

Biobeneficiamento mineral: potencialidades dos microrganismos como reagentes de flotação

**Luciana Maria Souza Mesquita
Fernando A. Freitas Lins
Maurício Leonardo Torem**

Presidência da República

FERNANDO HENRIQUE CARDOSO

MARCO ANTÔNIO MACIEL

Vice-presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

RONALDO MOTA SARDENBERG

CARLOS AMÉRICO PACHECO

Secretário Executivo

JOÃO E. STEINER

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

FERNANDO A. FREITAS LINS

Diretor

JULIANO PERES BARBOSA

Coordenação de Projetos Especiais (CPE)

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Coordenação de Processamento Mineral (CPM)

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

Coordenação de Metalurgia Extrativa (CME)

MARIA ALICE C. DE GÓES

Coordenação de Química Analítica (CQA)

CARLOS CÉSAR PEITER

Coordenação de Estudos e Desenvolvimento (CES)

COSME ANTÔNIO MORAES REGLY

Coordenação de Administração (CAD)

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN 0103-7382

**Biobeneficiamento mineral:
potencialidades dos
microrganismos como reagentes de
flotação**

LUCIANA MARIA SOUZA DE MESQUITA

Eng^a. Química, D.Sc. PUC-Rio, Bolsista
Recém Doutor do CTM/CETEM.

FERNANDO A. FREITAS LINS

Eng. Metalurgista, D. Sc., pela COPPE/
UFRJ, Pesquisador Titular, Centro de
Tecnologia Mineral - CETEM/MCT.

MAURÍCIO LEONARDO TOREM

Eng. Metalúrgico, DSc., pela COPPE/UFRJ,
Professor Associado do Departamento de
Ciências dos Materiais e Metalurgia da
PUC-Rio.

CETEM / MCT
2002

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

MARIO VALENTE POSSA

Editor

ROBERTO DE BARROS EMERY TRINDADE

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto, Fernando Freitas Lins, João Alves Sampaio, Reiner Neumann, Ronaldo Luiz Correia dos Santos, Achilles Junqueira Bourdot Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), Cláudio Schneider (University of Utah), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino Rodrigues de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da Silva Ramos (CVRD), Mário Rui Machado Leite (IGM-Portugal), Maurício Leonardo Torem (PUC-Rio)

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de Figueiredo Neto **COORDENAÇÃO EDITORIAL**
Vera Lúcia Souza **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA E CAPA**

Mesquita, Luciana Maria Souza de

Biobeneficiamento mineral: potencialidades dos microrganismos como reagentes de flotação/Luciana Maria Souza de Mesquita/Fernando A. Freitas Lins/Maurício Leonardo Torem. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

35 p. (Série Tecnologia Mineral, 81)

1. Beneficiamento de minérios. 2. Reagentes de flotação. I. Lins, Fernando F. II. Torem, M. L. III. Centro de Tecnologia Mineral. IV. Título. V. Série

ISBN 85.7227-169-4

ISSN 0103-7382

CDD 622.7

Sumário

Resumo	9
Abstract	10
1. Introdução	11
2. Características dos microrganismos	14
3. Adesão microbiana e a bioflotação	17
4. Considerações finais	29
Referências bibliográficas	30

Apresentação

O setor de Tecnologia Mineral procura, insistentemente, por novos processos e/ou inovações tecnológicas no tratamento/beneficiamento de minérios, visando uma otimização dos bens minerais provenientes da lavra das jazidas.

Nos últimos dez anos, a utilização de microorganismos no processamento mineral, vem transformando-se em um segmento da biotecnologia, de significativa importância, não só pelo seu aspecto inovador, assim como, pelas suas características ambientais bastante favoráveis.

O trabalho "Biobeneficiamento mineral: potencialidades dos microorganismos como reagentes de flotação", desenvolvido pelos Doutores Luciana Maria Souza de Mesquita, Fernando Freitas Lins e Maurício Torem, pela qualidade da abordagem do tema, certamente irá constituir-se em importante subsídio para a utilização de microorganismos neste processo.

