Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro

Ian Monteiro Werner

Uso de Misturas de Biossurfactantes Extraídos das Bactérias *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis* na Flotação Direta de Finos de Minério de Ferro

Dissertação de Mestrado

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

Orientadores: Prof. Maurício Leonardo Torem
Co-orientador: Dr. Ronald Rojas Hacha

Rio de Janeiro,

Setembro de 2022

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO

Ian Monteiro Werner

Uso de Misturas de Biossurfactantes Extraídos das Bactérias Rhodococcus opacus e Rhodococcus erythropolis na Flotação Direta de Finos de Minério de Ferro

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

Prof. Maurício Leonardo Torem
Orientador
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Ronald Rojas Hacha
Co- orientador
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Profa. Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Antonio Gutiérrez Merma
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Hudson Jean Bianquini Couto
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM / MCT

Rio de Janeiro, 30 de setembro de 2022

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

Ian Monteiro Werner

Graduou-se em Engenharia Química e Química na Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil em 2019.

Ficha Catalográfica

Werner, Ian Monteiro

Uso de misturas de biossurfactantes extraídos das bactérias rhodococcus opacus e rhodococcus erythropolis na flotação direta de finos de minério de ferro / Ian Monteiro Werner ; orientador: Maurício L. Torem ; coorientador: Ronald. R. Hacha. – 2022.

98 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Bioflotação. 3. Rhodococcus opacus. 4. Rhodococcus erythropolis. 5. Biossurfactantes. 6. Biorreagentes. I. Torem, Maurício L. II. Hacha, Ronald. R. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Ao meu orientador professor Maurício Leonardo Torem, por toda ajuda, paciência e atenção durante o mestrado.

Ao Dr. Ronald Rojas Hacha, por todo apoio, compreensão e ensinamentos transmitidos no laboratório, especialmente durante a pandemia em 2021.

Aos meus pais Célia Werner e Gerd Werner pelo carinho e amor.

A todos os amigos da PUC-Rio e membros do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (PUC-Rio) por toda ajuda e os momentos de descontração. Em especial aos meus amigos Marcelo Folhadela e Rafael Rocha.

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

Resumo

Ian Monteiro Werner; Maurício Leonardo Torem. **Uso de Misturas de Biossurfactantes Extraídos das Bactérias Rhodococcus opacus e Rhodococcus erythropolis na Flotação Direta de Finos de Minério de Ferro**. Rio de Janeiro, 2022. 98p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro

O aumento da demanda mundial por matérias primas minerais e a eventual redução do teor do mineral de interesse aliado à complexidade mineralógica tem levado as empresas vinculadas ao setor mineral a considerar o processamento de minérios com as características mencionadas anteriormente. Sob essa ótica, os biossurfactantes vêm ganhando destaque por possuirem atividade semelhantes aos surfactantes sintéticos com o benefício adicional de uma toxicidade menor. Além disso, a mistura de reagentes pode gerar maior seletividade quando comparado ao uso de um único coletor. Inclusive, pode haver a necessidade de empregar uma quantidade menor de surfactante para alcançar a mesma recuperação, dessa forma, reduzindo o custo de produção e a poluição ambiental. O uso de misturas de biossurfactantes ainda não foi considerado para tal propósito. O objetivo principal dessa pesquisa é avaliar a mistura dos biossurfactantes extraídos das bactérias *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis* como coletores de hematita na flotação direta do rejeito de minério de ferro. Assim, espera-se que a mistura de biossurfactantes seja mais seletiva aos minerais de ferro e recupere mais ferro que em seu uso individual. Foram feitos estudos de caracterização do minério de ferro: análise elementar e avaliação da interação entre biossurfactante e mineral. Ensaios de flotação serão realizados variando a concentração (1000 – 3000 g/t) e proporções de biossurfactantes (100 – 0 %). Os resultados obtidos mostraram . Os espectros de FTIR evidenciaram a adsorção do biossurfactante na superfície mineral, sendo essa de natureza eletrostática. O biossurfactante adsorvido aumentou o ângulo de contato da hematita de 40° para entre 60° e 70°. Os ensaios de flotação alcançaram um teor de 48.8% de ferro e uma recuperação de 70%.

Palavras Chave

Bioflotação, Biosurfactante, Minério de Ferro, R. opacus, R. erythopolis

Abstract

Ian Monteiro Werner; Maurício Leonardo Torem. **Use of Biosurfactants Mixture Extracted from Rhodococcus opacus and Rhodococcus erythropolis in Direct Flotation of Iron Ore Fines**. Rio de Janeiro, 2022. 98p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro

As the demand for raw materials increases and the ore content decreases, it generates a need to process ores with a higher degree of complexity and lower content of the mineral of interest. From this perspective, biosurfactants have been gaining prominence because they have similar activity to synthetic surfactants with the added benefit of lower toxicity. In addition to that, mixing different reagents may generate greater selectivity when compared to using a single collector. Also a smaller amount of surfactant may be needed to achieve the same recovery, thus reducing production cost and environmental pollution. The use of biosurfactant mixtures has not yet been considered for this purpose. The main objective of this research is to evaluate the mixture of biosurfactants extracted from the bacteria Rhodococcus opacus and Rhodococcus erythropolis as collectors of hematite in the direct flotation of iron ore tailings. Thus, it is expected that the mixture of biosurfactants to be more selective and recover more iron than in their individual use. Characterization studies of iron ore were carried out: elemental analysis and evaluation of the interaction between biosurfactant and mineral. Flotation tests will be carried out varying the concentration (1000 – 3000 g/t) and proportions of biosurfactants (100 – 0 %). The isoelectric point of hematite was around pH 5.3, while the PIE of quartz is below pH 2.0. The hematite/biosurfactant interaction shifted the PIE to around pH 3.5. As for the quartz/biosurfactant interaction, it was not possible to observe a change in the PIE. The FTIR spectra demonstrate the adsorption of the biosurfactant on the mineral surface, which is of an electrostatic nature. The adsorbed biosurfactant increased the hematite contact angle from 40° to between 60° and 70°. The flotation tests reached an iron content of 48.8% and a recovery of 70%.

Keywords

Bioflotation, biosurfactant, R. opacus, R. erythopolis, Iron ore

Sumário

1. Introdução 1
2. Justificativa e Relevância do Trabalho 3
3. Objetivo 4
   3.1. Objetivos Gerais 4
   3.2. Objetivos Específicos 4
4. Revisão Bibliográfica – Estado da Arte da Flotação de Minérios de Ferro 5
   4.1. Minérios de Ferro 5
   4.2. Flotação Aplicada aos Minérios de Ferro – de origem itabirítica 7
   4.3. Reagentes na Flotação Mineral 11
   4.4. Bioflotação 15
      4.4.1 Gênero *Rhodococcus* 17
   4.5. Conceitos de Química de Interfaces para Flotação Mineral 20
      4.5.1. Tensão Superficial e Ângulo de Contato 20
      4.5.2. Cinética na Flotação Mineral 23
      4.5.3. Adsorção Específica e Não-específica 25
      4.5.4. Potencial Zeta 29
5. Materiais e Métodos 33
   5.1. Preparação e Caracterização das Amostras 33
   5.2. Cultivo e Crescimento da *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis* 34
   5.3. Extração do Biossurfactante 36
   5.4. Medidas de Tensão Superficial 38
   5.5. Medidas de Potencial Zeta 39
   5.6. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 40
   5.7. Medições de Ângulo de Contato 41
   5.8. Ensaios de Flotação em Bancada – Célula Mecânica CDC 42
6. Resultados e Discussão 42
   6.1. Análise Química e Mineralógica do Minério de Ferro 43
   6.2. Medidas de Tensão Superficial 45
   6.3. Medidas de Potencial Zeta 47
   6.4. Estudos de Espectroscopia no Infravermelho 50
   6.5. Medições de Ângulo de Contato 57
   6.6. Ensaios de Flotação 59

7. Conclusões 65
8. Trabalhos Futuros 67
9. Referências 68

Lista de Figuras

Figura 1 Diagrama Célula de Flotação (Li 2019) (adaptado por Ian, 2022)..... 8
Figura 2 Representação Esquemática do Ângulo de Contato entre as fases Gás, Líquida e Sólida em equilíbrio. (Wills, 2006) (adaptado por Ian, 2020)..... 21
Figura 3 Representação esquemática de (a) inércia, (b) gravidade, (c) intercepção e (d) mecanismos de colisão browniana. As linhas grossas representam trajetórias de partículas, enquanto as linhas finas representam as linhas de corrente dos fluidos. (Miettinen,2010) , (adaptado por Ian, 2020)..... 24
Figura 4 Modelo Dupla Camada Elétrica (Adaptado de Kelly & Spottiswood 1982) 31
Figura 5 Fluxograma da preparação e extração do biossurfactante extraídos das bactérias Rhodococcus opacus e Rhodococcus erythopolis 37
Figura 6 Equipamento tensão superficial e Angulo de contato (esquerda) com anel anel de platina (direita)..... 38
Figura 7 Potencial Zeta Equipamento a) Fonte de Corrente DC, b) Microscópio, c) Célulda de Eletroforese e d) Monitor 39
Figura 8 Equipamento Scientific Nicolet 6700 FT-IR..... 40
Figura 9 Célula mecânica de flotação CDC a) Agitador Mecânico, b) Célula de Flotação e c) pHmetro..... 42
Figura 10 Curva de distribuição granulométrica do rejeito do minério de feita por peneiramento à úmido, partículas variando de +150 µm - 20 µm 44
Figura 11 Efeito da mistura dos biossurfactantes extraídos da bactéria R. opacus e R. erythropolis na tensão superficial da água em pH 3 46
Figura 12 Perfis do potencial zeta da hematita antes e após a interação com as misturas de biosurfactantes 48
Figura 13 Perfis do potencial zeta da hematita antes e após a interação com as misturas de biosurfactantes 49
Figura 14 Espectro FTIR do biosurfactante extraído da R. opacus 51
Figura 15 Espectro FTIR do biosurfactante extraído da R. Erythropolis 52
Figura 16 Espectros FTIR da hematita antes e após a interação com os biossurfactantes..... 54
Figura 17 Espectros FTIR do quartzo antes e após a interação com os biossurfactantes..... 55

Figura 18 Ângulo de contato dos minerais hematita e quartzo depois de condicionados com os surfactantantes extraídos da R. opacus e R. erythropolis (C = 100 mg L^{-1}) 58
Figura 19 Espuma mineralizada do ensaio de flotação: 2000 g/t 900 rpm Rhodococcus opacus 5min de condicionamento e 5 min de flotação 59
Figura 20 Minério (a), Rejeito (b) e Concentrado (c) após a flotação direta da hematita. 60
Figura 21 Efeito da mistura dos biossurfactantes no teor de ferro na flotação de rejeito de minério do ferro utilizando célula mecânica CDC, tamanho de partículas +150 µm -20 µm, tempo de flotação 5 min, tempo de condicionamento 5 min 61
Figura 22 Efeito da mistura dos biossurfactantes na na recuperação metalúrgica na flotação de rejeito de minério do ferro utilizando célula mecânica CDC, tamanho de partículas +150 µm -20 µm, tempo de flotação 5 min, tempo de condicionamento 5 min 62
Figura 23 Concentrado do ensaio de flotação 3000 g/t R. opacus 100 % 64
Figura 24 Concentrado do ensaio flotação 3000 g/t R. opacus 0 % 64

Lista de Tabelas

Tabela 1 Composição dos Meios de Cultura Sólidos (sol) e Líquidos (líq)..... 34
Tabela 3 Análise Química Rejeito de Minério de Ferro..... 43
Tabela 4 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) do biosurfactante extraídos da R. opacus..... 51
Tabela 5 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) do biosurfactante extraído da R. erythropolis..... 53
Tabela 6 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) da Hematita antes e após condicionamento..... 54
Tabela 7 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) do Quartzo antes e após condicionamento..... 56

Lista de Equações

Equação 1 Tensão Superficial 21
Equação 2 Trabalho de Adesão 22
Equação 3 Equação Método de Washburn 22
Equação 4 Eficiência de Coleta 23
Equação 5 Equação de Smoluchowski 30
Equação 6 Equação cálculo teor de ferro 33

1. Introdução

O aumento da demanda mundial por matéria prima e a diminuição do teor dos minérios gera a necessidade de processar minérios com maior grau de complexidade e de baixo teor do mineral de interesse. No processo industrial, o restante, que é separado do mineral de interesse, é descartado como rejeito. A forma mais comum de lidar com esse rejeito, é armazená-los em barragens sem nenhum aproveitamento comercial, contendo, inclusive, reagentes tóxicos oriundos do beneficiamento mineral. Dessa forma, é importante o aproveitamento deste tipo de rejeito com o intuito de diminuir o impacto ambiental e aumentar a lucratividade desse processo extrativo.

Além disso, é importante buscar reagentes menos nocivos ao meio ambiente para substituir os compostos sintéticos e de alta toxicidade, sendo os biossurfactantes candidatos em potecial para flotação mineral. Esses reagentes, provêm de microrganismos, plantas e animais, são anfifílicos, isto é, possuem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. A porção hidrofílica pode conter grupos funcionais como ácidos carboxílicos, ésteres, hidroxilas, fosfato ou sulfonados. Já a porção hidrofóbica do reagente é composta por longas cadeias carbônicas, podendo ser saturada, insaturada e ramificada (Behera & Mulaba-Bafubiandi, 2017; Dwyer et al., 2012; Marchant & Banat, 2012; Vieira et al., 2021). Como o crescimento de microrganismos é, no geral, mais rápido em relação aos animais e plantas, os bioreagentes microbianos são comercialmente mais atrativos (Vieira et al., 2021).

É importante ressaltar a complexidade e diversidade dos biossurfactantes, podendo atuar em diversas condições, além de possuir baixa toxicidade e alta biodegradabilidade. Inclusive com alta biossorção e cinética de reação (Beni & Esmaeili, 2020; Jahan et al., 2020; Vieira et al., 2021). Dessa forma, os biossurfactantes podem ser aplicados em diversos setores como indústria farmacêutica, de cosméticos e na remoção de poluentes, assim como no benficiamento mineral (Banat et al., 2021; Johnson et al., 2021; Mulligan, 2009).

Uma forma na qual esses biorreagentes também podem auxiliar no processamento mineral, é na recuperação de partículas finas que são um problema devido à sua pequena massa e alta área superficial. A consequência de uma massa pequena leva a baixa inércia, heterocoagulação, arrastamento de partículas em concentrados (espuma), baixa probabilidade de colisão com uma bolha e dificuldade em superar a barreira de energia entre partícula e partícula e partícula e bolha. Já uma alta área superficial leva diretamente a uma alta taxa de dissolução na água, à adsorção de uma grande quantidade de produtos químicos, à rigidez da espuma, à alta viscosidade da polpa e a um revestimento indesejável por partículas ultrafinas de ganga (Rubio, 2003; Sivamohan, 1990).

Com rejeitos mais complexos pode ser necessário utilizar uma quantidade maior e mais complexa de reagentes no seu beneficiamento. A mistura de surfactantes vem sendo estudada na literatura no tratamento de minérios, justamente, pelos efeitos sinérgicos entre esses reagentes no aumento de teor e recuperação do mineral de interesse (M. Cao et al., 2021; El-Batanoney et al., 1999; Lotter & Bradshaw, 2010). Essa associação é capaz de diminuir a quantidade de reagentes no processo de flotação para alcançar resultados incluive mais eficientes.

Assim, o presente trabalho estuda o uso da mistura dos biossurfactantes extraídos das bactérias *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis* como coletor e espumante na flotação direta do rejeito de minério de ferro.

2. Justificativa e Relevância do Trabalho

Os biosurfactantes podem ser uma alternativa eficiente e sustentável no beneficiamento mineral, especialmente no reaproveitamento de rejeitos de minério de ferro de baixo teor. Assim, pode-se aumentar a recuperação do mineral de interesse e diminuir a quantidade de rejeito a ser armazenada no beneficiamento mineral.

Esses biorreagentes podem substituir total ou parcialmente os reagentes tradicionais empregados na flotação mineral devido às suas propriedades como seletividade, modificação de superfície mineral, formação de espuma, baixa toxicidade e elevada velocidade de decomposição. Em relação aos biossurfactantes extraídos das bactérias *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis* , esses podem atuar como coletor e espumante simultaneamente. Justamente, o efeito desses dois biorreagentes na mistura pode ser sinérgico e aumentar a recuperação do mineral de interesse que nesse caso é a hematita.

Além disso, não foram identificados, na literatura, artigos científicos que relatem o uso de misturas de biossurfactantes na flotação de minerais, o que torna esse trabalho de pesquisa um interessante ponto de partida nessa questão.

3. Objetivo

3.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a mistura dos biossurfactantes extraídos das bactérias Rhodococcus opacus e Rhodococcus erythropolis como coletores de hematita na flotação direta do rejeito de minério de ferro.

3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades superficiais da mistura – Medidas de tensão superficial e ângulo de contato
- Avaliar as propriedades relacionadas aos grupos funcionais do biossurfactante antes e após a interação com os minerais presentes no minério de ferro (hematita e quartzo) utilizando a espectroscopia no infravermelho - FTIR
- Avaliar as propriedades eletroforéticas dos minerais presentes no minério de ferro antes e depois da interação com o biossurfactante - Medidas de potencial zeta
- Estudar o efeito das variáveis que influenciam na recuperação do mineral de interesse: Concentração e Proporção de biossurfactante na flotação

4. Revisão Bibliográfica – Estado da Arte da Flotação de Minérios de Ferro

4.1. Minérios de Ferro

Atualmente, há em torno de 170 bilhões de toneladas de minério de ferro disponíveis no planeta, estando distribuídas, principalmente, na Austrália, Rússia, Brasil e China. Os minérios com maior teor de ferro se encontram, especialmente, na Rússia e no Brasil (Zhang et al., 2019).

Sendo um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, o ferro está presente, predominantemente, na forma de óxidos e hidróxidos, como por exemplo, magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), goethita ($FeO(OH)$) e limonita ($FeO(OH) \cdot nH_2O$), além de outros como pirita (FeS_2) e siderita ($FeCO_3$) (L. O. Filippov et al., 2010, 2014; Houot, 1983). A composição desses minérios de ferro é bem diferenciada, no entanto esses incluem, além do ferro, quartzo, outros silicatos e carbonatos na ganga. Os minerais que possuem maior interesse econômico são os que estão em sua forma oxidada e possuem maior teor de ferro como a hematita e magnetita com 70 e 72 % de ferro, respectivamente.

O minério de ferro é de extrema importância para a ecônomia do Brasil, sendo esse o minério mais exportado do país. Além disso, o Brasil é um dos maiores exportadores desse minério no mundo, sendo responsável por 58% das fontes de importação(Survey, 2021).

Umas das etapas com maior dificuldade de execução do beneficiamento dos minérios de ferro é a concentração. Essa etapa consiste na separação do mineral de interesse da ganga. Para que essa separação ocorra, é preciso ter um alto grau de liberação, por esse motivo a importância das etapas anteriores de fragmentação e classificação, que realizam e monitoram essa separação, respectivamente (Miettinen et al., 2010; Rubio, 2003; Tadesse et al., 2019; Yin et al., 2019).

