation of polyacrylamide and the deamination product polyacrylate. **International Biodeterioration & Biodegradation**. V.139. p. 24-33. 2019.

Oliveira, C. A. C.; Merma, A.G.; Puelles, J.G.S.; Torem, M.L. On the fundamentals aspects of hematite bioflotation using a Gram positive strain. **Minerals Engineering**, v.106, p.55-63, 2017.

Oliveira, C. A. C. Flotação do sistema hematita-quartzo utilizando o biossurfactante solúvel produzido por *Rhodococcus erythropolis*. Tese de Doutorado - Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 148 p. 2018.

Park J-A.; Kim S. B. DLVO and XDLVO calculations for bacteriophage MS2 adhesion to iron oxide particles. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.181, p.131-140. 2015.

Pattanaik, A.; Venugopal, R. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 25, p. 41-65, 2018.

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

Peçanha, E. R. Bioflotação Seletiva de Hematita em relação ao Quartzo Cálculo da Energia de Superfície e da Adesão do Bacillus subtilis. 2014. 111f. Dissertação de Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Departamento de Engenharia Química e de Materiais. Rio de Janeiro. 2014. A

Peçanha, R. P. Sitemas Particulados: Operações Unitárias envolvendo partículas e fluidos. Elsevier. 424f. 2014. B

Peng, Y.; Liang, L.; Tan, J.; Sha, J.; Xie, G. Effect of flotation reagent adsorption by different ultra-fine coal particles on coal flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 142, p. 17–21. 2015.

Pereira, A. R. M. Bioflotação direta de hematita a partir do rejeito de minério de ferro com o uso de biossurfactante extraído da estirpe Rhodococcus opacus. Dissertação de Mestrado - Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 123 p. 2014.

Pereira, D. S.; Monte, M. B. M. Determinação do ângulo de contato a partir do método de ascensão capilar seguido da utilização do tensiômetro Kruss K100. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 3., Rio de Janeiro. Anais.Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

Petrucci, R. H. et al. General Chemistry: Principles and Modern Applications. 10th edition. Pearson. Toronto. Canada. 2010.

Poorni S.; Natarajan K. A. Flocculation behaviour of hematite–kaolinite suspensions in presence of extracellular bacterial proteins and polysaccharides. **Colloids and Surfaces – B: Biointerfaces**. V. 114. p. 186-192. 2014.

Puelles, J. G. S. Flotação de hematita utilizando biossurfactante extraído da Rhodococcus opacus. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Materias,

Processos químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 112 p. 2016.

Rijnaarts H. H. M. et al. Reversibility and Mechanism of Bacterial Adhesion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 4, p. 5 – 22, 1995.

Rosenberg E.; Ron E. Z. High- and low-molecular-mass microbial surfactants. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.52, p.154-162. 1999.

Rubio, J.; Capponi, F.; Matiolo, E.; Rosa, J.J. Advances in flotation of copper and molybdenum sulphide ore fines. In: XXI National Meeting of Ores Treatment and Extractive Metallurgy, vol. 2, pp. 69–78. Florianópolis-SC. 2004.

Salek K.; Gutierrez T. Surface-active biopolymers from marine bacteria for potential biotechnological applications. **Microbiology**, v.2, p.92-107. 2016.

Salopek, B.; Krasic, D.; Filipovic, S. Measurement and application of zeta potential. **Rudarsko – geolosko – naftni zbornik**, v. 4, p. 147-151, 1992.

Santos D. K. F.; Rufino R. D.; Luna J. M.; Santos V. A.; Sarubbo L. A. Biosurfactants: multifunctional biomolecules of the 21st century. *International Journal of Molecular Science*, v.17, p.1-31. 2016.

Schmitt, J. F. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. **International Biodeterioration and Biodegradation**, n. 41, p. 1-11. 1998.

Schneider I. A. H. et al. Bioflocculation of Hematite Suspensions with Products from Yeast Cell Rupture. **Short Research Communication**. p. 248-252. 1994.

Schoenhals, M. Avaliação da eficiência do processo de Flotação aplicado ao tratamento primário de Efluentes de Abatedouro Avícola. 2006. 99f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Selim, K.; Rostom, M. Bioflocculation of (Iron oxide – Silica) system using *Bacillus cereus* bacteria isolated from Egyptian iron ore surface. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, p. 235-240. 2018.

Shashikala A. R.; Raichur A. M. Role of interfacial phenomena in determining adsorption of *Bacillus polymyxa* onto hematite and quartz. **Colloids and Surfaces – B: Biointerfaces**. V. 24, p. 11-20. 2002.

Shaw, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Edgard Blucher: São Paulo. SP. 1975.

Silva R. de C. F. S.; Almeida D. G.; Rufino R. D.; Luna J. M.; Santos V. A.; Sarubbo L. A. Applications of Biosurfactants in the Petroleum Industry and the Remediation of Oil Spills. **International Journal of Molecular Sciences**, v.15, p.12523-12542. 2014.

Somasundaran P. et al. Selective Flocculation. 1996. 5f. Columbia University. New York. Estados Unidos. 1996.