Rio de Janeiro, 23 de agosto de 2002.

Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque
Diretor do CETEM

Resumo

A crescente demanda mundial por matérias-primas minerais vem incentivando a exploração de jazidas de baixo teor, além do tratamento e recuperação de resíduos oriundos da atividade mineral. Nas últimas décadas, os desenvolvimentos em biotecnologia vêm demonstrando que a utilização de microrganismos em processos hidrometalúrgicos se apresenta bastante viável. A literatura recente vem apontando a potencialidade do uso de espécies microbianas como reagentes de flotação na separação hematita-quartzo, corindum-quartzo, apatita-dolomita e pirita-carvão, na chamada bioflotação. A presença de grupos apolares (cadeias hidrocarbônicas) e grupos polares (carboxilas, fosfatos, hidroxilas) na parede celular microbiana possibilita o uso de algumas espécies como coletores e modificadores para flotação de partículas minerais.

Palavras-chave: biobeneficiamento, bioreagentes, flotação, interação mineral-microrganismo.

Abstract

The increasing world demand for mineral raw materials led to the exploitation of low grade ores, besides the treatment and recovery of residues from the mineral activity. In the last decades, the developments in biotechnology have demonstrated that the use of microorganisms in a hydrometallurgical process become quite viable. The recent literature demonstrated the possibility of use of microbial species as flotation reagents in the selective separation for hematite-quartz, corindon-quartz, apatite-dolomite, pyrite-coal and chalcopyrite-pyrite systems, in the bioflotação process. The presence of functional non polar groups (hydrocarbon chains) and polar groups (carboxyl, hydroxyl, phosphates) at the microbial cellular surface or metabolic products renders the microbial culture similar characteristics of the surfactants molecules.

Key words: biobeneficiation, bioreagents, flotation, mineral-microorganism interaction.

1. Introdução

O emprego de microrganismos no processamento mineral, assim como, na remediação de resíduos da indústria mineral tem despertado grande interesse e vem se tornando um campo da biotecnologia cada vez mais estudado e explorado [Smith *et al.*, 1991;1993]. Algumas aplicações, como a lixiviação de minérios sulfetados de baixo teor e a bio-oxidação de minérios de ouro refratários, são processos comercialmente já estabelecidos [Brierley, 2001; Miller *et al.*, 1999; Vasion *et al.*, 2001]. Outros, como a aplicação de microrganismos na remoção de metais pesados de efluentes aquosos e a lixiviação de minerais não sulfetados, encontram-se bem próximos de serem aplicados industrialmente [Volesky, 1990; Mesquita *et al.*, 1996; Groudev, 1999].

O bioprocessamento mineral pode ser dividido em biolixiviação e biobeneficiamento. Na biolixiviação, metais de interesse são extraídos de minérios por meio da bio-oxidação de minerais, enquanto o biobeneficiamento inclui processos de bioflotação e biofloculação, onde uma remoção seletiva de um constituinte mineral de um minério é realizada (Figura 1).

O biobeneficiamento é uma tecnologia emergente bastante atrativa sob o ponto de vista de sua seletividade de aplicação, e por se tratar de um processo ambientalmente benigno. Os microrganismos, assim como os produtos por eles excretados, se encontram naturalmente disseminados no meio ambiente, não representando uma ameaça, como ocorre com alguns reagentes convencionalmente aplicados como os cianetos e as aminas, dentre outros [Rubio, 1998].

Uma nova proposta para o uso de microrganismos é a sua aplicação como reagente de flotação. A presença de determinados grupos funcionais ionizáveis, na superfície microbiana, confere aos microrganismos determinadas características de adsorção que os tornam capazes de substituir certos reagentes químicos convencionais de flotação e floculação em operações de processamento mineral.