Dentre os métodos de concentração, se destacam(Zhang et al., 2019):

- Separação gravimétrica – se baseia na diferença de densidade entre os minerais presentes;

- Separação magnética – se baseia na susceptibilidade magnética dos minerais presentes;
- Flotação – se baseia no comportamento físico-químico das superfícies das partículas minerais presentes numa suspensão aquosa;

Especialmente, vale ressaltar a flotação como método de concentração de minério de ferro, embora alguns minérios com alta concetração de magnetita utilizem algum tipo de separação magnética para concentração mineral (Zhang et al., 2019).

4.2. Flotação Aplicada aos Minérios de Ferro – de origem itabirítica

A flotação é um processo de concentração aplicado a partículas sólidas que explora diferenças nas características físico-químicas entre as várias espécies minerais presentes, tratando misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa, nas quais se introduz uma fase gasosa, geralmente ar atmosférico (Rodrigues & Rubio, 2007) .

A seletividade no processo de flotação se baseia nos diferentes graus de hidrofobicidade das espécies minerais. O conceito de hidrofobicidade de uma partícula está associado à sua molhabilidade pela água. Partículas mais hidrofóbicas são menos ávidas por água. Ao contrário, partículas hidrofílicas possuem grande afinidade com a água. Igualmente, um alto grau de liberação também influencia na recuperação do mineral de interesse (Kim et al., 2017; Lotter & Bradshaw, 2010).

O método de flotação (Figura 1) envolve a introdução de bolhas de ar em polpas de minério nas quais as partículas-alvo se ligam seletivamente às bolhas de ar e sobem à superfície, transbordando a célula de flotação para o lavador de flotação (Tadesse et al., 2019). Outros gases também podem ser utilizados, dependendo de cada processo. No entanto, o ar atmosférico é o gás mais utilizado.

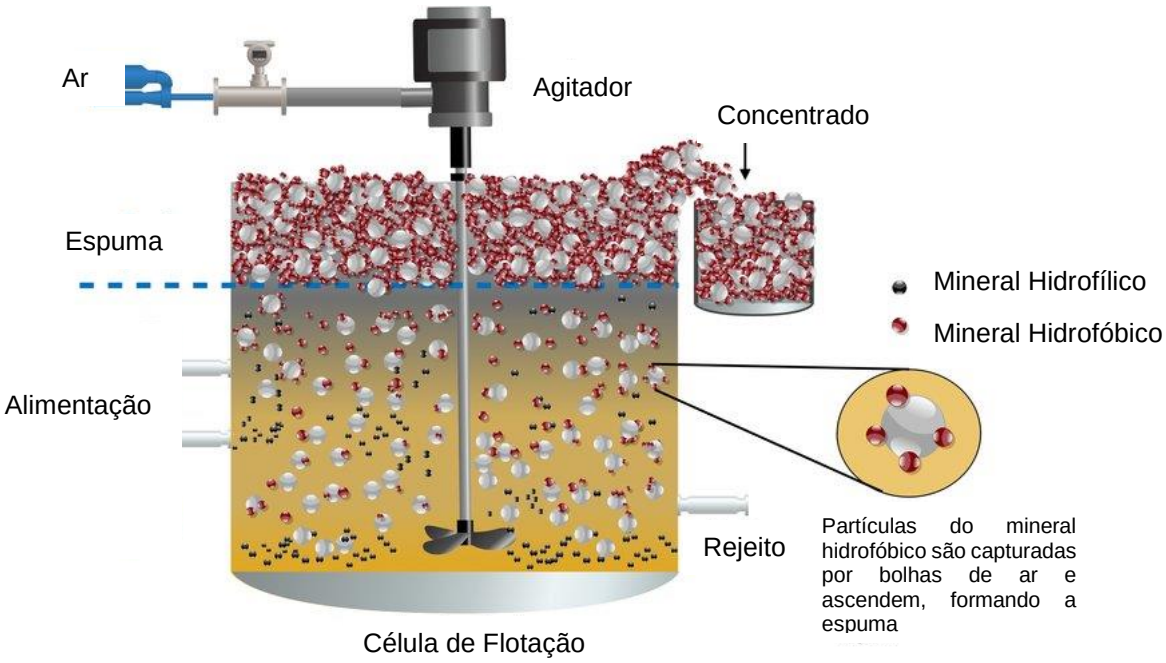


Figura 1 Diagrama Célula de Flotação (Li 2019) (adaptado por Ian, 2022)

Esse método funciona bem para partículas de tamanho limitado, além do qual sua eficiência diminui substancialmente. Mais precisamente, partículas mais finas do que 20 µm não são, em geral, efetivamente e seletivamente separadas por flotação tradicional, pois tendem a seguir linhas fluidas ao redor da bolha devido à sua baixa inércia, reduzindo a probabilidade de colisão entre partículas e bolhas (Capponi et al., 2019; Rodrigues & Rubio, 2007; Xia et al., 2018).

Diversos fatores como ângulo de contato, rugosidade superficial, hidrofobicidade, potencial zeta, tipo de reagente e pH afetam o desempenho de flotação devido ao seu impacto na adsorção de coletores de partículas minerais (Tadesse et al., 2019).

Existem diferentes rotas de flotação, essa se diferenciam de acordo com o mineral de interesse ou minerais de ganga flotados. Quando o mineral de interesse é flotado, chama-se de flotação direta e quando os minerais da ganga são flotados, chama-se flotação reversa. Ambas podem ser tanto catiônicas quanto aniônicas, dependendo do coletor que é utilizado (Araujo et al., 2005).

Uma vez que o quartzo é o mineral mais presente na ganga do minério de ferro, as rotas de flotação disponíveis são:

- Flotação catiônica direta dos óxidos de ferro;
- Flotação catiônica reversa do quartzo;
- Flotação aniônica direta dos óxidos de ferro;
- Flotação aniônica reversa do quartzo;
- Combinações dessas;

Inicialmente, empregava-se a flotação direta com coletores aniônicos para beneficiamento de minérios de ferro (L. O. Filippov et al., 2014). No entanto, a flotação catiônica reversa do quartzo é a mais utilizada (Turrer & Peres, 2010), seguida da flotação aniônica direta dos óxidos de ferro e da flotação aniônica reversa do quartzo (Araujo et al., 2005). A maioria dos reagentes é derivada de produtos naturais como produtos de óleos vegetais e marinhos atuando como coletores e polissacarídeos, taninos e amidos como depressores (Quast, 2017).

No caso do Brasil, os principais tipos de minério de ferro são de origem de carajás e itabirítico. Esse primeiro é de alto teor de ferro e não necessita ser concentrado para ser aplicado em etapas como na produção de ferro gusa. No entanto, o minério de ferro de origem itabirítico possui entre 50 e 55% de ferro em sua composição, exigindo que esse seja concentrado. Esse minério tem em sua composição, basicamente silicatos (quartzo) e óxidos de ferro como hematita e magnetita (Quast, 2017). Por conter uma menor quantidade de sílica em sua composição, seu beneficiamento é feito pela flotação reversa do quartzo.

Além da hematita e quartzo, ocorre a presença de outros minerais como a caulinita no minério de ferro itabirítico. Esse aluminossilicato tem afinidade com o amido utilizado para deprimir a hematita e sua presença acaba afetando negativamente a flotação reversa do quartzo (Silva et al., 2021; Weissenborn et al., 1995) .

Da flotação reversa do quartzo se obtem o concentrado, contendo o mineral de interesse, e o rejeito contendo a ganga, que predominantemente são silicatos no caso do minério de ferro itabirítico (Houot, 1983; Zhang et al., 2019). No entanto, esses rejeitos ainda podem conter um teor considerável de ferro devido à baixa recuperação do processo e com a diminuição do teor de ferro nos minérios, é interessante recuperar o mineral de interesse nesses rejeitos ainda

que esses possam ser utilizados em outras aplicações como na construção civil (Lev O. Filippov, Silva, et al., 2021; Houot, 1983; Quast, 2017; Tohry et al., 2021).

Ainda assim, o rejeito pode apresentar outras complicações além da composição. O tamanho de partícula também caracteriza o tipo de rejeito, sendo o tipo contendo um tamanho fino e ultra fino um dos mais complicados de se beneficiar (Akdemir, 1997; Capponi et al., 2019; Nunna et al., 2021; Pattanaik & Venugopal, 2018). Justamente, a fração fina de caulinita dificulta a flotação do quartzo por ser deprimida com a hematita. Estudos relatam que é possível flocular seletivamente a hematita na presença de caulinita utilizando amido como agente floculante (Lima et al., 2020; Weissenborn et al., 1995; Yang et al., 2013).

4.3. Reagentes na Flotação Mineral

Cada tipo de reagente possui o seu papel no processo de flotação (Quast, 2017; Turrer & Peres, 2010; Zhang et al., 2019). Dentre esses reagentes existem os coletores, espumantes, depressores, ativadores, dispersantes e reguladores de pH e são utilizados de acordo com as características do minério a ser beneficiado.

Na grande maioria dos casos as partículas minerais são mais hidrofílicas e necessitam se tornar mais hidrofóbicas. Assim, o uso de coletores se torna inevitável. Ao adsorver na superfície mineral, os coletores transformam as partículas antes hidrofílicas em hidrofóbicas (Crundwell, 2016; D. Li et al., 2017). Essa adsorção pode ocorrer por ligações de Van der Waals, ligações químicas e atração eletrostática, sendo os dois últimos mecanismos os mais dominantes no caso de coletores. Por serem moléculas anfipáticas, os coletores possuem uma parte polar e outra apolar em sua estrutura, sendo a parte polar que adsorve na superfície mineral e a parte apolar que promove a hidrofobização do coloide formado (Azizian, 2004; Bognolo, 1999). Os coletores podem ser tanto catiônicos como aniônicos. Os coletores catiônicos são constituídos por reagentes com grupos funcionais amina, podendo ser tanto primárias como secundárias e terciárias, que dão a carga positiva ao coletor. Já os coletores aniônicos podem possuir grupos funcionais como ácidos carboxílicos, hidroxila, fosfato e sulfato e outros grupos contendo enxofre que dão a carga negativa para o reagente quando se dissociam em solução aquosa (Q. Cao et al., 2015; Crundwell, 2016; X. Z. Li, 2017; Zhang et al., 2019).

O ideal é empregar coletores que apresentam boa seletividade ou maior afinidade para um determinado mineral no sistema. No caso de um sistema hematita-quartzo, pode-se empregar coletores que contem aminas em sua composição na flotação do quartzo, uma vez que esse tipo de coletor possui maior afinidade com silicatos (Crundwell, 2016; L. O. Filippov et al., 2014; Quast, 2017; Yin et al., 2019). Enquanto coletores do tipo ácidos graxos, como ácido oleico, são empregados na flotação direta da hematita (Hacha et al., 2018;

Quast, 2017; Yin et al., 2019). Coletores com grupos funcionais fosfato também são empregados na flotação de minerais oxidados devido à formação da ligação entre esse grupo funcional e os metais oxidados presentes (L. O. Filippov et al., 2010; Lev O. Filippov, Filippova, et al., 2021; Kim et al., 2017). Outros coletores como derivados de xantato são eficientes na flotação de minerais contendo cobre e níquel (M. Cao et al., 2021; Kim et al., 2017; Maree et al., 2017).

Os agentes espumantes, como o nome sugere, auxiliam na formação da espuma que será coletada. É importante que a espuma formada seja o mais estável o possível e, dessa forma, esses agentes auxiliam na sua formação e estabilização (Crundwell, 2016; Kawatra & Eisele, 1992; Ni et al., 2018; Şahbaz & Demir, 2020; Zhang et al., 2019). Em casos específicos, como em minérios de carvão mineral, há necessidade de se adicionar apenas agentes espumantes para separar o mineral de interesse da ganga, uma vez que um dos minerais é naturalmente mais hidrofóbico que os outros componentes (Ni et al., 2018; Şahbaz & Demir, 2020). Alguns exemplos de agentes espumantes são: álcoois, óleos, propilenoglicol, éteres e fenóis (Araujo et al., 2005; Quast, 2017; Zhang et al., 2019).

Em sistemas em que é difícil encontrar um coletor seletivo para separar o mineral de interesse ou em que os minerais possuem um nível próximo de hidrofobicidade, é necessário utilizar agentes depressores. Novamente, no caso de um sistema hematita-quartzo, o amido ou outros compostos orgânicos derivados de polissacarídeos são depressores de hematita, tornando-a mais hidrofílica. Em relação ao mineral quartzo, silicatos, como o silicato de sódio, são empregados para depressão (Quast, 2017; Yin et al., 2019).

Em alguns casos em que o coletor não reage naturalmente com a superfície mineral, há necessidade de empregar algum tipo de ativador para auxiliar na adsorção do coletor (Quast, 2017; Zhang et al., 2019). Principalmente na flotação aniônica de quartzo, há necessidade de ativar a superfície mineral com cátions metálicos como Ca^{2+} adicionado na forma de óxido de cálcio (CaO) que em pH alcalino se encontra na forma do hidroxo-complexo $Ca(OH)^{+}$ responsável por ativar a superfície do quartzo. Assim, a adsorção do coletor é possível e quartzo é flotado seletivamente em sistemas hematita-quartzo (Quast, 2017). Ao

contrário dos ativadores, os dispersantes tem o intuito de manter as partículas em suspenção. Alguns reagentes que também são usados como depressores também podem ser usados como dispersantes. Exemplos disso são silicato de sódio, hidróxido de sódio, fosfato de sódio e ácido poliacrílico para dispersar silicatos (Crundwell, 2016; L. O. Filippov et al., 2010; Tohry et al., 2021).

De acordo com a complexidade do minério a ser beneficiado, uma gama de reagentes podem ser utilizados para que uma concentração mais eficiente possa ocorrer. Uma combinação de um tipo de espumante, coletor e depressor é a mais utilizada na flotação (Crundwell, 2016; Quast, 2017; Yin et al., 2019). No entanto, pode-se utilizar mais de um tipo de reagente para obter maior seletividade e recuperação, sendo possível, inclusive, haver a necessidade de se utilizar menos reagente para alcançar a mesma seletividade e recuperação que com os reagentes utilizados individualmente (Araujo et al., 2005; Vidyadhar et al., 2012; Zhang et al., 2019). Dessa forma, haveria a necessidade de empregar uma quantidade menor de reagentes para alcançar a mesma recuperação e teor do mineral de interesse, diminuindo os custos e impacto ambiental do processo de concentração mineral (Zhang et al., 2019).

Filippov, relata que a mistura de coletores iônicos e não-iônicos pode auxiliar na separação de minerais que contém cálcio (calcita, fluorita, gipsita e francolita) que geralmente possuem a mesma afinidade por reagentes aniônicos (Filippova et al., 2014). A mistura de oleato de sódio com reagentes não iônicos promove uma flotação seletiva para cada um desses minerais, inclusive com um consumo menor de oleato para flotação. Também, a presença de reagentes não-iônicos como álcoois promove uma diminuição na repulsão eletrostática entre coletor e superfície mineral fazendo com que uma quantidade maior de coletor adsorva na superfície mineral (M. Cao et al., 2021; L. O. Filippov et al., 2010; Gao et al., 2015; Quast, 2017; Vidyadhar et al., 2002). Na flotação de sulfetos de níquel, a mistura de xantatos com carbamatos torna o processo mais seletivo, aumentando o teor e recuperação de níquel (Maree et al., 2017). Além disso, Cao 2021 relata que a mistura de um xantato com ácido hidroxâmico na proporção 3:1 diminui a quantidade de reagente necessário de 600 g t^{-1} para 400 g t^{-1} na flotação de minerais de tântalo, inclusiva alcançando uma recuperação maior que com apenas o ácido hidroxâmico (M. Cao et al., 2021). Outras

misturas como de ácidos oleiocos com aminas também podem promover maior seletividade na flotação de minérios contendo muscovita e ilmenita justamento pelo processo de coadosorção promover uma maior adsorção desses reagentes na superfície mineral, tornando-a mais hidrofóbica. Sendo até possível que ocorra uma adsorção seletiva com o mineral de interesse (Rao et al., 1990; Tian et al., 2017).

Em relação ao uso de misturas de coletores na flotação de minério de ferro, as misturas de coletores pode auxiliar na seletividade na separação entre hematita e quartzo. A mistura de coletores catiônicos e aniônicos podem gerar uma sinergia em que a coadsorção desses aumente a hidrofobicidade do mineral (Rao et al., 1990; Zhang et al., 2019). Inclusive, a presença de alcoois também auxilia na adsorção do coletor, justamente por diminuir a repulsão eletrostática entre reagente e superfície mineral (Vidyadhar et al., 2002, 2003, 2012). Essa maior adsorção também promove maior seletividade em casos em que algumas partículas de silicatos ainda possuem cátions de ferro em sua superfície. Nessa situação, o amido empregado para deprimir os minerais contendo ferro, naturalmente adsorve na superfície desses silicatos devido à presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e esses silicatos são deprimidos. Na presença desses álcoois, ocorre uma maior adsorção das amidas na superfície nos minerais que contém quartzo, também nesses silicatos com algum íon de ferro em sua superfície, tornando-as mais hidrofóbicas, mesmo com a presença de amido (L. O. Filippov et al., 2010; Vidyadhar et al., 2012).

4.4. Bioflotação

Microorganismos veem sendo cada vez mais estudados e empregados nos processos minerais (Mesquita et al., 2003). Esses podem ser usados justamente como células vivas bem como produtos extraídos desses microorganismos. Aplicações como biolixiviação e tratamento de efluentes já são processos bem estabelicidos na indústria (Dwyer et al., 2012; Edzwald, 2010; Heinänen et al., 1995; Offringa, 1995; Seifelnassr & Abouzeid, 2013; Xingyu et al., 2010). Isso se deve às diferentes características para esses microorganismos serem utilizados industrialmente como sorção, capacidade enzimática, ação oxidante e redutora, seletividade e menor impacto ambiental (Kinnunen et al., 2020; Mesquita et al., 2003; B. Mishra, 2013; Seifelnassr & Abouzeid, 2013).

A bioflotação é uma tecnologia que emprega microrganismos no processo de separação seletiva mineral, em que a adesão do material microbiano modifica a superfície do mineral. Esse processo é atrativo, uma vez que apresenta grande potencial econômico e ambiental, decorrente da rápida degradação desses materiais microbianos, em comparação com reagentes sintéticos (Quast, 2017). A presença de grupos funcionais, como cadeias de hidrocarbonetos e grupos polares (carboxilas, hidroxilas e fosfatos), na estrutura desses biorreagentes podem modificar a superfície mineral de acordo com cada necessidade.

Os microorganismos ou seus subprodutos podem ser utilizados como floculantes, coletores e depressores (Dwyer et al., 2012). Exemplos de microorganismos e bioreagentes de *Rhodococcus opacus*, *Rhodococcus ruber*, *Escherichia coli* etc. podem ser utilizados como coletores e *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptosririllum ferrooxidans*, *Bacillus subtilis* etc. podem ser utilizados como depressores na flotação mineral (Behera & Mulaba-Bafubiandi, 2017). Seus usos vão depender do tipo de interação entre os componentes desses microorganismos e da superfície mineral, em que a adesão entre esses componentes depende principalmente das propriedades fisico-químicas das proteínas, polissacarídeos e lipídeos presentes na membrana celular desses microorganismos (Kinnunen et al., 2020; Olivera et al., 2017).