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

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

Tadesse B.; Albijanic B.; Makuei F.; Browner R. Recovery of fine and ultrafine mineral particles by electroflotation – A review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v.40(2), p.108-122. 2019.

Thomas, D. N.; Judd, S. J.; Fawcett, N. Flocculation modeling: a review. **Water Research**. v. 33, n.7, p. 1579-1592. 1999.

Tropea C.; Yarin A. L. Handbook of Experimental Fluid Mechanics. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. 2007.

Tudu K. et al. Comparison of selective flocculation of low grade goethitic iron ore fines using natural and synthetic polymers and a graft copolymer. **International Journal of Minerals Metallurgy and Materials**. v. 25. n. 5. p. 498-504. 2018.

Ummalyma S. B. et al. Bioflocculation: An alternative strategy for harvesting of microalgae – An overview. **Bioresource Technology**. V. 242. p. 227-235. 2017.

Vijayalakshmi S. P.; Raichur A. M. Bioflocculation of high-ash Indian coals using *Paenibacillus polymyxa*. **International Journal of Mineral Processing**, v. 67, p. 199-210. 2002.

Vijayalakshmi S.P.; Raichur A. M. The utility of *Bacillus subtilis* as a bioflocculant for fine coal. **Colloids and Surfaces – B: Biointerfaces**. V. 29. p. 265-275. 2003.

Vijayalakshmi S.; Saravanan V. Biosurfactants-Types, Sources and Applications. **Research Journal of Microbiology**, v.10(5), p.181-192. 2015.

Vilinska, A. Bacteria-Sulfide Mineral Interactions with Reference to Flotation and Flocculation. Tese de Doutorado – Universidade de Tecnologia Lulea - Departamento de Engenharia Química e Geociências. 2007. 97p.

Wadi, A. H. Effect of a Gravel Bed Flocculator on the Efficiency of a Low Cost Water Treatment Plants. **International Journal of Environmental and Ecological Engineering**. V. 4, n. 2. p. 75-80. 2010.

Walker K.; Skelton, H.; Smith, K. Cutaneous lesions showing giant yeast forms of *Blastomyces dermatitidis*. *Journal of Cutaneous Pathology*, v.29,p.616-618. 2002.

Wei H. et al. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. **Water Research**. V.143. p. 608-631. 2018.

Weissenborn P. K. et al. Selective flocculation of ultrafine iron ore 2. Mechanism of selective flocculation. **Colloids and Surface – A: Physicochemical and Engineering Aspect**. V. 99. p. 29-43. 1995.

Wills B. A.; Napier-Munn T. J. *Mineral Processing Technology: An Introduction to the practical aspects of ore treatment and the mineral recovery*. Elsevier Science and Technology Books. 456f. 7th edition. 2006.

Wills, B.A.; Finch, J. *Mineral Processing Technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Elsevier Science & Technology Books, 512 p., 8^o Ed., 2016.

Wu W. et al. Stability versus flocculation of particle suspensions in water—correlation with the extended DLVO approach for aqueous systems, compared with classical DLVO theory. **Colloids and Surfaces – B: Biointerfaces**. V.14. p. 47-55. 1999.

Xia Z. *Surface Forces in Thin Liquid Films of H-Bonding Liquids Confined between Hydrophobic Surfaces*. 2015. 118f. Dissertação de Mestrado - Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 2015.

Xu, J.; Yu, H.; Li, X. Probing the contribution of extracellular polymeric substance fractions to activated-sludge bioflocculation using particle image velocimetry in combination with extended DLVO analysis. **Chemical Engineering Journal**, n. 303, p. 627-635. 2016.

Yao, H. H.; Hou, Y.; Gong, E.; Yin, W. A method of calculating the interaction energy between particles in mineral flotation. **Hindawi Publishing Corporation**, *Mathematical Problems in Engineering*, p. 1-13. 2016.

Yin, W-z.; Yang, X-s.; Zhou D-p.; Li, Y-j.; Lu, Z-f. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, p. 652-664. 2011.

Yuan Y. e Lee T. R. Contact Angle and the Wetting Properties – Capítulo 1. Bracco, G., Holst, B, Surface Science Techniques, Spinger. 33f. 2013.

Zhang, J. et al. Selective Flocculation Separation of Fine Hematite from Quartz Using a Novel Grafted Copolymer Flocculant. **Minerals**. V.8, n. 227. 2018.

Zhang, X.; Zhou, X.; Xi, H.; Sun, J.; Liang, X.; Wei, J.; Xiao X.; Lui, Z.; Li, S.; Liang, Z.; Chen, Y.; Wu, Z. Interpretation of adhesion behaviors between bacteria and modified basalt fiber by surface thermodynamics and extended DLVO theory. **Colloids and Surface B: Biointerfaces**, n. 177, p. 454-461. 2019.

Zheng, H. L.; Sun, Y. J.; Guo, J. S.; Li, F.T.; Fan, W.; Liao, Y.; Guan, Q.Q. Characterization and evaluation of dewatering properties of PADB, a highly efficient cationic flocculant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 53(7), p. 2572-2582. 2014.