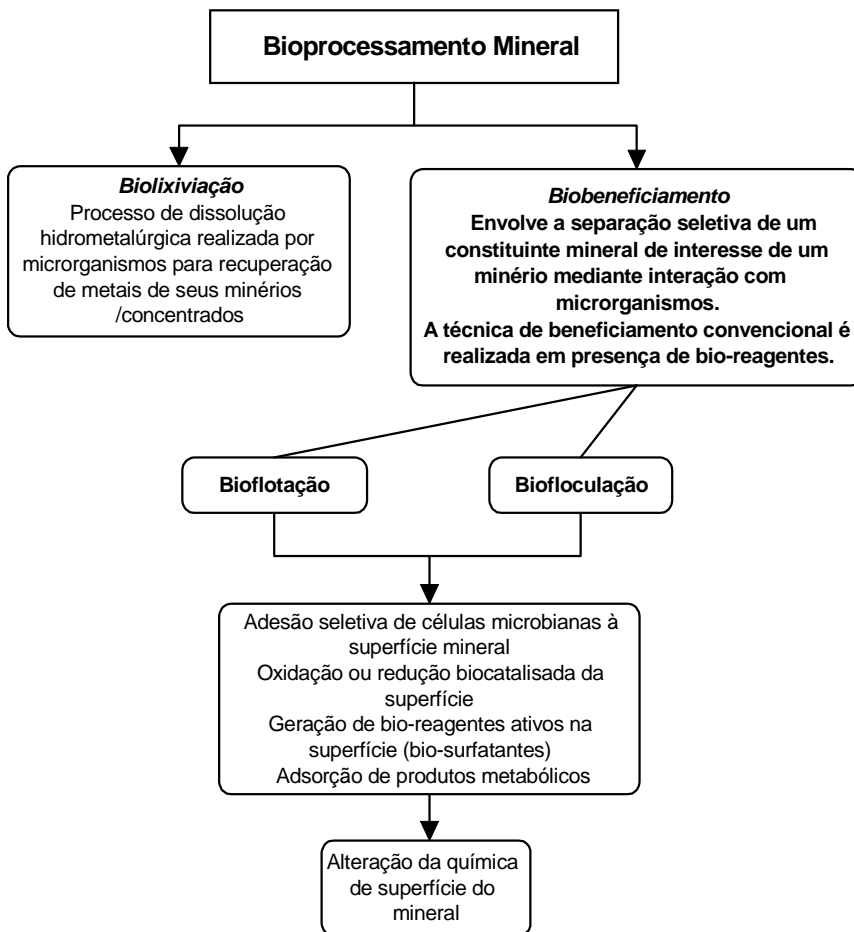


Figura 1 – Fluxograma típico de bioprocessamento mineral.

Microrganismos e/ou seus produtos metabólicos podem modificar a superfície mineral, tanto direta como indiretamente. O mecanismo direto envolve a adesão direta das células microbianas às partículas minerais, enquanto o mecanismo indireto refere-se aos produtos do metabolismo ou frações solúveis da célula que agem como reagentes ativos na superfície. Ambas as interações levam a alterações na química de superfície, tornando-a hidrofílica ou hidrofóbica, e são aplicadas na flotação e floculação do mineral.

A flotação como uma técnica de concentração de microrganismos, dentre eles bactérias, microalgas e vírus, já é conhecida há muitas décadas [Boyles e Lincon, 1958; Gaudin et al., 1960a, 1960b; Rubin, 1968]. No entanto, a bioflotação como um processo onde microrganismos atuam como reagentes é relativamente recente [Smith e Misha, 1993].

2. Características dos microorganismos

Os microrganismos apresentam um tamanho que varia de menos de 1 μm a 10 μm e, assim como as partículas minerais em geral, adquirem carga elétrica em um ambiente aquoso, esta carga é determinada experimentalmente com o auxílio de medidas de potencial eletrocinético (potencial zeta).