Os microorganismos mais usados são bactérias. Elas apresentam diferenças entre as suas paredes celulares sendo um definidas se são Gram-positivas ou Gram-negativas. A maior presença de peptidoglicano ácido teicoico é característica de microorganismos Gram-positivos, que por sua vez, possuem parede celular mais espessa em relação às Gram-negativas (Dwyer et al., 2012). Justamente a presença de tipo de polímeros e biorreagentes que vão definir as propriedades fisico-químicas da interação entre biorreagente e superfície mineral.

Um biomassa hidrofóbica, como no caso dos exemplos de microorganismos usados como coletores, tendem a tornar a superfície mineral mais hidrofóbica após adesão (Behera & Mulaba-Bafubiandi, 2017). Dessa forma, esse mineral pode ser coletado mais facilmente ser carregado pela fase de espuma na flotação mineral. Já os microorganismos usados como depressores, geralmente, tornam a superfície mineral mais hidrofílica após a adesão tornando a adesão dessas partículas às bolhas durante a flotação. Há alguns casos em que bactérias redutoras de sulfatos (*Acidithiobacillus ferrooxidans)* são utilizadas como depressor, uma vez que podem mudar as características químicas da superfície de minerais sulfetados, como a pirita, flotando a ganga presente (Tadesse et al., 2019; Xingyu et al., 2010).

Além da biomassa, é possível utilizar o biosurfactante extraído desses microrganismos tanto no beneficiamento mineral como em outras áreas. Esse tipo de surfactante de origem natural possui as mesmas características que os surfactantes sintéticos: carácter anfifílico e capacidade de diminuir a tensão superficial do meio aquoso (Banat et al., 2021; Jahan et al., 2020; Manga et al., 2021; Mulligan, 2009; Vieira et al., 2021). Ainda assim, os biosurfactantes dispõem das mesmas vantagens que a biomassa desses mesmo microrganismo: um material menos nocivo ao meio ambiente com menor toxicidade e maior biodegrabilidade, juntamente com uma alta eficiência, semelhante aos reagentes sintéticos já empregados no mesmo processo. Em alguns casos, os biossurfactantes possuem alta tolerância à temperatura, pH e força iônica, quando comparados aos reagentes sintéticos. Enquanto alguns biosurfactantes podem atuar em uma faixa ampla de pH e alguns surfactantes sintéticos se tornam inativos em salinidades acima de 3% (Bognolo, 1999;

Horowitz et al., 1990; Nitschke & Pastore, 2002). Uma grande desvantagem em relação aos reagentes sintéticos é o custo elevado para produção do biossurfactante. Ainda assim, há relatos de biosurfactantes na remediação de solos, emulsificantes e coletores tanto para indústria alimentícia e de cosméticos e remediação de águas e solos como no beneficiamento mineral (Vivek K. Gaur et al., 2022; Vivek Kumar Gaur et al., 2019; Gupta et al., 2019; Hacha et al., 2018; S. Mishra et al., 2021; Mulligan, 2009; Nitschke & Pastore, 2002; Simões et al., 2020).

Os biossurfactantes podem ser classificados de três maneiras (Akbari et al., 2018; Gupta et al., 2019; Liu et al., 2016; Marchant & Banat, 2012; Nitschke & Pastore, 2002; Vieira et al., 2021):

- Peso molecular – alto ou baixo
- Composição química – glicolipídeos, lipopeptídeos, fosfolipídeos, ácidos graxos, particulado, polissacarídeos e biopolímeros
- Origem microbial – bactérias, leveduras e fungos

Cada classificação tem as suas caraterísticas próprias, como os grupos funcionais presentes. Dessa forma, esses tipos se adequam à finalidade. No beneficiamento mineral, os bissurfactantes atuam na formação de emulsões, espumas e coloides, adsorvendo na superfície mineral. Assim, atuam na recuperação do mineral de interesse (Akbari et al., 2018; Behera & Mulaba-Bafubiandi, 2017; Bognolo, 1999; Horowitz et al., 1990; Kappeli & Finnerty, 1979; Kinnunen et al., 2020; Mesquita et al., 2003; Morita et al., 2013; Nitschke & Pastore, 2002; Polman et al., 1994; Seifelnassr & Abouzeid, 2013).

4.4.1 Gênero *Rhodococcus*

As bactérias do gênero Rhodococcus podem ser isoladas de diversos ambientes como solos, sedimentos e excrementos de origem animal (Bell et al., 1998; Goodfellow et al., 1990). Uma vasta gama de reagentes podem ser sintetizados e degradados pelos microrganismos desse gênero.

Na bioremediação essas bactérias conseguem degradar hidrocarbonetos e outros componentes mesmo em condições extremas de pouca disponibilidade

de fonte de carbono e alta concetração de poluentes (Warhurst et al., 1994). E, por possuirem uma membrana celular de carácter hidrofóbico, esses microrganismos podem aderir as interfaces água/óleo e remediar ambientes contaminados por óleo (Neu, 1996). Além disso, elas são capazes de degradar outros poluentes como bifenilpoliclorados (PCB) e pentaclorofenoís (PCP) como fonte de carbono (Boyle et al., 1992; Maeda et al., 1995; Miethling & Karlson, 1996; Neu, 1996). Outros contaminantes como corantes sulfonados, pesticidas e metais pesados podem ser decompostos e adsorvidos pelas bactérias desse gênero, inclusive com resultados em escala maior (Briglia, 1996; Heiss et al., 1992; Mulbry, 1994; Parekh et al., 1994; Tomioka et al., 1994).

Há inclusiva relatos de algumas bactérias desse gênero sendo utilizadas como biosensores na identificação de poluentes como fenóis e hidrocarbonetos, assim como, coliforme fecal em efluentes de cultura animal devido a sua capacidade de degradar essses compostos. Dessa forma, as enzimas produzidas durante esse processo podem ser utilizadas para avaliar a presença de contaminantes (Bell et al., 1998).

Mais importante, as bactérias do gênero *Rhodococcus* produzem biosurfactantes, sendo alguns mais efetivos e eficientes que surfactantes sintéticos (Bell et al., 1998; Finnerty, 1994). *R. erythropolis* produz um material capaz de flocular uma grande variedade de sólidos suspensos que auxiliaria na remoção de sólidos no tratamento de efluentes (Finnerty, 1994; Kurane et al., 1995; Kurane & Tomizuka, 1992). O material surfactante é composto principalmente de polipeptídeos e lipídeos provenientes da parede celular dessas bactérias. Esses compostos são capazes de reduzir a tensão superficial da água de 72 mN m^{-1} para aproximadamente 30 mN m^{-1} na concentração micelar crítica do biosurfactante (Hacha et al., 2018; Kim et al., 2017; Kurane et al., 1995; Merma et al., 2019; Olivera et al., 2017; Simões et al., 2020).

Outra característica importante, é que o biosurfactante extraído das *R. opacus* e *R. erythropolis* são aniônicos, isto é, possuem carga negativa na sua porção hidrofílica. Dessa forma, esse material teria uma maior facilidade em adsorver em superfícies com carga positiva devido a uma atração eletrostática entre surfactante e superfície mineral. No caso dos minerais hemtita e quartzo

esse tipo de atração seria possível em pH ácidos, em que a carga superficial desses minerais é positiva. Assim, a adsorção nessas partículas favoreceria a formação de coloides e, possivelmente, de flocos, tornando-as mais hidrofóbicas (M. &. Han, 1999; Mooyoung Han & Dockko, 1999; Lu, 2010). Por fim, esses minerais hidrofobitizados teriam uma probabilidade maior de aderir às bolhas de ar no processo de flotação.

Os microorganismos usados nesse estudo é a bactéria *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis*. Alguns exemplos de estudos utilizando a biomassa e biossurfactante dessas bactérias são:

- Bioflotação de calcita e magnesita (Ana Elisa Casas Botero et al., 2007)
- Biosorção da bactéria na calcita e magnesita (Ana Elisa C. Botero et al., 2008)
- Biosorção de íons de alumínio de águas residuais(Cayllahua & Leonardo, 2010)
- Bioflotação de malaquita (Kim et al., 2015)
- Bioflotação de óxidos de cobre (Kim et al., 2017)
- Tratamento de águas residuais contendo hidrocarbonetos (Goswami et al., 2018)
- Bioflotação de minério de ferro (Hacha et al., 2018; Merma et al., 2019; Olivera et al., 2017; Simões et al., 2020)

Dessa forma, os biosurfactantes extraídos tanto da *Rhodococcus opacus* quanto da *Rhodococcus erythropolis* possuem um carácter coletor e floculante, podendo flotar hematita em minérios contendo ao mesmo tempo minerais como quartzo (Merma et al., 2019; Mesquita et al., 2003; Simões et al., 2020). Assim, a mistura entre os biosurfactantes extraídos dessas duas bactérias podem promover uma sinergia na concentração do rejeito de minério de ferro, uma vez que cada um possue características que podem auxiliar nesse processo como aumento da hidrofobicidade e maior geração de espuma.

4.5. Conceitos de Química de Interfaces para Flotação Mineral

4.5.1. Tensão Superficial e Ângulo de Contato

Na flotação, a fase de espuma tem a função de aumentar a seletividade geral do processo. Isso é alcançado reduzindo a recuperação do material arrastado para a corrente de concentrado, enquanto retém o material ligado. Isso aumenta o grau de concentração, limitando a redução na recuperação do mineral de interesse (Wills, 2006). A recuperação do mineral de interesse precisa ser gerenciada de acordo com as restrições operacionais e é incorporado no gerenciamento de uma estabilidade de espuma ótima. Como a fase final de separação em uma célula de flotação, a fase de espuma é um determinante crucial do grau e recuperação do processo de flotação.

As partículas minerais só podem se ligar às bolhas de ar se forem até certo ponto repelentes à água ou hidrofóbicas. Tendo atingido a superfície, as bolhas de ar só podem continuar a sustentar as partículas minerais se puderem formar uma espuma estável, caso contrário elas explodirão e derrubarão as partículas minerais (Wills, 2006). Para alcançar estas condições, é necessário usar os numerosos compostos químicos conhecidos como reagentes de flotação.

Os líquidos tendem a adotar formas que torna mínima a sua área superficial, de modo que o número máximo de moléculas fica no interior da fase líquida (Atkins, 2012). No caso da flotação por ar dissolvido, as bolhas de ar tendem a formar esferas, promovendo uma menor razão entre área superficial e volume. Assim, A tensão superficial, γ, é a magnitude da força exercida paralelamente à superfície de um líquido, dividido pelo comprimento da linha ao longo da qual a força atua (Equação 1).

$$\gamma = \frac{dw}{dA} \quad (1)$$

Sendo γ a tensão superficial (N m^{-1}); w o trabalho (J) e A a área superficial.

O ângulo de contato entre bolha adsorvida e partícula (Figura 2) é utilizado para descrever a flotação de partículas por bolhas. Nesse caso, o valor do ângulo de contato deve ser um número finito e grande o suficiente para que o trabalho ou energia de adesão da água na partícula sólida seja menor que a energia de coesão da água (Wills, 2006). Um ângulo de contato maior (acima de 60°) indica hidrofobicidade e boa adesão.

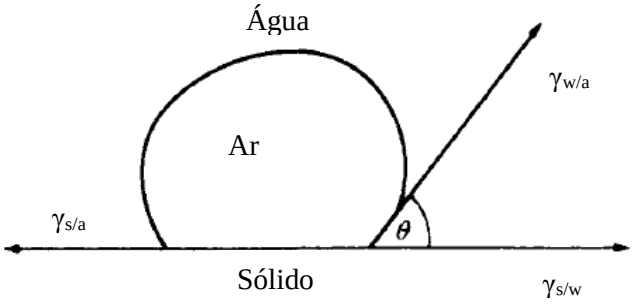


Figura 2 Representação Esquemática do Ângulo de Contato entre as fases Gás, Líquida e Sólida em equilíbrio. (Wills, 2006) (adaptado por Ian, 2020)

A atividade de uma superfície mineral em relação aos reagentes de flotação na água depende das forças que operam nessa superfície. As forças que tendem a separar uma partícula e uma bolha são mostradas na equação 2. As forças de tração levam ao desenvolvimento de um ângulo entre a superfície mineral e a superfície da bolha.

Sendo γs/a = Energia Superficial entre sólido e ar; γs/w = Energia Superficial entre sólido e água; γw/a = Energia Superficial entre água e ar; θ = Ângulo de Contato entre superfície mineral e água.

Assim, a força necessária para quebrar a interface bolha-partícula é denominada trabalho de adesão (Ws/a) que é a soma do trabalho necessário

para separar a interface sólido-ar e produzir duas interfaces separadas ar-água e sólido-água (Wills, 2006), descrita na Equação 2.e

$$W_{s/a} = \gamma_{w/a} \cos\theta \quad (2)$$

Sendo $\gamma_{w/a}$ = Energia Superficial entre água e ar; θ = Ângulo de Contato entre superfície mineral e água.

Quanto maior o ângulo de contato, maior o trabalho de adesão entre partícula e bolha e mais resiliente é o sistema para forças disruptivas (Equação 2). A hidrofobicidade de um mineral aumenta com o ângulo de contato.

Assim, os minerais com um elevado ângulo de contato são aerofílicos, isto é, têm uma maior afinidade para o ar do que para a água. Os termos hidrofobicidade e flotabilidade são frequentemente usados alternadamente. A hidrofobicidade, no entanto, refere-se a uma característica termodinâmica, enquanto a flotabilidade é uma característica cinética e incorpora outras propriedades de partículas que afetam a capacidade de flotação (Wills, 2006).

Uma das formas de medir o ângulo de contato é o método de Washburn. Ele consiste em utilizar um tubo com uma base de filtro cheia de pó que entra em contato com um líquido de teste. O líquido é retirado como resultado da ação capilar. O aumento da massa do tubo, que é suspenso de um sensor de força, é determinado com relação ao tempo durante a medição (Washburn, 1921). Se o pó a granel é encarado como um feixe de capilares, o processo pode ser descrito pela Equação 3:

$$\cos\theta = \frac{w^2}{t} \times \frac{\mu}{\rho^2 \times \gamma \times C} \quad (3)$$

Sendo θ = ângulo de contato líquido-sólido-vapor (°); w = massa (kg); μ = viscosidade do líquido (mPa*s); ρ = densidade do líquido (kg m-3); γ = tensão superficial do líquido (J m-1); C = constante capilar do material (m5).

A constante C é obtida experimentalmente utilizando um líquido de baixa tensão superficial que providencie um ângulo de contato de 0°. Ela engloba fatores geométricos do empacotamento como raio equivalente dos vazios, área transversal do tubo de ensaio e porosidade (Valencia, 2018).

4.5.2. Cinética na Flotação Mineral

A captura de uma partícula por uma bolha é geralmente dividida em três processos separados (Derjaguin & Dukhin, 1993). Preliminarmente, a partícula é submetida a forças hidrodinâmicas distantes da superfície da bolha. As forças de arrasto hidrodinâmicas agem para deslocar a partícula ao redor da superfície da bolha. As forças viscosas retardam esse movimento relativo, enquanto as forças inerciais e de gravidade da partícula conduzem a partícula em direção à superfície da bolha.

As forças superficiais entre a bolha e a partícula têm que favorecer a ruptura da película fina e a formação de uma linha de contato trifásica para que a partícula se fixe à bolha. Além do agregado partícula-bolha formado ter de ser estável, isto é, as forças de ligação entre a bolha e a partícula têm que ser maiores do que as forças de separação.

As partículas que satisfazem estas condições podem ser separadas seletivamente das partículas de ganga que falham em uma ou mais destas condições. A coleta desse agregado partículas-bolhas ou eficiência de captura, E_{Col}, pode ser definida como um produto das eficiências de colisão de partículas-bolhas (E_C), adesão (E_A) e estabilidade (E_{ES}) Equação 4 (Yoon, 1989). É importante notar esses processos são independentes entre si (Derjaguin & Dukhin, 1993).

$$E_{Col} = E_C \times E_A \times E_{ES} \tag{4}$$

Antes que o agregado partícula-bolha ocorra, é preciso que haja uma colisão entre partícula e bolha. A determinação da colisão entre bolhas e

partículas envolve a avaliação de forças que fazem com que uma partícula se desvie de suas trajetórias a partir de linhas de corrente de fluido próximas à superfície da bolha e colida com uma bolha. As forças que afetam o movimento das partículas incluem forças gravitacionais, forças inerciais e forças de arrasto hidrodinâmicas (Chernyshova et al., 2007). Quatro mecanismos de colisão entre bolhas e partículas, envolvendo inércia, gravidade, interceptação e difusão browniana.

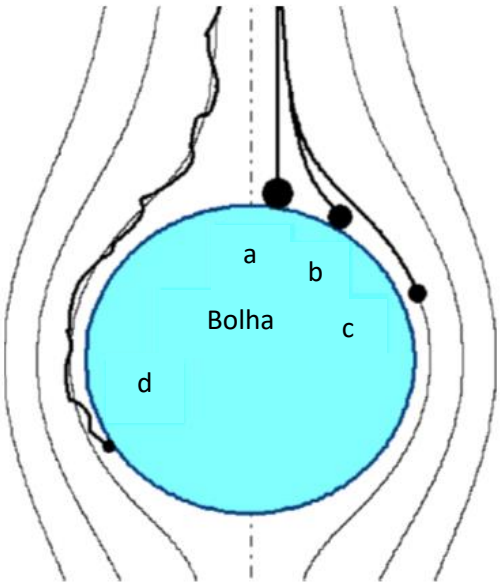


Figura 3 Representação esquemática de (a) inércia, (b) gravidade, (c) intercepção e (d) mecanismos de colisão browniana. As linhas grossas representam trajetórias de partículas, enquanto as linhas finas representam as linhas de corrente dos fluidos. (Miettinen,2010) , (adaptado por Ian, 2020)

O mecanismo de colisão inercial é mais provável para partículas grossas e densas que são incapazes de seguir linhas de fluxo de fluido e tendem a se mover ao longo de um caminho reto. Se a densidade das partículas é maior que a do fluido circundante, as partículas têm certa velocidade de assentamento e, portanto, sua trajetória se desvia das linhas de corrente de fluido (Miettinen et al., 2010).

Esse desvio pode fazer com que partículas colidam com a superfície da bolha. A colisão de partículas com a superfície da bolha por interceptação é devido a um fluxo que transporta partículas ao longo das linhas de corrente do

fluido (Derjaguin & Dukhin, 1993). As partículas entram em contato com a superfície da bolha devido ao seu tamanho finito. A colisão bolha-partícula por difusão browniana é significativa para partículas submicrométricas que se movem aleatoriamente no fluido.

A colisão entre bolhas e partículas pode ocorrer pelos mecanismos individuais descritos acima ou pode ser o resultado de dois ou mais desses mecanismos. No caso da flotação por ar disperso, os mecanismos de inércia, gravidade e interceptação são os mais presentes (Miettinen et al., 2010). Outros fatores como, potencial zeta e força iônica também interferem na colisão.

À medida que a partícula se aproxima da bolha, seu caminho de fluxo se desvia ao redor da bolha devido à água entre a partícula e a bolha. Isso ocorre devido à interação hidrodinâmica ou ao retardo hidrodinâmico. Em distâncias próximas entre a partícula e a bolha há forças interpartículares. Essas forças interpartículares são atribuídas às forças de van der Waals e às forças eletrostáticas. As forças de van der Waals são, geralmente, consideradas atraentes, no entanto, para interações partícula-bolha, isso pode não ser necessariamente verdadeiro em casos específicos. As forças eletrostáticas podem ser repulsivas, se as partículas e bolhas tiverem a mesma carga (usualmente negativa) ou podem ser atraentes se a carga da partícula ou da bolha puder ser alterada através da coagulação produzindo cargas opostas (Edzwald J. K., 2010). Esses fenômenos são explicados mais adiante.