A origem das cargas na superfície microbiana está em grupos funcionais, tais como fosfatos, carboxilas e hidroxilas, presentes nas estruturas de membrana celular, parede celular ou algum outro envoltório, que são constituídos de ácidos graxos, aminoácidos, ácidos teicóicos, lipídeos e polissacarídeos, conferindo assim um caráter anfótero à superfície celular (Figura 2). Apesar de apresentarem tanto sítios positivos como negativos em sua superfície, a maioria dos microrganismos tendem a apresentar ponto isoelétrico (PIE) em meio ácido, devido ao grande percentual de grupos aniônicos, principalmente as carboxilas, em detrimento aos catiônicos [Pelczar *et al.*, 1993].

Similarmente, ao que ocorre com as superfícies minerais, o potencial eletrocinético das superfícies microbianas varia de acordo com o ambiente químico (pH, força iônica, etc.) a que estas estão submetidas, e a adição de íons multivalentes, em determinadas condições, leva à reversão de carga de sua superfície [Taylor e Bosmann, 1981; Rao *et al.*, 1995].

Muitos microrganismos vão aderir às superfícies sólidas se a carga e interações entre o microrganismo e esta superfície levarem à adesão. Alguns destes microrganismos, além de altamente carregados negativamente, são também hidrofóbicos [van Loosdrecht *et al.*, 1987a, 1987b]. A hidrofobicidade das células microbianas apresenta grande variação, dependendo da proporção de grupos graxos na superfície, em relação aos grupos funcionais hidrofílicos, ou do caráter ácido ou básico da superfície celular.

van Loosdrecht *et al.* [1987a, 1987b] mostraram, mediante ensaios de medida de ângulo de contato, que diferentes espécies microbianas apresentam diferentes graus de hidrofobicidade, podendo variar entre 15° e 70°. Recentemente, van der Mei *et al.* [1998] compilaram da literatura valores de ângulo de contato para

um total de 142 espécies microbianas, incluindo bactérias, leveduras e actinomicetos. Desses dados, pôde-se concluir claramente que qualquer generalização, com respeito a propriedades de superfície de microrganismos, não é válida. A Tabela 1 apresenta alguns valores de ângulo de contato para diferentes espécies microbianas e suas respectivas referências.

<u>Grupo Químico</u>	<u>Nome</u>	<u>Propriedade</u>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Grupo Carboxila (ácido)	Ioniza-se a R-COO^-
$\begin{array}{c} \text{H} \\ / \\ \text{R} - \text{N} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Grupo Amina (básico)	Ioniza-se a R-NH_3^+
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ / \\ \text{R} - \text{P} = \text{O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Grupo Fosfato (ácido)	Ioniza-se a R-PO_3^{2-}
$\text{R} - \text{OH}$	Grupo Hidroxila	Polar
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \backslash \\ \text{C} = \text{O} \\ / \\ \text{R} \end{array}$	Grupo Carbonila	Polar
$\text{R} - \text{CH}_3$	Grupo Metil	Apolar
$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{R} - \text{C} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$	Grupo Fenil	Apolar

Figura 2 – Grupamentos químicos presentes na superfície celular de microrganismos [Pelczar *et al.*, 1993; Madingan *et al.*, 1997].

Tabela 1 - Ângulos de contato para diferentes espécies microbianas.

Microorganismo	Ângulo de Contato (grau)	Referência
<i>Pseudomonas sp.</i> strain 52	19	van Loosdrecht <i>et al.</i> [1987a]
<i>Thiobacillus versutus</i>	27	
<i>Micrococcus luteus</i>	45	
<i>Mycobacterium phlei</i>	70	
<i>Actinomyces. naeslundii</i> 147	53	van der Mei <i>et al.</i> [1998]
<i>Actinomyces. naeslundii</i> PK29	90	
<i>Candida albicans</i>	59	
<i>Enterococcus faecalis</i> 1131	23	
<i>Enterococcus faecalis</i> C1030	100	van der Wal <i>et al.</i> [1997]
<i>Rhodococcus opacus</i>	70	
<i>Bacillus brevis</i>	50	Rijiniarts <i>et al.</i> [1999]
<i>Rhodococcus sp.</i> C125	70	
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	87	
<i>Artrobacter sp.</i> DSM 6687	15	

3. Adesão microbiana e a bioflotação

A capacidade de um microrganismo aderir ou não à superfície de um mineral dependerá da natureza da superfície do mineral e do microrganismo. O pH do sistema será de grande importância, visto que este geralmente determinará as cargas de superfície relativas ao mineral e ao microrganismo.