4.5.3. Adsorção Específica e Não-específica

A adsorção é muitas vezes descrita como um processo de adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) se diferenciando nas forças de interação entre o substrato e absorbato (Al-Ghouti & Da’ana, 2020; Langmuir, 1916, 1918). No geral, o substrato é um meio poroso sólido e o absorbato está em um meio fluido e é atraido pela superfície do sólido por ligações químicas ou físicas.

O fenômeno de fisissorção ocorre devido às interações de natureza eletrostáticas mais fracas e reversíveis como forças de Van der Waals, forças de

London e interções dipolo-dipolo em que essas interações podem ser facilmente rompidas devido às baixas energias de ligação delas. Já o fenômeno de quimissorção ocorre com ligaçoes covalentes entre o substrato e o adsorvente ocorrendo compartilhamento ou transferência de elétrons. Devido há essa diferença, esse tipo de interação é mais forte em relação à fisissorção. A quimissorção também é muitas vezes irreversível (Dianzuo & Somasundaran, 2006).

Outras diferenças entre esses dois tipos de interação, são os tipos de camadas formadas durante o processo de adsorção. Na quimissorção, há apenas a formação de monocamada de absorbato enquanto a fisissorção permite a formação de multicamadas de absorbato (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Wang & Guo, 2020).

As propriedades termodinâmicas do sistema também são fatores importantes para determinar a espontaneidade da adsorção(Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Cayllahua & Leonardo, 2010). Entropia (ΔS) e entalpia (ΔH) são necessárias para determinação da energia livre de Gibbs (ΔG). Caso a adsorção possua um ΔG negativo, esse fenômeno é espontâneo. Um ΔH positivo indica um reação endotérmica, enquanto um ΔH negativo indica uma reação exotérmica. Já ΔS está relacionado com a afinidade entre absorbato e substrato (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Kaushal, A., & Singh, 2017; Wang & Guo, 2020; Xu et al., 2017). É interessante comentar uma diferença entre fisio- e quimissorção no que tange a sua dependência com a temperatura. A adsorção na fisiossorção, geralmente, diminui com o aumento da temperatura, enquanto a adsorção na quimissorção é diretamente proporcional à temperatura (Dianzuo & Somasundaran, 2006).

A compreensão dos mecanismos de adsorção são importantes para modelagem dos dados experimentais. No geral, os modelos são representados por isotermas de adsorção, provendo informações sobre o desempenho do absorbato e a capacidade de adsorção de cada material.

Há uma variedade de modelos de isotermas que podem ser aplicadas nos sistemas em que ocorre o fenômeno de adsorção (Brunauer, S., Emmett, P. H.,

& Teller, 1938; Freundlich, 1906; Sips, 1948; Temkin, 1940). Elas correlacionam as concentrações de adsorvato na fase fluido e na fase sólida no equilíbrio a uma certa temperatura. Assim, é possível investigar os mecanismos de adsorção, a capacidade máxima de adsorção, bem como as propriedades dos adsorventes por meio das isotermas (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Cayllahua & Leonardo, 2010; Langmuir, 1916).

A forma da isoterma de adsorção dá informações sobre o mecanismo de adsorção de cada processo e, no caso de solutos orgânicos, essa pode ser dividida em 4 classes principais de acordo com sua natureza (Dianzuo & Somasundaran, 2006; Giles et al., 1960):

(a) Tipo S – porção inicial convexa em que a taxa de adsorção aumenta com o aumento da densidade de adsorção e indica orientação vertical de moléculas adsorvidas na superfície. Ocorre com soluto monofuncional, atração molecular moderada e possui competição pelo sítios com solvente ou outras moléculas;
(b) Tipo L (Langmuir) – caracterizada por uma região inicial côncava, ocorre em sistemas nos quais o solvente é inerte e a taxa de adsorção diminui com a densidade de adsorção. Indica moléculas adsorvidas de forma nã vertical (plana) na superfície ou íons adsorvidos verticalmente com forte atração intermolecular. Ocorre com moléculas que adsorvem horizontalmente, com pouca competição com o solvente;
(c) Tipo H – casos onde o absorbato tem uma afinidade tão alta pelo sólido que é todo adsorvido inclusive em baixas concentrações. Geralmente é exibido por polímeros;
(d) Tipo C – inicialmente é linear e indica uma divisão constante de soluto entre a solução e a superfície. Casos em que o sólido poroso possui regiões de diferentes graus de cristalinidade e o adsrobato possui mais afinidade pelo substrato que pelo solvente e inclusive penetra dentro da estrutura cristalina do substrato enquanto o solventa não penetra.

A partir dos tipos de isotérmas, também é interessante comentar sobre características complementares em relação à adsorção em cada caso (Giles et

al., 1960). Sendo necessário observar as indicações de formação de monocamada ou multicamadas, expressadas por inflexões, pontos de máximo e mínimo e platôs nas isotermas, inclusive com o significado das dimensões de cada seção, e se há adsorção de solvente juntamente à monocamada.Todos esses são fatores relevantes para entender o processo de adsorção em cada sistema específico.

Além dos estados de equilíbrio de adsorção, é importante estudar seu tipo de mecanismo. Analisar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras é necessário para selecionar as condições ótimas para realizar esse processo em uma escala industrial (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Pattanaik & Venugopal, 2018; Xu et al., 2017). Essas informações cinéticas estão propriamente relacionadas com as interações entre o absorbato e o substrato e podem ser caracterizadas pela energia de ativação de cada processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade (Azizian, 2004; Ho & McKay, 1999; Olivera et al., 2017).

Dessa forma, os parâmetros cinéticos permitem calcular a velocidade de adsorção, bem como a quantidade e o tempo de residência do absorbato. Assim, com as equações de taxa de adsorção, é possível avaliar a capacidade de cada adsorvente. As informações tanto cinéticas quanto termodinâmicas trabalham juntas para melhor compreenssão de cada sistema. Para isso, diversos modelos cinéticos foram sugeridos, sendo os mais empregados apresentados em seguida:

Para os modelos propostos, a força motriz do processo de adsorção é a diferença entre as concentrações de absorbato nas na fase sólida em dado momento e no equilíbrio. Assim, a taxa de adsorção é proporcional a essa força motriz, sendo a ordem dessa proporcionalidade diferente para cada modelo (Giles et al., 1960; Ho & McKay, 1999; Pattanaik & Venugopal, 2018). De acordo com modelo, os dados experimentais são comparados através da análise gráfica, indicando qual modelo é o mais adequado (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

4.5.4. Potencial Zeta

As interações partícula-partícula são fundamentais para compreender suspensões coloidais e as características de uma suspensão podem ser melhor compreendidas estudando a forma como os coloides interagem entre si. Essas interações podem ser de natureza gravitacional, ligação química ou eletrostática, sendo a última a mais importante. Essa força é decorrente das cargas presentes na superfície das partículas em meio líquido. Coloides com mesma carga superficial alta se repelem e tendem a se manterem dispersos em solução. Já partículas com pouca carga superficial estão propensas a se agregar e podem formar flocos maiores que por fim precipitam com uma velocidade maior (Mooyoung Han & Dockko, 1999). A carga superficial pode ser gerada por ionização, hidratação e substituição isomórfica.

Há diversas formas de controlar a carga superficial que, geralmente, engloba modificar o ambiente que os coloides estão presentes. Variar o pH e as espécies iônicas do meio são formas simples de alterá-la. Dentre as espécies iônicas, existem os eletrólitos indiferentes e determinadores de potencial. Os eletrólitos indiferentes não alteram o valor do ponto isoelétrico de um determinado coloide com o aumento de sua concentração. Já os íons determinadores de pontencial alteram o valor do ponto isoelétrico com a variação de sua concentração. Exemplos de íons determinadores de potencial são H^+ , OH^- e íons polivalentes como Al^{3+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} e SO_4^{2-}. Outras formas mais diretas, como a adição de agentes floculantes e dispersantes que adsorvem na superfície da partícula, também podem mudar as propriedades superficiais como a carga (BALTAR, 2018).

Como é difícil de medir diretamente a carga superficial de uma partícula, utiliza-se o potencial Zeta para analisar as forças eletrostáticas do sistema. O potencial Zeta é a diferença de potencial entre a superfície do coloide e meio em que esse coloide está suspenso, isto posto, essa medida está diretamente relacionada aos esforços para alterar a suspensão. Em soluções diluídas o potencial Zeta é uma boa aproximação do potencial da superfície, no entanto,

em soluções altamente salinas, o valor do potencial Zeta é apenas uma fração do potencial de superfície. Em alta concentrações de íons. A dupla camada elétrica é comprimida que, por consequência, diminui a magnitude do potencial Zeta.

De forma geral, associa-se o potencial Zeta à mobilidade eletroforética desses coloides quando aplicado uma diferença de potencial ao meio. Essa relação é descrita pela equação de Smoluchowski (Equação 5).

$$\zeta = \frac{1.5\,\eta\nu}{\varepsilon} \tag{5}$$

Sendo ζ o potencial Zeta; η a viscosidade do meio; v a mobilidade eletroforética e ε a permissividade da suspensão ($F.m^{-1}$)

Emulsões com alto potencial zeta (negativo ou positivo) são eletricamente estabilizadas, enquanto emulsões com baixo potencial zeta tendem a coagular ou flocular, possivelmente levando a baixa estabilidade física. Em geral, quando o potencial zeta de uma emulsão é alto, as forças repulsivas excedem as forças de atração, resultando em um sistema relativamente estável (Lu, 2010).

Uma forma de visualizar a interface sólido-líquido é pelo modela da dupla camada elétrica (Figura 4). Essa dupla camada é formada pelo desbalanceamento da carga elétrica da superfície da partícula em contato com a água. De modo a neutralizar a carga superficial do coloide há aproximação de contra-íons na camada de Stern, gerando uma diferença de potencial na ordem de milivolts. O tamanho dessa camada depende da concentração e tipo de íons em solução. Essa diferença de pontencial diminui com o aumento da distância em relação à distância da superfície carregada. Assim, existe uma distância mínima (Camada de Stern) na qual o potencial elétrico decresce linearmente. Em seguida a diminuição é exponencial passando pela fronteira entre a camada compacta e a difusa (camada de Gouy). Na camada de Gouy os íons seguem o movimento browniano, sendo também denominada de camada difusa.

(Mooyoung Han & Dockko, 1999). Dessa maneira, o potencial Zeta é medido no plano entre essas duas camadas que corresponde ao plano de cisalhamento. Sempre que ocorre alguma perturbação no equilíbrio eletroquímico do sistema, íons se movimentam entre as camadas de Stern e Gouy, alterando o valor do potencial Zeta.

Quando a concentração de íons determinantes de potencial neutraliza a carga superficial do coloide, a superfície está em seu ponto de carga zero e o ponto isoelétrico é definido como o valor de pH para o qual o valor do potencial zeta é nulo (BALTAR, 2018).

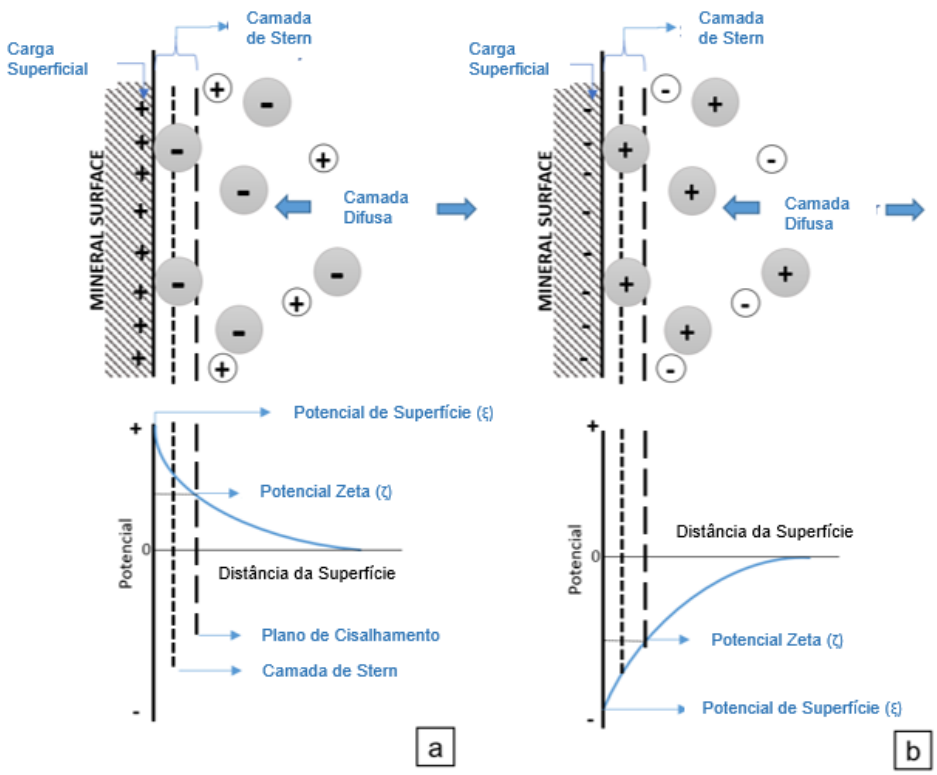


Figura 4 Modelo Dupla Camada Elétrica (Adaptado de Kelly & Spottiswood 1982)

No caso de uma partícula de carga superficial negativa, íons de carga positiva vão se concentrar próximo ao coloide devido à atração eletrostática e, em contrapartida, íons de carga negativa são repelidos. Que é o caso dos minerais hematita e quartzo, que possuem predominantemente cargas negativas em sua superfície, sendo os íons determinadores de potencial os íons H^+ e OH^- para ambos. Na flotação mineral busca-se a maior adsorção de coletor na superfície mineral tornando a partícula mais hidrofóbica para aderir às bolhas e serem coletadas. O potencial Zeta é fundamental para entender a flotação mineral. O sinal e magnitude da carga superficial influencia na adsorção de agentes floculantes e coagulantes, bem como coletores. Por outro lado, a flotação pode ser deprimida pela adição de íons determinadores de potencial que competem na adosorção com coletores (Ignatkina et al., 2017).

Para óxidos como hematita e quartzo, a adsorção de coletores iônicos pode ser aumentada com o aumento da carga superficial pela variação do pH (Fuerstenau & Pradip, 2005). Em específico a esse trabalho, o biossusfactante extraído das bactérias *Rhodoccocus opacus* e *erythropolis* são predominantemente ânionicos, assim sendo, modificando a carga superficial dos minerais presentes para um carga positiva, ocorre uma atração eletrostática entre coletor e superfície mineral, hidrofobizando o mineral (Horowitz et al., 1990; Kurane et al., 1995; Yang et al., 2013).

5. Materiais e Métodos

5.1. Preparação e Caracterização das Amostras

Os minerais puros utilizados para os ensaios de espectroscopia no infravermelho e potencial zeta foram fornecidos por Mineração Zé da Estrada Ltda. Essas amostras foram britadas, moídas e peneiradas. O material com granulometria menor que 20 µm foi utilizado para esses ensaios.

Para a análise granulométrica do rejeito de minério de ferro proveniente da flotação, 200 g da amostra foram peneirados a úmido com peneiras de aberturas no intervalo +150 -20 µm. O rejeito foi colocado no agitador de peneiras e lavado com água, sendo o material retido em cada peneira secado e pesado.

Para análise química por volumetria, 0.25 g dos concentrados foram pesados e digeridos em um Erlenmeyer de 500 mL com 20 ml de HCl 37% e 3 gotas de $SnCl_2$ 10% (m/v) sob aquecimento (90 °C). Após a digestão, as paredes do Erlenmeyer foram lavadas com água destilada e $SnCl_2$ foi adicionado gota a gota até desaparecimento da coloração amarela, proveniente do íon Fe(III), com uma gota em excesso. Com a solução resfriada até temperatura ambiente, 10 mL de $HgCl_2$ foram adicionados sob agitação branda para reagir com o estanho em excesso. Em seguida, a solução foi diluida ate 200 mL com água destilada e 15 mL de solução sulfo-fosfórica foi adicionada junto com 3 gotas de solução indicadora (difenilamina sulfonato de bário). Por fim, a amostra foi titulada com $K_2Cr_2O_7$ 1 M até a virada de cor de verde para violeta. Assim, o teor de ferro total é calculado pela Equação 6.

$$\%Fe = \frac{0{,}558 * V_{K2Cr2O7}}{m_{amostra}} \quad (6)$$

5.2. Cultivo e Crescimento da *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis*

As bactérias *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis* foram fornecidas pela Coleção Brasileira de Microrganismos de Ambiente e Indústria – CBMAI (UNICAMP). Para o crescimento em meio sólido foram utilizados os meios de cultura *Yeast Malt Glucose* (YMG) e *Tryptic Soy Broth* (TSB) (Tabela 1) para *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythropolis*, respectivamente. Os componentes foram solubilizados em bécher com água destilada e, posteriormente, transferidos para Erlenmeyers de 500 mL. O meio de cultura foi autoclavado durante 20 minutos a 1,2 atm juntamente com as placas de Petri. Após a esterilização, o meio de cultura foi colocado nas placas de Petri e resfriado até temperatura ambiente para ser, por fim, inoculado com cada microrganismo e incubados por 72h a temperatura ambiente. Em seguida, as placas foram armazenadas em geladeira (4°C).

Tabela 1 Composição dos Meios de Cultura Sólidos (sol) e Líquidos (líq)

Meio de Cultura	***YMG(sol)***	***YMG(líq)***	***TSB(sol)***	***TSB(líq)***
Glicose (g L^{-1})	20	20	-	-
Peptona (g L^{-1})	5	5	-	-
Extrato de Malte (g L^{-1})	3	3	-	-
Extrato de Levedura (g L^{-1})	3	3	-	-
tryptic soy broth (TBS) (g L^{-1})	-	-	30	30
Agar Agar (g L^{-1})	5	-	5	-

Já para o meio de cultura líquido, Erlenmeyers de 500 mL foram utilizados para conter o meio de cultura com os mesmos componentes apresentados na Tabela 1. Depois de solubilizar, autoclavar e resfriar o meio de cultura até

temperatura ambiente, esse foi levado à capela para ser inoculado com cada bactéria. O crescimento seguiu durante 7 dias a 25°C em shakers rotatórios (CIENTEC CT-712).

5.3. Extração do Biossurfactante

Finalizado o crescimento bacteriano, o meio de cultura foi centrifugado em tubos Falcon de 50 mL a 4500 rpm durante 8 minutos em uma centrifuga digital CIENTEC CT-5000. O meio de cultura foi descartado e as bactérias foram ressuspensas novamente com água destilada para serem centrifugadas uma segunda vez.

Seguida a lavagem com água destilada, os microrganismos são ressuspensos em álcool etílico 95% (v/v) e armazenado em geladeira por 24h e autoclavado por 20 minutos a 1,2 atm para esterilização e extração do biossurfactante. Esse extrato foi centrifugado e a solução alcóolica foi colocada em beckers para secar em estufa por 48h a 50°C. O biossurfactante seco foi pesado, solubilizado em água destilada e filtrado. O biossurfactante solúvel é armazenado em balão volumétrico em geladeira por até 15 dias para realizar os ensaios experimentais. Esse procedimento também está exemplificado no fluxigrama abaixo (Figura 5).

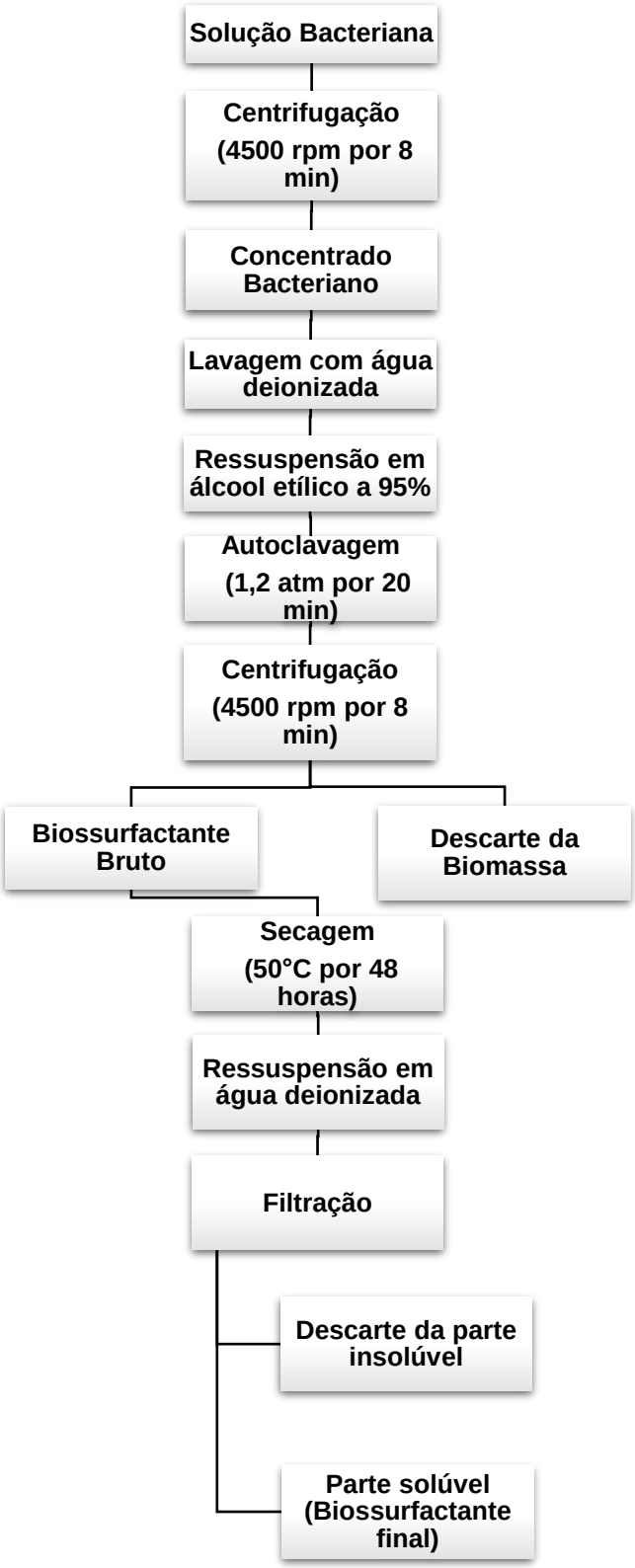


Figura 5 Fluxograma da preparação e extração do biossurfactante extraídos das bactérias *Rhodococcus opacus* e *Rhodococcus erythopolis*

5.4. Medidas de Tensão Superficial

As medidas de tensão superficial foram realizadas utilizando o tensiômetro DC 200 Surface Electro Optics pelo método do anel de Nöuy (Figura 6). Foram realizadas medições para avaliar o efeito da mistura dos biossurfactantes extraídos das bactérias Rhodococcus opacus e Rhodococcus erythropolis nas proporções mássicas de 100 até 0% em 50, 100 e 200 mg L^{-1} de biossurfactante em água destilada.

Figura 6 Equipamento tensão superficial e Angulo de contato (esquerda) com anel anel de platina (direita)

5.5. Medidas de Potencial Zeta

As medições de potencial zeta foram feitas com os minerais antes e após a interação com os biossurfactantes no aparelho de microeletroforese do tipo Malvern Zetasizer Nano no laboratório de tecnologia mineral e ambiental da PUC-Rio (Figura 7). As medições visaram o estudo dos possíveis mecanismos de interação entre o biosurfactante e a superfície mineral. Foram realizadas medições de potencial Zeta para mineral puro e mineral após a interação com o biosurfactante. Todas as medições de potencial Zeta foram realizadas em uma faixa de pH de 2 até 10 com concentração de eletrólito indiferente (KCl) de 10^{-3} mol L^{-1} em água destilada com concentração de 1% (m/m) de mineral.

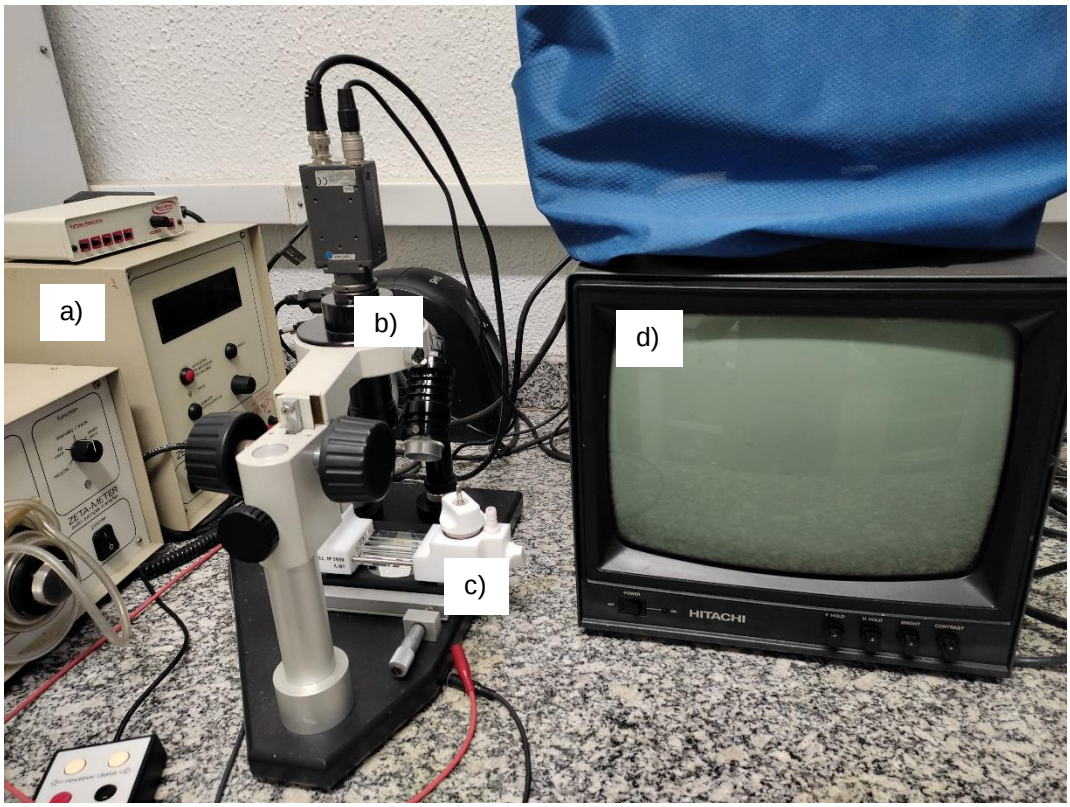


Figura 7 Potencial Zeta Equipamento a) Fonte de Corrente DC, b) Microscópio, c) Célulda de Eletroforese e d) Monitor

5.6. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho foram realizados no espectrofotômetro FTIR Scientific Nicolet 6700 FT-IR e seguiu o método da pastilha de KBr (Figura 8). Os espectros foram realizados com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes no polímero, no mineral puro e no mineral após a interação com o polímero. Para a obtenção das pastilhas, primeiramente, foi realizada a redução do tamanho de partícula ou biorreagente usando gral e pistilo com a finalidade de obtenção de uma mistura homogênea entre a amostra e o KBr. A proporção de amostra e KBr foi de 1/100 (p/p). Em sequência, foi obtida a pastilha da mistura homogênea mediante compressão. Finalmente, a pastilha obtida foi analisada no aparelho de FTIR. Os espectros foram obtidos em uma resolução de 4 cm^{-1} usando 120 varreduras.

Figura 8 Equipamento Scientific Nicolet 6700 FT-IR

5.7. Medições de Ângulo de Contato

As medições de ângulo de contato foram realizadas para as amostras minerais antes e após interação com o biossurfactante. Estes estudos foram feitos no aparelho DCA 200 SERIES da Surface Electro Optics no laboratório de tecnologia mineral e ambiental da PUC-Rio (LabTMA PUC-Rio). Utilizou-se o método de Washburn para obter os valores de ângulo de contato em pH 3.0 em duplicata, com as amostras em pó. O solvente utilizado para determinar as constantes de Washburn foi Tolueno.

5.8. Ensaios de Flotação em Bancada – Célula Mecânica CDC

Os ensaios de flotação foram realizados na célula mecânica CDC (Figura 9) a temperatura ambiente para avaliar a mistura e concentração dos biossurfactantes extraídos na flotação do rejeito de minério de ferro. O pH, rotação e os tempos de condicionamento e flotação foram mantidos constantes em todos os ensaios, sendo esses 3, 900 rpm e 5 minutos, respectivamente. A concentração de rejeito de minério de ferro também se manteve constante em 15% (m/m) , com a concentração de biosurfactante variando de 500 ate 3000 g/t nas proporções entre cada surfactante extraído variando de 0 até 100% (m/m). A vazão de ar foi a vazão natural gerada pela rotação da hélice de 3,0 L min^{-1} .

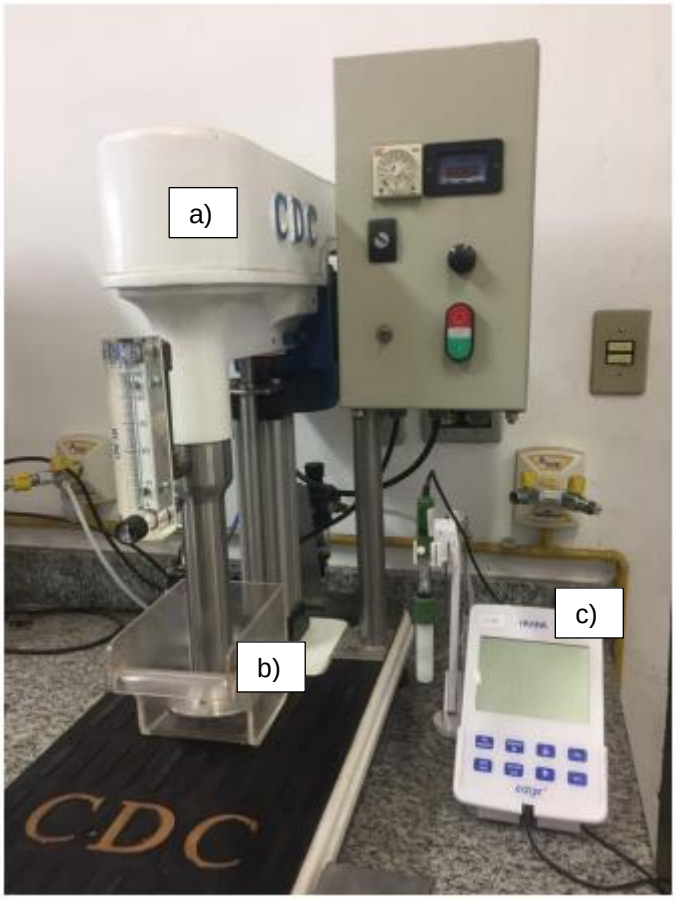


Figura 9 Célula mecânica de flotação CDC a) Agitador Mecânico, b) Célula de Flotação e c) pHmetro

6. Resultados e Discussão

6.1. Análise Química e Mineralógica do Minério de Ferro

Os resultados de análise química realizados por volumetria se encontram na Tabela 2. Os resultados apresentaram um teor de Fe de 13.85%. A determinação de SiO_2, Si e Fe_2O_3 foram feitas pela diferençado ferro total.

Tabela 2 Análise Química Rejeito de Minério de Ferro

Composto	***Fe_2O_3***	***SiO_2***	***Fe***	***Si***
Composição (%)	19.80	80.20	13.85	37.00

A curva de distribuição granulométrica do rejeito de minério de ferro (Figura 10) mostra que 92.57 % da amostra possui tamanho de partícula menor que 105 µm e 15.30 % menor que 20 µm. Esse tamanho de partícula já é considerado como fino em alguns trabalhos e, justamente por se tratar de um rejeito, os materiais com essa granulometria são descartados no beneficiamento mineral (Akdemir, 1997; Nunna et al., 2021; Rubio, 2003; Şahbaz & Demir, 2020).

Além disso, o teor de ferro nesse rejeito é muito inferior ao encontrado nos minérios, sendo que o minério de ferro de Carajás está próximo de 65% e de Itabira está entre 40 e 55% de ferro. Por possuir um teor menor de ferro nesse rejeito, é ideal realizar a flotação direta do mineral de interesse para concentrá-lo.

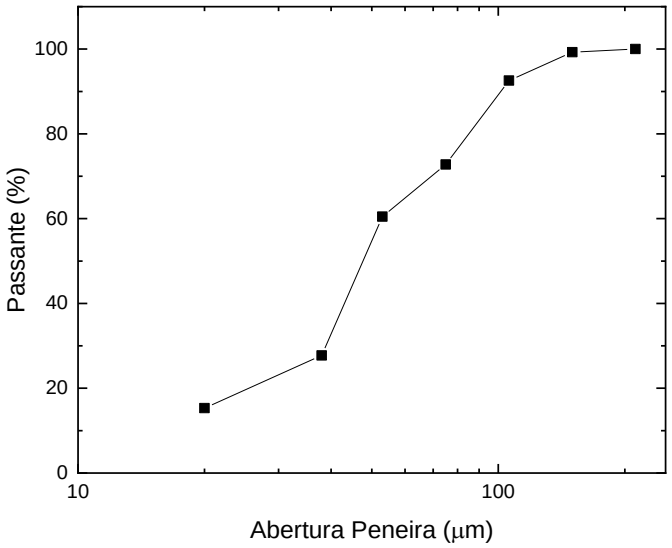


Figura 10 Curva de distribuição granulométrica do rejeito do minério de feita por peneiramento à úmido, partículas variando de +150 μm - 20 μm

6.2. Medidas de Tensão Superficial

Pesquisas relacionadas à avaliação da tensão superficial mostram, que menores valores de tensão superficial para os biosurfactantes extraídos das bactérias *R. opacus* e *R. erythropolis* se encontram em torno de pH 3 (em torno de 30 $mN.m^{-1}$) e sua concentração micelar crítica (CMC) esta em torno de 100 a 1000 mg L^{-1}, essa diminuição da tensão superficial se deve a compostos como polipeptídeos e lipídeos que adsorvem na interface líquido-gás que favorece a formação de espuma (Kurane et al., 1995; Merma et al., 2019; Simões et al., 2020). Em pH alcalino a tensão superficial está entre 40 e 50 mN m^{-1}. As medidas de tensão superficial estão na Figura 11.

Nas concentrações de 100 e 200 $mg.L^{-1}$ a tensão superficial da *R. opacus* e *R. erythropolis* estão em torno de 30 e 32 e 36 e 38 mN m^{-1}, respectivamente, com as tensões superficiais estando entre esses valores, decrescendo com o aumento da fração do biossurfactante da *R. opacus* . Esses valores se mantém constantes para as duas concentrações, pois estão próximos à CMC desses biossurfactantes. Na menor concentração, a tensão superficial está em torno de 44 e 41 mN m^{-1} para *R. opacus* e *R. erythropolis*, respectivamente. Os valores dos biossurfactantes puros estão próximos dos relatos da literatura (30 a 40 mN m^{-1}) (Kim et al., 2017; Kurane et al., 1995; Maeda et al., 1995; Simões et al., 2020).

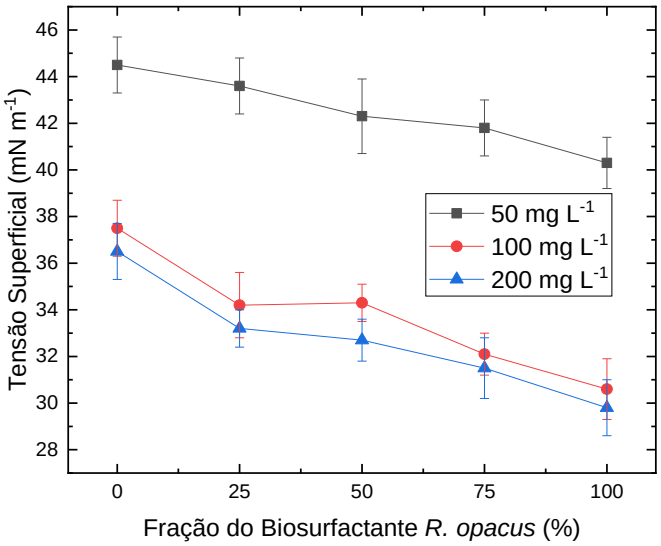


Figura 11 Efeito da mistura dos biossurfactantes extraídos da bactéria *R. opacus* e *R. erythropolis* na tensão superficial da água em pH 3

6.3. Medidas de Potencial Zeta

A Figura 12 apresenta os perfis de potencial zeta da hematita antes e após interação com as misturas de biossurfactante. Antes da interação, os valores de potencial zeta da hematita estão próximo de 10 mV na faixa ácida até pH 5 e próximo de -25 mV para faixa básica a partir de pH 8. Sendo o ponto isoelétrico (PIE) em torno de pH 5.3. Esses valores mostram como a hematita pode interagir com um surfactante aniônico em meio ácido e surfactante catiônico em meio básico, além de estarem com valores próximos com outros relatos na literatura (Bell et al., 1998; Hacha et al., 2018; Kim et al., 2015; Olivera et al., 2017; Simões et al., 2020; Yang et al., 2013).

Após a interação com o biossurfactante, observa-se uma mudança nas propriedades da superfície do mineral. Há deslocamento no valor de pH correspondente ao PIE de pH em torno de 5.3 para ao redor de 3.5 após interação. Esse resultado pode ser devido à adsorção do biossurfactante na superfície do mineral provocado por forças eletrostáticas, uma vez que a hematita apresenta uma carga positiva em relação aos biossurfactantes aniônicos extraídos das bactérias. Não há diferença significativa no PIE de cada mistura, também como na magnitude do potencial zeta nas regiões ácida e básica que se mantém próximos de 10 e –25 mV, respectivamente.

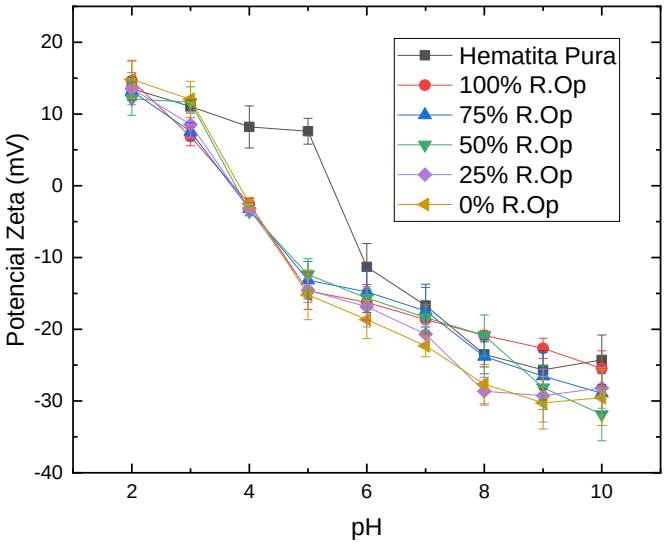
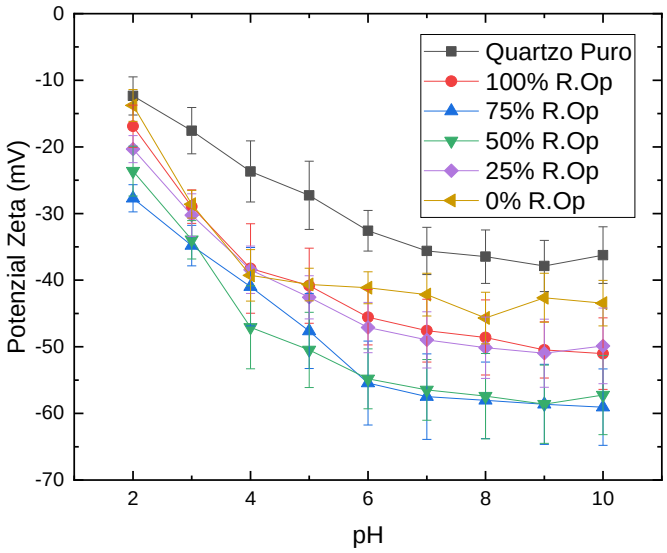


Figura 12 Perfis do potencial zeta da hematita antes e após a interação com as misturas de biosurfactantes

A Figura 13 apresenta os perfis de potencial zeta do quartzo antes e após interação com o biossurfactante. Antes da interação, os valores de potencial zeta do quartzo estão próximos do PIE na faixa ácida (acima de pH 2) e em torno de -30 mV na faixa básica. Esses valores mostram que as partículas de quartzo estão carregadas negativamente, dessa forma, haveria uma repulsão eletrostática entre os biosurfactantes aniônicos e o quartzo. Não ocorre uma mudança no PIE do quartzo após interação com os biosurfactantes, no entanto, há um aumento na magnitude no potencial zeta em relação ao mineral puro. Um aumento na magnitude do potencial zeta pode indicar que essa interação tornou as partículas de quartzo mais hidrofílicas e tendem a não se aglomerar e formar coloides. Valores na região básica antes em torno de -30 mV diminuem para entre -40 e -60 mV após interação, indicando que as partículas de quartzo tendem a formar menos coloides com o biosurfactante adsorvido em sua superfície. Na literatura, há relatos que o PIE se situa em torno de pH 2.0 (Mesquita et al., 2003; Simões et al., 2020).



*F*igura 13 Perfis do potencial zeta da hematita antes e após a interação com as misturas de biosurfactantes

6.4. Estudos de Espectroscopia no Infravermelho

Um dos aspectos importantes das análises por espectroscopia no infravermelho é a possibilidade de identificar os grupos funcionais do coletor e com isso a sua estrutura. Com isso, pode-se entender mais como o biosurfactante interage com o mineral. As Figuras 14 e 15 e as Tabelas 3 e 4 apresentam os principais picos característicos dos biosurfactantes extraídos das bactérias R. opacus e R. erythtropolis.

Em relação ao biosurfactante extraído da R. opacus, a banda na região de 3400 cm^{-1} pode indicar grupo hidroxila e amina, mesmo com a presença de humidade na pastilha de KBr. Em relação aos grupos hidroxilas presentes, essa banda pode ser referente tanto ao estiramento de grupamento álcool como de ácidos carboxílico, presentes em lipídeos e açúcares presentes na bactéria.Um indício da presença de grupos alcoólicos são as bandas em 1044, 1079 e 1103 cm^{-1} referentes ao estiramento de álcoois primários e secundários C-OH. Já a presença de picos em 1044, 1079, 1103, 1205, 1253 e 1337 cm^{-1} contribuem para confirmar a presença de aminas no surfactante, que correspondem ao estiramento C-N. Inclusive, esses estiramentos podem corresponder a grupos amidas, presentes nas proteínas extraídas. Os picos em 2925 e 2854 cm^{-1}, juntamente com picos em 1450 e 1400 cm^{-1} indicam a presença de grupos alcano, correspondentes ao estiramento e aos dobramentos simétricos e assimétricos do carbono hibridizado em sp3. A banda intensa em 1643 cm^{-1} indica a presença de uma carbonila e, devido ao número de onda e à banda em 3400 cm^{-1}, correspoderia aos estiramento da ligação C=O de um ácido carboxílico ou de um grupamento aril-cetona ou amida. Há um indício maior que seja referente a ácidos carboxilicos e amidas presentes na parede celular da bactéria. Os picos em 993, 947 e 697 cm^{-1}, juntamente com a banda intensa em 1643 cm^{-1}, indicam a presença de olefinas presentes em ácidos graxos insaturados que correspondem ao dobramento da ligação C-H presente em olefinas. Os picos em 1337 e 993 cm^{-1} também podem corresponder ao

estiramento do grupo fosfato presente em fosfolipídeos (Pavia et al., 2010; Silverstein et al., 2007; Tohry et al., 2021).

Em relação ao biosurfactante extraído da R. erythropolis, também há uma bandana região de 3400 cm^{-1} que podem corresponder aos grupos hidroxíla e amina, como descrito para o espectro obtido para o surfactante extraído da R. opacus. Com a presença dos picos 1337, 1231 e 1080 cm^{-1} indicando a presença de aminas e o pico em 1080 cm^{-1} indicando a presença de álcoois. Com a ocorrência de um número menor de picos referentes ao espectro da R. opacus, os picos em 2960 e 2930 cm^{-1}, juntamente com picos em 1491, 1474, 1452 e 1400 cm^{-1} indicam a presença de grupos alcano. A banda referente ao grupamento carbonila está em 1645 cm^{-1} que, assim como para o espectro da R. opacus, pode corresponder também a ácido carboxílico e amidas. Os picos em 980, 934 e 899 cm^{-1} também indicam a presença de olefinas presentes em ácidos graxos. Assim como para o espectro obtido para R. opacus, oa bandas em 1337 e 980 cm^{-1} também indicam a presença de fosfatos no biosurfactante.

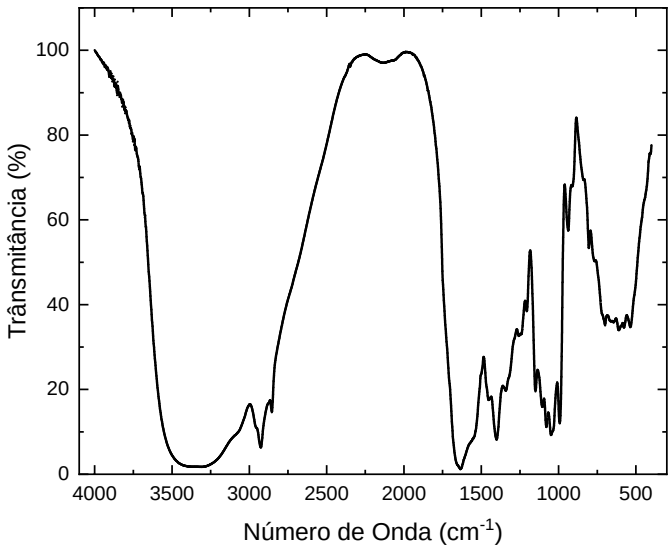


Figura 14 Espectro FTIR do biosurfactante extraído da R. opacus

Tabela 3 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) do biosurfactante extraídos da R. opacus

R. opacus	***Atribuição***
3400	v (O-H) + v (N-H)

2925	v (C-H)
2854	v (C-H)
1643	v (C=O) + v (C=C)
1450	δ (C-H)
1400	δ (C-H)
1337	v (C-N) + v (P=O)
1253	v (C-N)
1205	v (C-N)
1150	v (C-N)
1103	v (C-N) + v (C-OH)
1079	v (C-N) + v (C-OH)
1044	v (C-N) + v (C-OH)
993	δ (C-H) + v (P-O-C)
947	δ (C-H)
697	δ (C-H)

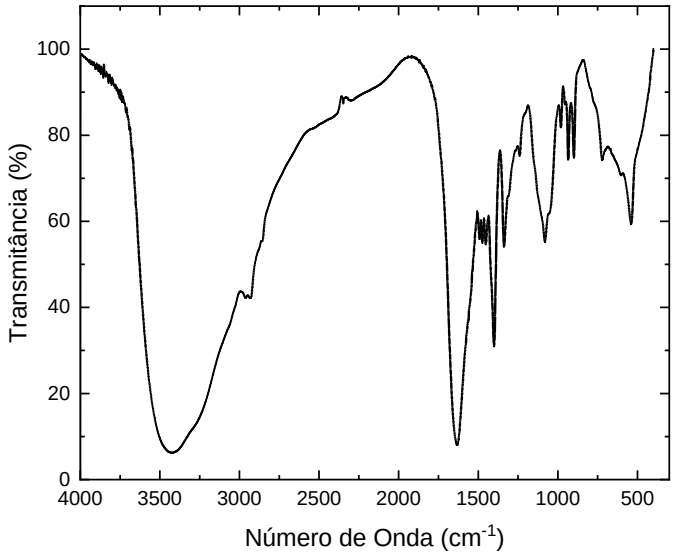


Figura 15 Espectro FTIR do biosurfactante extraído da R. Erythropolis

Tabela 4 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) do biosurfactante extraído da R. erythropolis

R. erythropolis	***Atribuição***
3400	v (O-H) + v (N-H)
2960	v (C-H)
2930	v (C-H)
1645	v (C=O) + v (C=C)
1474	δ (C-H)
1452	δ (C-H)
1400	δ (C-H)
1337	v (C-N) + v (P=O)
1231	v (C-N)
1080	v (C-N) + v (C-OH)
980	δ (C-H) + v (P-O-C)
934	δ (C-H)
899	δ (C-H)

A Figura 16 e a Tabela 5 apresentam o espectro obtido do mineral hematita puro e após condicionamento com os biossurfactantes. As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento dos óxidos de ferro, sendo as bandas em torno de 522 e 473 cm^{-1} correspondentes aos modos de estiramento das ligações Fe-O (Chernyshova et al., 2007; Rendon, 1981).

Os picos característicos da hematita se mantém nos espectros após a interação com os biosurfactantes. A maior intensidade das banda em 1643 e 1645 cm^{-1} podem indicar a presença dos grupos cetona e alceno que adsorveram na superfície mineral. Isso também ocorre para as bandas referentes aos estiramentos C-H, N-H, C-OH e C-N em 2925, 2854 e 1080 cm^{-1} , respectivamente, que se tornam mais intensas nos espectros com o mineral

interagido com o surfactante, reforçando que o surfactante foi de fato adsorvido na superfície da hematita.

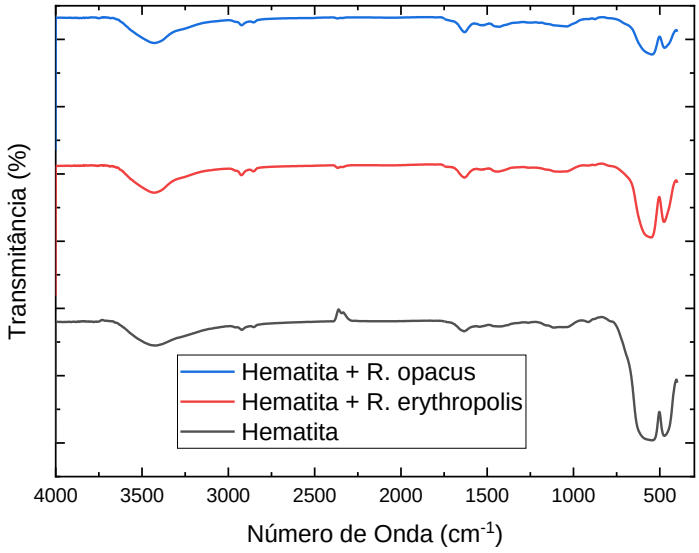


Figura 16 Espectros FTIR da hematita antes e após a interação com os biossurfactantes

Tabela 5 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) da Hematita antes e após condicionamento

Hematita	***Hematita + R. erythropolis***	***Hematita + R. opacus***	***Atribuição***
473	475	472	v (Fe-O)
522	523	524	v (Fe-O)
-	1643	1645	v (C=O) + v (C=C)
-	2925	2922	v (C-H)
	2854	2853	v (C-H)
	1080	1080	v (C-N) + v (C-OH)

A Figura 17 e a Tabela 6 apresentam o espectro obtido do mineral quartzo puro e após condicionamento com os biossurfactantes. As bandas em torno de 460 e 689 cm^{-1} correspondem ao dobramento assimétrico das ligações Si-O-Si

e simétrico da ligação Si-O. Já as bandas em tono de 783 e 1090 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico Si-O e assimétrico da ligação Si-O (X. Z. Li, 2017).

Há maior dificuldade em observar uma maior intensidade nos picos característicos dos biosurfactantes. Isso indicaria que o surfactante adsorve menos na superfície do quartzo em relação à hematita. Ainda assim, as bandas em torno de 2925 e 1640 cm^{-1} se mostram mais intensas nos espectros da quartzo com os biosurfactantes. Isso poderia indicar que os biossurfactantes são mais seletivos para hematita que para o quartzo, adsorvendo mais e msua superfície e, por consequência, hidrofobitizando mais o mineral de interesse.

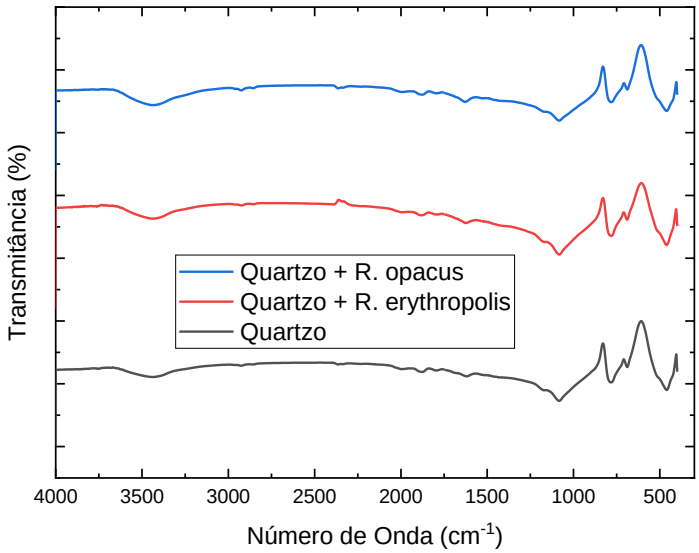


Figura 17 Espectros FTIR do quartzo antes e após a interação com os biossurfactantes

Tabela 6 Principais Frequências Vibracionais (cm-1) do Quartzo antes e após condicionamento

Quartzo	***Quartzo + R. erythropolis***	***Quartzo + R. opacus***	***Atribuição***
460	468	461	δ (Si-O-Si)
689	691	688	δ (Si-O)
783	783	781	v (Si-O)
1090	1092	1091	v (Si-O)
-	1645	1643	v (C=O) + v (C=C)
-	2925	2923	v (C-H)

6.5. Medições de Ângulo de Contato

Os minerais hematita e quartzo são naturalmente hidrofílicos e possuem um ângulo de contato com a água, relativamente baixo. Esses estão em torno de 40° e 20°, respectivamente, com uma leve variação com o pH, mas ainda se mantén nessa faixa (Q. Cao et al., 2015; Janczuk & Zdziennicka, 1994; Sobolev et al., 2000; Sygusch & Rudolph, 2021). Com a adsorção de biosurfactante na supperfície mineral, as partículas se tornam mais hidrofóbicas e seu ângulo de contato com a água aumenta.

As medidas de ângulo de contato estão representadas na figura 18. Pode-se observar que os ângulos de contato dos minerais aumentaram após a interação com os biosurfactantes. Para o quartzo, o ângulo de contato aumento de 20° para 40 e 48° para *R. opacus* e *R. erythropolis*, respectivamente. Já a hematita, obteve um aumento de 40° para 62 e 70°, respectivamente. Os valores das misturas entre cada biosurfactante ficaram entre os valores obtidos para cada surfactante puro, decrescendo em ambos casos com o aumento da surfactante da *R. opacus*. Dessa forma, o biosurfactante da *R. erythropolis* torna a superfície mineral mais hidrofóbica que o da *R. opacus* e o efeito da mistura não apresenta sinergia ou antagonismo no valor do ângulo de contato. Assim, os valores das misturas ficam entre os valores dos biossurfactantes puros.

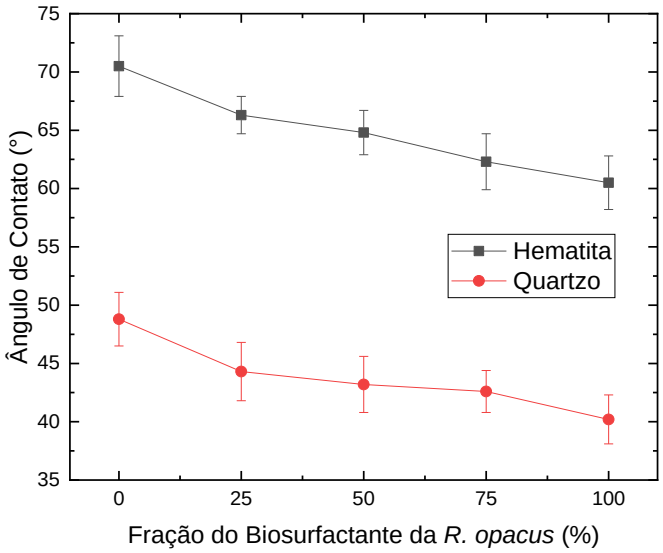


Figura 18 Ângulo de contato dos minerais hematita e quartzo depois de condicionados com os surfactantantes extraídos da *R. opacus* e *R. erythropolis* (C = 100 mg L^{-1})

6.6. Ensaios de Flotação

É possível observar que de fato ocorre a concentração do mineral de interesse tanto na espuma mineralizada (Figura 19) quanto nos produtos da bioflotação (Figuras 20). A partir de um rejeito de cor marrom, obtem-se um concentrado de cor preta e um rejeito de cor mais esbranquiçada, sugerindo que o mineral de interesse está presente em maior quantidade no concentrado devido à cor mais escura. Esse resultado qualitativo corrobora com os resultados quantitativos. É importante notar que no pH dos ensaios (pH próximo de 3) se encontra no ponto isoelétrico da hematita com os biossurfactantes. Dessa forma, há a tendência do coloide hematita-biorreagente se agregar em flocos, facilitando a recuperação desse mineral de interesse, além de maior adsorção do coletor na superfície mineral.

Figura 19 Espuma mineralizada do ensaio de flotação: 2000 g/t 900 rpm Rhodococcus opacus 5min de condicionamento e 5 min de flotação

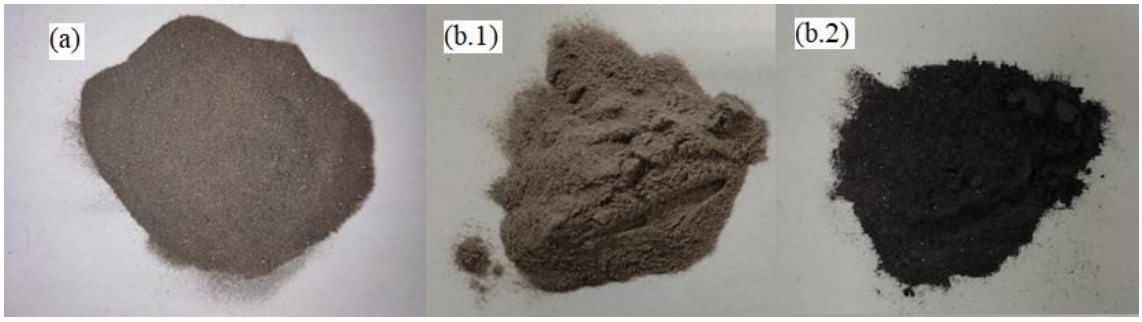


Figura 20 (a) amostra inicial (rejeito de flotação industrial, (b) rejeito da bioflotação e (c) concentrado da bioflotação após a flotação direta da hematita.

As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados do efeito da mistura dos biossurfactantes no teor de ferro e na recuperação metalúrgica para as concentrações totais de 500, 1000, 2000 e 3000 g/t de biossurfactante. Os maiores teores de ferro (%) foram obtidos com a concentração de 1000 g/t variando entre 33,5 e 48,8 %, sendo o maior teor de 48,8 % de ferro (m/m) na fração contendo 25 % do biossurfactante obtido da *R. opacus*. Há um resultado similar na concentração de 500 g/t utilizando apenas o material obtido da *R. erythropolis*, alcançando um teor de 37,9 % e nas concentrações de 2000 g/t com teores de ferro acima de 30% nos ensaios em que há adição do reagente proveniente da *R. opacus*.

Em relação à recuperação metalúrgica, a maior quantidade de ferro foi com a maior quantidade de bioreagente nos ensaios com 3000 g/t. A maior recuperação obtida foi no ensaio em que apenas o biossurfactante extraído da *R. erythropolis* foi utilizado, alcançando um recuperação de 85%. Com o aumento da proporção do material extraído da *R. opacus*, esse valor dimuniu, progressivamente, para 64%. Essa diminuição ocorre, possivielmente, devido ao aumento na geração de espuma que o bioreagente da *R. opacus* proporciona ao sistema em relação ao biossurfactante da *R. erythropolis* (Figuras 21 e 22). Nas mesmas condições, o surfactante extraído da *R. opacus* gera mais espuma em relação à *R. erythropolis*, enquanto a *R. erythropolis* torna o material particulado mais hidrofóbico. (Ana Elisa C. Botero et al., 2008; Goswami et al., 2018; Mulbry, 1994; Pereira et al., 2021; Simões et al., 2020). É recorrente na literatura que

uma quantidade maior de espuma colabora para que todo material particulado flote em maior quantidade (Şahbaz & Demir, 2020; Sivamohan, 1990; Zhang et al., 2019).

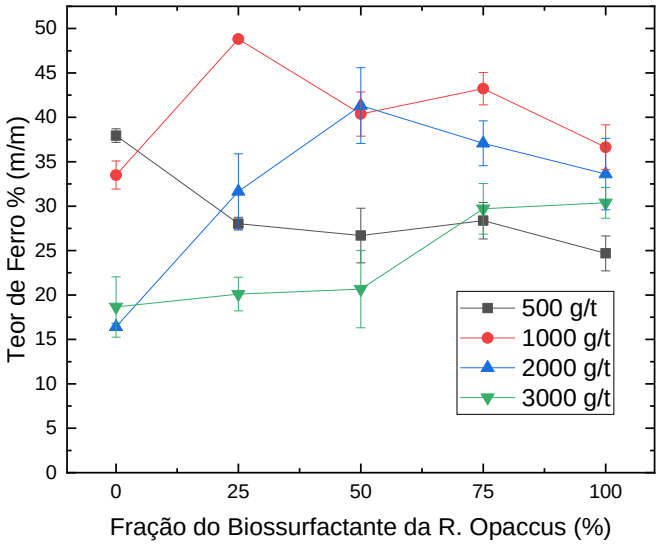


Figura 21 Efeito da mistura dos biossurfactantes no teor de ferro na flotação de rejeito de minério do ferro utilizando célula mecânica CDC, tamanho de partículas +150 µm -20 µm, tempo de flotação 5 min, tempo de condicionamento 5 min

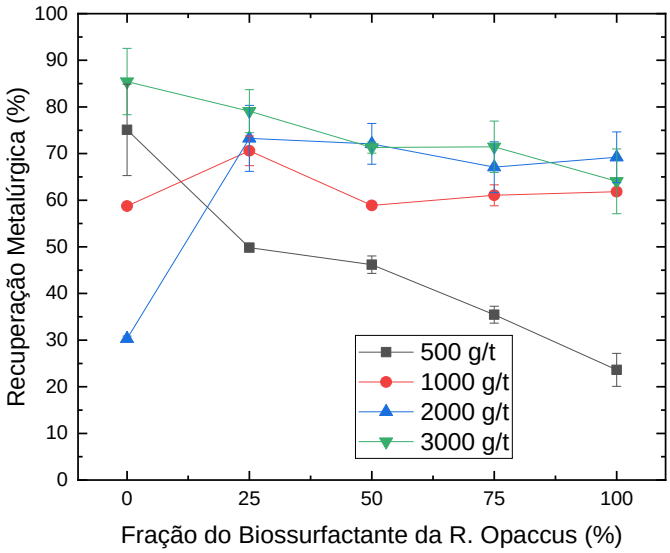


Figura 22 Efeito da mistura dos biossurfactantes na na recuperação metalúrgica na flotação de rejeito de minério do ferro utilizando célula mecânica CDC, tamanho de partículas +150 µm -20 µm, tempo de flotação 5 min, tempo de condicionamento 5 min

Outro fenômeno que uma abundância de espuma também contriubui, é o aumento de particulas finas e ultrafinas dentro na estrutura da espuma que acabam sendo coletadas. Visualmente, o biossurfactante extraído da *Rhodococcus opacus* produz mais espuma e um tamanho de bolha maior em relação ao material obtido da *Rhodococcus erythropolis* (Figuras 23 e 24). Como essa fração fina é composta tanto pelo mineral de interesse como pela ganga, é evidente que ambos sejam coletados. Outros ensaios que, da mesma forma, apresentam valores mais altos de recuperação, são os ensaios com 1000 g/t em todas frações, em 2000 g/t com a presença da *R. opacus* e o ensaio com 500 g/t de *R. erythropolis* com valores acima de 60 % para uma única etapa de flotação (*rougher*). Os menores valores de recuperação foram obtidos com a menor quantidade de reagente (500 g/t), que diminuiu com a adição do surfactante proveniente da *R. opacus*.

É natural que a recuperação seja mais elevada quando uma quantidade maior de biosurfactante é empregada, uma vez que há geração de mais espuma e maior presença de reagente para adsorver na superfície mineral. No entando, isso também corrobora para o aumento de ganga no coletado (Derjaguin & Dukhin, 1993; Miettinen et al., 2010; Şahbaz & Demir, 2020; Sivamohan, 1990;

Tadesse et al., 2019). Portanto, dos resultados obtidos, seria mais interessante empregar 1000 g/t de surfactante na proporção de 1:3 *opacus/erythropolis*, uma vez que essa é a condição com o maior teor de ferro (48,8%) e uma recuperação metalúrgica de 70,0 %. Mesmo que outros ensaios possuam uma recuperação maior, é necessário utilizar mais que o dobro de reagente.

Dessa forma, é importante balancear hidrofobização e afinidade da superfície mineral, a estabilidade e geração de espuma e a quantidade de reagente empregada para obter tanto um teor quanto recuperação mais elevadas.

Figura 23 Concentrado do ensaio de flotação 3000 g/t R. opacus 100 %

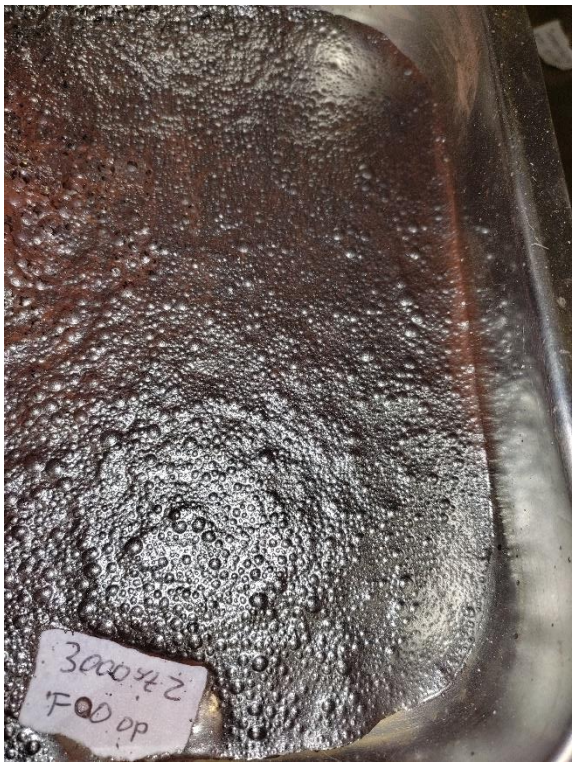


Figura 24 Concentrado do ensaio flotação 3000 g/t R. opacus 0 %

7. Conclusão

- O rejeito apresenta 92.57% do tamanho de partícula abaixo de 105 µm e 15.30 % abaixo de 20 µm.
- Os ensaios de tensão superficial mostraram que os biosurfactantes extraídos das R. opacus e R. erythropolis podem reduzir a tensão superficial na interface ar-líquido. A tensão superficial da água diminuiu de 72 mN m^{-1} para em torno de 30 e 32 mN m^{-1} e 36 e 38 mN m^{-1}, respectivamente.
- Os ensaios de potencial zeta para o mineral e a interação mineral/biossurfactante mostraram os seguintes pontos isoelétricos (PIE): próximo a pH 5.3 para a hematita, enquanto que o PIE do quartzo se encontra abaixo de pH 2.0. A interação hematita/biossurfactante deslocou o PIE da hematita de pH 5.3 para em torno de pH 3.5. Já para a interação quartzo/biosurfactante não foi possível observar uma mudança no PIE mas na magnitude do potencial zeta. Dessa forma, pode-se sugerir que o mecanismo predominante de adsorção são as interações eletrostáticas entre superfície mineral de surfactante.
- Foram identificados os possíveis grupos funcionais pelos espectros de absorção na região do infravermelho presentes nos mineraise biosurfactantes. Há presença dos grupamentos Fe-O e Si-O na hematita e no quartzo, respectivamente, e os grupos funcionais O-H, N-H, C-N, P=O e C=O presentes em ambos biosurfactantes. Também foi possível identificar que os surfactantes foram adsorvidos na superfície mineral devido ao surgimento de picos característicos dos biosurfactantes após a interação desses com o mineral.
- As medidas de ângulo de contato identificaram que a superfície da hematita se tornou mais hidrofóbica após a interação com os biosurfactantes, aumentando seu ângulo de contato de 40° para 62° e 70° com a adição do surfactante extraído da *R. opacus* e da *R. erythropolis*, respectivamente. Já o quartzo obteve um aumento de 20° para 40° e 48°, sendo menos hidrofóbico que a hematita.

- Já os ensaios de flotação demonstraram valores altos no teor de ferro e na recuperação metalúrgica, sendo o melhor ensaio na proporção de 1:3 de *R. opacus/R. erythropolis* com 1000 g/t de biosurfactante, alcançando um teor de 48.8% de ferro e uma recuperação de 70%. Assim, pode-se sugerir que a mistura entre esses biosurfactantes pode auxiliar na concnetração da hematita nesse rejeito de minério de ferro embora outros parâmetros também tenham que ser estudados mais a fundo.

8. Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, propõe-se realizar ensaios usando um circuito de flotação (*rougher, cleaner e scavenger*) com o intuito de aumentar a recuperação e o teor de ferro no concentrado e no rejeito.

Também é sugerido otimizar mais parâmetros como concentração de rejeito na célula de flotação, vazão de ar e agitação da hélice, assim como determinar a quantidade e modelo de adsorção nos surfactantes na superfície mineral.

Outros ensaios para aprofundar os estudos a respeito da morfologia da espuma gerada pelas misturas desses dois biosurfactantes como estabilidade, altura, tamanho de bolha e persistência podem ser realizados futuramente.

9. Referências

Akbari, S., Abdurahman, N. H., Yunus, R. M., Fayaz, F., & Alara, O. R. (2018). Biosurfactants—a new frontier for social and environmental safety: a mini review. *Biotechnology Research and Innovation*, *2*(1), 81–90. https://doi.org/10.1016/j.biori.2018.09.001

Akdemir, Ü. (1997). Shear flocculation of fine hematite particles and correlation between flocculation, flotation and contact angle. *Powder Technology*, *94*(1), 1–4. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03216-6

Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, *393*(February), 122383. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383

Araujo, A. C., Viana, P. R. M., & Peres, A. E. C. (2005). Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, *18*(2 SPEC. ISS.), 219–224. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.023

Atkins, P. W. (2012). *Físico-Química, vol. 2* (R. de J. GEN (ed.)).

Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, *276*(1), 47–52. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048

BALTAR, C. A. M. (2018). Fundamentos da Flotação. In *Tratamento de Minerios* (6th ed., pp. 383–459).

Banat, I. M., Carboué, Q., Saucedo-Castañeda, G., & de Jesús Cázares-Marinero, J. (2021). Biosurfactants: The green generation of speciality chemicals and potential production using Solid-State fermentation (SSF) technology. *Bioresource Technology*, *320*(August 2020). https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124222

Behera, S. K., & Mulaba-Bafubiandi, A. F. (2017). Microbes Assisted Mineral Flotation a Future Prospective for Mineral Processing Industries: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *38*(2), 96–105. https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1262861

Bell, K. S., Philp, J. C., Aw, D. W. J., & Christofi, N. (1998). A review: The genus Rhodococcus. *Journal of Applied Microbiology*, *85*(2), 195–210. https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.1998.00525.x

Beni, A. A., & Esmaeili, A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, *17*, 100503. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503

Bognolo, G. (1999). Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *152*(1–2), 41–52. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00684-0

Botero, Ana Elisa C., Torem, M. L., & de Mesquita, L. M. S. (2008). Surface chemistry fundamentals of biosorption of Rhodococcus opacus and its effect in calcite and magnesite flotation. *Minerals Engineering*, *21*(1), 83–92. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.08.019

Botero, Ana Elisa Casas, Torem, M. L., & Souza de Mesquita, L. M. (2007). Fundamental studies of Rhodococcus opacus as a biocollector of calcite and magnesite. *Minerals Engineering*, *20*(10), 1026–1032. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.03.017

Boyle, A. W., Silvin, C. J., Hassett, J. P., Nakas, J. P., & Tanenbaum, S. W. (1992). Bacterial PCB biodegradation. *Biodegradation*, *3*(2–3), 285–298. https://doi.org/10.1007/BF00129089

Briglia, M. (1996). *Degrading 2 , 4 , 6-Trichlorophenol*. *17*, 23–30.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 309–319.

Cao, M., Bu, H., & Gao, Y. (2021). A mixed collector system for columbite-tantalite flotation. *Minerals Engineering*, *161*(December 2020), 106715. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106715

Cao, Q., Cheng, J., Wen, S., Li, C., Bai, S., & Liu, D. (2015). A mixed collector system for phosphate flotation. *Minerals Engineering*, *78*, 114–121.

https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.020

Capponi, F., Matiolo, E., G Nunes, D., Rubio, J., & Perez Guerrero, C. (2019). *Advances in Flotation of Minerals Fines*. *May*.

Cayllahua, J. E. B., & Leonardo, T. M. (2010). Biosorption of aluminum ions onto Rhodococcus opacus from wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, *161*(1–2), 1–8. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.025

Chernyshova, I. V., Hochella, M. F., & Madden, A. S. (2007). Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *9*(14), 1736–1750. https://doi.org/10.1039/b618790k

Crundwell, F. K. (2016). On the mechanism of the flotation of oxides and silicates. *Minerals Engineering*, *95*, 185–196. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.017

Derjaguin, B. V., & Dukhin, S. S. (1993). Theory of flotation of small and medium-size particles. *Progress in Surface Science*, *43*(1–4), 241–266. https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90034-S

Dianzuo, W., & Somasundaran, P. (2006). Mineral – flotation reagent equilibria. *Developments in Mineral Processing*, *17*, 73–141. https://doi.org/10.1016/S0167-4528(06)17004-0

Dwyer, R., Bruckard, W. J., Rea, S., & Holmes, R. J. (2012). Bioflotation and bioflocculation review: Microorganisms relevant for mineral beneficiation. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, *121*(2), 65–71. https://doi.org/10.1179/1743285512Y.0000000005

Edzwald, J. K. (2010). Dissolved air flotation and me. *Water Research*, *44*(7), 2077–2106. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.040

El-Batanoney, M., Abdel-Moghny, T., & Ramzi, M. (1999). The effect of mixed surfactants on enhancing oil recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, *2*(2), 201–205. https://doi.org/10.1007/s11743-999-0074-7

Filippov, L. O., Filippova, I. V., & Severov, V. V. (2010). The use of collectors

mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering*, *23*(2), 91–98. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.007

Filippov, L. O., Severov, V. V., & Filippova, I. V. (2014). An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*, *127*, 62–69. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.01.002

Filippov, Lev O., Filippova, I. V., Kaba, O. B., & Fornasiero, D. (2021). In-situ study of the kinetics of phosphoric acid interaction with calcite and fluorapatite by Raman spectroscopy and flotation. *Minerals Engineering*, *162*(December 2020), 106729. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106729

Filippov, Lev O., Silva, K., Piçarra, A., Lima, N., Santos, I., Bicalho, L., Filippova, I. V., & Peres, A. E. C. (2021). Iron ore slimes flotation tests using column and amidoamine collector without depressant. *Minerals*, *11*(7), 1–22. https://doi.org/10.3390/min11070699

Filippova, I. V., Filippov, L. O., Duverger, A., & Severov, V. V. (2014). Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH. *Minerals Engineering*, *66*, 135–144. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.009

Finnerty, W. R. (1994). Biosurfactants in environmental biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, *5*(3), 291–295. https://doi.org/10.1016/0958-1669(94)90031-0

Freundlich, H. . (1906). Über die absorption in lösungen. *Universität Leipzig*.

Fuerstenau, D. W., & Pradip. (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, *114–115*, 9–26. https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006

Gao, Z., Bai, D., Sun, W., Cao, X., & Hu, Y. (2015). Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture. *Minerals Engineering*, *72*, 23–26. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.025

Gaur, Vivek K., Sharma, P., Sirohi, R., Varjani, S., Taherzadeh, M. J., Chang, J.-S., Yong Ng, H., Wong, J. W. C., & Kim, S.-H. (2022). Production of biosurfactants from agro-industrial waste and waste cooking oil in a circular bioeconomy: An overview. *Bioresource Technology*, *343*(August 2021), 126059. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126059

Gaur, Vivek Kumar, Regar, R. K., Dhiman, N., Gautam, K., Srivastava, J. K., Patnaik, S., Kamthan, M., & Manickam, N. (2019). Biosynthesis and characterization of sophorolipid biosurfactant by Candida spp.: Application as food emulsifier and antibacterial agent. *Bioresource Technology*, *285*(January), 121314. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121314

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption. Part XI.* A System. *Journal of the Chemical Society*, *846*, 3973–3993. https://doi.org/https://doi.org/10.1039/jr9600003973

Goodfellow, M., Thomas, E. G., Ward, A. C., & James, A. L. (1990). Classification and Identification of Rhodococci. *Zentralblatt Fur Bakteriologie*, *274*(3), 299–315. https://doi.org/10.1016/S0934-8840(11)80687-0

Goswami, L., Manikandan, N. A., Dolman, B., Pakshirajan, K., & Pugazhenthi, G. (2018). Biological treatment of wastewater containing a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons using the oleaginous bacterium Rhodococcus opacus. *Journal of Cleaner Production*, *196*, 1282–1291. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.070

Gupta, P. L., Rajput, M., Oza, T., Trivedi, U., & Sanghvi, G. (2019). Eminence of Microbial Products in Cosmetic Industry. *Natural Products and Bioprospecting*, *9*(4), 267–278. https://doi.org/10.1007/s13659-019-0215-0

Hacha, R. R., LeonardoTorem, M., Gutiérrez Merma, A., & da Silva Coelho, V. F. (2018). Electroflotation of fine hematite particles with Rhodococcus opacus as a biocollector in a modified Partridge–Smith cell. *Minerals Engineering*, *126*(April), 105–115. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.025

Han, M. &. (1999). Zeta potential measurement of bubbles in DAF process and

its effect on the removal efficiency. *Water Supply*, *17*, 177–182.

Han, Mooyoung, & Dockko, S. (1999). Zeta potential measurement of bubbles in DAF process and its effect on the removal efficiency. *Water Supply*, *17*(3–4), 177–182. https://doi.org/10.1007/bf02830128

Heinänen, J., Jokela, P., & Ala-Peijari, T. (1995). Use of dissolved air flotation in potable water treatment in Finland. *Water Science and Technology*, *31*(3–4), 225–238. https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00220-H

Heiss, G. S., Gowan, B., & Dabbs, E. R. (1992). Cloning of DNA from a Rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters*, *99*, 221–226.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, *25*(3–4), 171–193. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00053-6

Horowitz, S., Gilbert, J. N., & Griffin, W. M. (1990). Isolation and characterization of a surfactant produced by Bacillus licheniformis 86. *Journal of Industrial Microbiology*, *6*(4), 243–248. https://doi.org/10.1007/BF01575868

Houot, R. (1983). Beneficiation of iron ore by flotation - Review of industrial and potential applications. *International Journal of Mineral Processing*, *10*(3), 183–204. https://doi.org/10.1016/0301-7516(83)90010-8

Ignatkina, V. A., Bocharov, V. A., Aksenova, D. D., & Kayumov, A. A. (2017). Zeta Potential of the Surface of Ultrafine Sulfides and Floatability of Minerals. *MINERAL PROCESSING OF NONFERROUS METALS*, *58*(2), 95–100.

Jahan, R., Bodratti, A. M., Tsianou, M., & Alexandridis, P. (2020). Biosurfactants, natural alternatives to synthetic surfactants: Physicochemical properties and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, *275*, 102061. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102061

Janczuk, B., & Zdziennicka, A. (1994). A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements. *Journal of*

Materials Science, *29*(13), 3559–3564. https://doi.org/10.1007/BF00352063

Johnson, P., Trybala, A., Starov, V., & Pinfield, V. J. (2021). Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, *288*. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102340

Kappeli, O., & Finnerty, W. R. (1979). Partition of alkane by an extracellular vesicle derived from hexadecane-grown Acinetobacter. *Journal of Bacteriology*, *140*(2), 707–712. https://doi.org/10.1128/jb.140.2.707-712.1979

Kaushal, A., & Singh, S. K. (2017). Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: A review. *Int. J. Hydrog*, *1*, 1–8.

Kawatra, S. K., & Eisele, T. C. (1992). 1 Froth Flotation - Fundamental Principles. *Recovery of Pyrite in Coal Flotation: Entrainment or Flotation*, 1–30.

Kim, G., Choi, J., Silva, R. A., Song, Y., & Kim, H. (2017). Feasibility of bench-scale selective bioflotation of copper oxide minerals using Rhodococcus opacus. *Hydrometallurgy*, *168*, 94–102. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.029

Kim, G., Park, K., Choi, J., Gomez-Flores, A., Han, Y., Choi, S. Q., & Kim, H. (2015). Bioflotation of malachite using different growth phases of Rhodococcus opacus: Effect of bacterial shape on detachment by shear flow. *International Journal of Mineral Processing*, *143*, 98–104. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.09.012

Kinnunen, P., Miettinen, H., & Bomberg, M. (2020). *Review of Potential Microbial Effects on Flotation*. *Figure 1*, 1–14. https://doi.org/10.3390/min10060533

Kurane, R., Hatamochi, K., Kakuno, T., Kiyohara, M., Tajima, T., Hirano, M., & Taniguchi, Y. (1995). Microbial Flocculant. Part IX. Chemical Structure of Lipid Bioflocculant Produced by Rhodococcus Erythropolist. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, *59*(9), 1652–1656. https://doi.org/10.1271/bbb.59.1652

Kurane, R., & Tomizuka, N. (1992). Towards New-Biomaterial Produced by Microorganism. Bioflocculant and Bioabsorbent. *Special Articles on Chemistry and Technology for Recycling Inorganic and Organic Materials. NIPPON KAGAKU KAISHI, 5*, 453–463. https://doi.org/10.1246/nikkashi.1992.453

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, *38*(11), 2221–2295.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, *40*(9), 1361–1403.

Li, D., Yin, W., Liu, Q., Cao, S., Sun, Q., Zhao, C., & Yao, J. (2017). Interactions between fine and coarse hematite particles in aqueous suspension and their implications for flotation. *Minerals Engineering*, *114*(May), 74–81. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.09.012

Li, X. Z. (2017). Flotation separation of quartz from collophane using an amine collector and its adsorption mechanisms. *Powder Technology*, *318*, 224–229.

Lima, N. P., Silva, K., Souza, T., & Filippov, L. (2020). The characteristics of iron ore slimes and their influence on the flotation process. *Minerals*, *10*(8), 1–11. https://doi.org/10.3390/min10080675

Liu, B., Liu, J., Ju, M., Li, X., & Yu, Q. (2016). Purification and characterization of biosurfactant produced by Bacillus licheniformis Y-1 and its application in remediation of petroleum contaminated soil. *Marine Pollution Bulletin*, *107*(1), 46–51. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.025

Lotter, N. O., & Bradshaw, D. J. (2010). The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. *Minerals Engineering*, *23*(11–13), 945–951. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.011

Lu, G. W. (2010). Emulsions and microemulsions for topical and transdermal drug delivery. *In Elsevier, Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems*, 59–94.

Maeda, M., Chung, S. Y., Song, E., & Kudo, T. (1995). Multiple genes encoding 2,3-dihydroxybiphenyl 1,2-dioxygenase in the gram- positive polychlorinated biphenyl-degrading bacterium Rhodococcus erythropolis TA421, isolated from a termite ecosystem. *Applied and Environmental Microbiology*, *61*(2), 549–555. https://doi.org/10.1128/aem.61.2.549-555.1995

Manga, E. B., Celik, P. A., Cabuk, A., & Banat, I. M. (2021). Biosurfactants: Opportunities for the development of a sustainable future. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 101514. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101514

Marchant, R., & Banat, I. M. (2012). Microbial biosurfactants: Challenges and opportunities for future exploitation. *Trends in Biotechnology*, *30*(11), 558–565. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.07.003

Maree, W., Kloppers, L., Hangone, G., & Oyekola, O. (2017). The effects of mixtures of potassium amyl xanthate (PAX) and isopropyl ethyl thionocarbamate (IPETC) collectors on grade and recovery in the froth flotation of a nickel sulfide ore. *South African Journal of Chemical Engineering*, *24*, 116–121. https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.07.001

Merma, A. G., Olivera, C. A. C., Hacha, R. R., Torem, M. L., & Santos, B. F. Dos. (2019). Optimization of hematite and quartz BIOFLOTATION by AN artificial neural network (ANN). *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(3), 3076–3087. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.022

Mesquita, L. M. S., Lins, F. F., & Torem, M. L. (2003). Interaction of a hydrophobic bacterium strain in a hematite-quartz flotation system. *International Journal of Mineral Processing*, *71*(1–4), 31–44. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00028-0

Miethling, R., & Karlson, U. (1996). Accelerated mineralization of pentachlorophenol in soil upon inoculation with Mycobacterium chlorophenolicum PCP1 and Sphingomonas chlorophenolica RA2. *Applied and Environmental Microbiology*, *62*(12), 4361–4366. https://doi.org/10.1128/aem.62.12.4361-4366.1996

Miettinen, T., Ralston, J., & Fornasiero, D. (2010). The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, *23*(5), 420–437. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.006

Mishra, B. (2013). Corrosion Characterization of Advanced Steels for Use in the Oil & Gas Industry. *International Journal of Metallurgical Engineering*, *2013*(2), 221–229. https://doi.org/10.5923/j.ijmee.20130202.14

Mishra, S., Lin, Z., Pang, S., Zhang, Y., Bhatt, P., & Chen, S. (2021). Biosurfactant is a powerful tool for the bioremediation of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, *418*(May), 126253. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126253

Morita, T., Fukuoka, T., Imura, T., & Kitamoto, D. (2013). Accumulation of cellobiose lipids under nitrogen-limiting conditions by two ustilaginomycetous yeasts, Pseudozyma aphidis and Pseudozyma hubeiensis. *FEMS Yeast Research*, *13*(1), 44–49. https://doi.org/10.1111/1567-1364.12005

Mulbry, W. W. (1994). Purification and characterization of an inducible s-triazine hydrolase from Rhodococcus corallinus NRRL B-15444R. *Applied and Environmental Microbiology*, *60*(2), 613–618. https://doi.org/10.1128/aem.60.2.613-618.1994

Mulligan, C. N. (2009). Recent advances in the environmental applications of biosurfactants. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, *14*(5), 372–378. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.06.005

Neu, T. R. (1996). Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces. *Microbiological Reviews*, *60*(1), 151–166. https://doi.org/10.1128/mmbr.60.1.151-166.1996

Ni, C., Bu, X., Xia, W., Peng, Y., & Xie, G. (2018). Effect of slimes on the flotation recovery and kinetics of coal particles. *Fuel*, *220*(November 2017), 159–166. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.003

Nitschke, M., & Pastore, G. M. (2002). Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. *Quimica Nova*, *25*(5), 772–776. https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500013

Nunna, V., Suthers, S. P., Pownceby, M. I., & Sparrow, G. J. (2021). Beneficiation Strategies for Removal of Silica and Alumina from Low-Grade Hematite-Goethite Iron Ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *00*(00), 1–19. https://doi.org/10.1080/08827508.2021.2003353

Offringa, G. (1995). Dissolved air flotation in Southern Africa. *Water Science and Technology*, *31*(3–4), 159–172. https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00214-8

Olivera, C. A. C., Merma, A. G., Puelles, J. G. S., & Torem, M. L. (2017). On the fundamentals aspects of hematite bioflotation using a Gram positive strain. *Minerals Engineering*, *106*, 55–63. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.017

Parekh, N. R., Walker, A., Roberts, S. J., & Welch, S. J. (1994). Rapid degradation of the triazinone herbicide metamitron by a Rhodococcus sp. isolated from treated soil. *Journal of Applied Bacteriology*, *77*(5), 467–475. https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1994.tb04389.x

Pattanaik, A., & Venugopal, R. (2018). Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. *Colloids and Interface Science Communications*, *25*(May), 41–65. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.06.003

Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2010). *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning.

Pereira, A. R. M., Hacha, R. R., Torem, M. L., Merma, A. G., Silvas, F. P. C., & Abhilash, A. (2021). Direct hematite flotation from an iron ore tailing using an innovative biosurfactant. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, *56*(17), 2978–2988. https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1873374

Polman, J. K., Miller, K. S., Stoner, D. L., & Breckenridge, C. R. (1994). Solubilization of bituminous and lignite coals by chemically and biologically synthesized surfactants. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *61*(1), 11–17. https://doi.org/10.1002/jctb.280610103

Quast, K. (2017). Literature review on the use of natural products in the flotation

of iron oxide ores. *Minerals Engineering*, *108*, 12–24. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.01.008

Rao, K. H., Antti, B. M., & Forssberg, K. S. E. (1990). Flotation of mica minerals and selectivity between muscovite and biotite while using mixed anionic/cationic collectors. *Minerals and Metallurgical Processing*, *7*(3), 127–132. https://doi.org/10.1007/bf03403286

Rendon, J. L. (1981). IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. *Clay Minerals, 16*(4), 375–382.

Rodrigues, R. T., & Rubio, J. (2007). DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, *82*(1), 1–13. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.07.019

Rubio, J. C. (2003). Advances in flotation of mineral fines. *In Proceedings XXII International Mineral Processing Congress*, 1002–1014.

Şahbaz, O., & Demir, M. K. (2020). Effects of frothers and particle size on the flotation kinetics of the Jameson cell. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, *56*(5), 829–838. https://doi.org/10.37190/PPMP/125917

Seifelnassr, A. A. S., & Abouzeid, A.-Z. M. (2013). Exploitation of Bacterial Activities in Mineral Industry and Environmental Preservation: An Overview. *Journal of Mining*, *2013*, 1–13. https://doi.org/10.1155/2013/507168

Silva, K., Filippov, L. O., Piçarra, A., Flilippova, I. V., Lima, N., Skliar, A., Faustino, L., & Filho, L. L. (2021). New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. *Minerals Engineering*, *170*(August 2020), 107004. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107004

Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2007). *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*.

Simões, C. R., Hacha, R. R., Merma, A. G., & Torem, M. L. (2020). On the recovery of hematite from an iron ore fine fraction by electroflotation using a biosurfactant. *Minerals*, *10*(12), 1–13.

https://doi.org/10.3390/min10121057

Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, *16*(5), 490–495.

Sivamohan, R. (1990). The problem of recovering very fine particles in mineral processing - A review. *International Journal of Mineral Processing*, *28*(3–4), 247–288. https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90046-2

Sobolev, V. D., Churaev, N. V., Velarde, M. G., & Zorin, Z. M. (2000). Surface tension and dynamic contact angle of water in thin quartz capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science*, *222*(1), 51–54. https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6597

Survey, U. S. G. (2021). *Mineral Commodity Summaries 2021*. https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2021

Sygusch, J., & Rudolph, M. (2021). A contribution to wettability and wetting characterisation of ultrafine particles with varying shape and degree of hydrophobization. *Applied Surface Science*, *566*, 150725. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150725

Tadesse, B., Albijanic, B., Makuei, F., & Browner, R. (2019). Recovery of Fine and Ultrafine Mineral Particles by Electroflotation–A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *40*(2), 108–122. https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1497627

Temkin, M. I. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim. URSS*, *12*, 327-356.

Tian, J., Xu, L., Yang, Y., Liu, J., Zeng, X., & Deng, W. (2017). Selective flotation separation of ilmenite from titanaugite using mixed anionic/cationic collectors. *International Journal of Mineral Processing*, *166*, 102–107. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.07.006

Tohry, A., Dehghan, R., Zarei, M., & Chelgani, S. C. (2021). Mechanism of humic acid adsorption as a flotation separation depressant on the complex silicates and hematite. *Minerals Engineering*, *162*(December 2020), 106736. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106736

Tomioka, N., Uchiyama, H., & Yagi, O. (1994). Cesium Accumulation and Growth Characteristics of. *Applied and Environmental Microbiology*, *60*(7), 2227–2231.

Turrer, H. D. G., & Peres, A. E. C. (2010). Investigation on alternative depressants for iron ore flotation. *Minerals Engineering*, *23*(11–13), 1066–1069. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.05.009

Valencia, G. A. (2018). Applicability of the modified Washburn method to contact angle measurements of calcium carbonate. *Cerâmica*, *64(370)*, 197-206.

Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K., Chernyshova, I. V., Pradip, & Forssberg, K. S. E. (2002). Mechanisms of amine-quartz interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, *256*(1), 59–72. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7895

Vidyadhar, A., Kumari, N., & Bhagat, R. P. (2012). Adsorption mechanism of mixed collector systems on hematite flotation. *Minerals Engineering*, *26*(1), 102–104. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.11.005

Vidyadhar, A., Rao, K. H., & Chernyshova, I. V. (2003). Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *214*(1–3), 127–142. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00361-8

Vieira, I. M. M., Santos, B. L. P., Ruzene, D. S., & Silva, D. P. (2021). An overview of current research and developments in biosurfactants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *100*, 1–18. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.017

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, *258*, 127279. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279

Warhurst, A. M., Clarke, K. F., Hill, R. A., Holt, R. A., Fewson, C. A., & Products, Z. B. (1994). *Production of Catechols and Muconic Acids From*

Various Aromatics By the Styrene-Degrader. *16*(5), 513–516.

Washburn, E. W. (1921). The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, *17 (3)*, 273.

Weissenborn, P. K., Warren, L. J., & Dunn, J. G. (1995). Selective flocculation of ultrafine iron ore 2. Mechanism of selective flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *99*(1), 29–43. https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03112-Q

Wills, B. A. (2006). *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery.* Elsevier Science & Technology Books.

Xia, W., Li, Y., & Nguyen, A. V. (2018). Improving coal flotation using the mixture of candle soot and hydrocarbon oil as a novel flotation collector. *Journal of Cleaner Production*, *195*, 1183–1189. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.020

Xingyu, L., Biao, W., Bowei, C., Jiankang, W., Renman, R., Guocheng, Y., & Dianzuo, W. (2010). Bioleaching of chalcocite started at different pH: Response of the microbial community to environmental stress and leaching kinetics. *Hydrometallurgy*, *103*(1–4), 1–6. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.002

Xu, L., Tian, J., Wu, H., Lu, Z., Sun, W., & Hu, Y. (2017). The flotation and adsorption of mixed collectors on oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, *250*, 1–14. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.11.003

Yang, H., Tang, Q., Wang, C., & Zhang, J. (2013). Flocculation and flotation response of Rhodococcus erythropolis to pure minerals in hematite ores. *Minerals Engineering*, *45*, 67–72. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.01.005

Yin, W., Wang, D., Drelich, J. W., Yang, B., Li, D., Zhu, Z., & Yao, J. (2019). Reverse flotation separation of hematite from quartz assisted with magnetic seeding aggregation. *Minerals Engineering*, *139*(December 2018), 105873. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105873

Yoon, R. H. (1989). The effect of bubble size on fine particle flotation. . *Mineral Procesing and Extractive Metallurgy Review, 5*, 101–122.

Zhang, X., Gu, X., Han, Y., Parra-Álvarez, N., Claremboux, V., & Kawatra, S. K. (2019). Flotation of Iron Ores: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *00*(00), 1–29. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1689494