A adesão microbiana é um processo de transferência de uma célula que se encontra livre no meio de uma fase para um estado "fixo" em uma interface. Este fenômeno está envolvido em várias doenças humanas e animais, na formação de placas dentárias, em processos industriais entre outros. Todos esses processos envolvem a interação entre microrganismos e algum tipo de superfície, que pode ser de materiais inertes ou de microrganismos de uma mesma espécie.

Muitos pesquisadores utilizam-se de leis da química de colóides, como a teoria DLVO, para explicar os estágios iniciais de colonização bacteriana sobre as superfícies. Marshall et al., em 1971, sugeriram que a adesão bacteriana às superfícies envolve uma etapa inicial reversível, e que os efeitos da concentração de eletrólitos nesta fase inicial poderiam ser explicados pela teoria DLVO. Segundo Hermansson et al. [1999], esta foi a primeira vez que a clássica teoria DLVO foi usada para explicar a adesão bacteriana que, desde então, tem sido aplicada em muitos trabalhos, não só como um modelo qualitativo, mas também como uma forma quantitativa de calcular as reais variações de energia livre na adesão microbiana.

Um microrganismo que apresente uma superfície hidrofóbica, e que seja capaz de aderir à superfície de um mineral tornando esta superfície total ou parcialmente hidrofóbica, poderá promover a flotação do mineral, atuando como um coletor convencional ou, caso o microrganismo tenha um caráter hidrofílico, atuar como um reagente modificador, deprimindo a flotação do mineral. A literatura apresenta alguns exemplos relacionados a essa afirmação, porém, também é observado que, em função da afinidade que determinados grupos funcionais presentes na superfície microbiana têm por certos íons metálicos, alguns microrganismos, mesmo apresentando um elevado caráter

hidrofóbico, aderem a determinadas espécies minerais deprimindo-as, em detrimento a outras espécies, em sistemas de flotação.

A bactéria *Mycobacterium phlei* é um exemplo de atuação depressora e coletora, dependendo do sistema mineral em estudo. Esse microrganismo, além de negativamente carregado, possui uma superfície altamente hidrofóbica, com ângulo de contato de cerca de 70° [van Loosdrecht, 1987b]. Essas propriedades surgem, em grande parte, devido à presença de ácidos graxos em sua superfície. Misha *et al.* [1993a, 1993b] observaram que os principais componentes da parede celular de *Mycobacterium phlei* são glicolipídeos, fosfolipídeos e lipídeos livres. Espectros de infravermelho mostraram a presença de grupos funcionais na superfície, os quais contêm R-COOH, R-NH₂, R-OH, R-(CH₂)_n-CH₃, R-CONH-R, (RO)₂HO-P=O e R-C-O-C-R, ou seja, principalmente grupos polares e apolares estão presentes. A presença dos grupos polares vão conferir caráter negativo à superfície, enquanto os grupos apolares tornarão a superfície hidrofóbica.

Baseados nas características de composição e na química de superfície de *M. phlei*, os primeiros estudos com o microrganismo foram direcionados para sua utilização como um coletor para a flotação de hematita [Smith *et al.*, 1991; Dubel *et al.*, 1992; Smith *et al.*, 1993; Misha *et al.*, 1993a; Raichur *et al.*, 1996]. Nesses estudos, as medidas de potencial zeta indicaram que a hematita é mais negativamente carregada do que *M. phlei* e esta, por ser hidrofóbica, poderia funcionar como coletor da hematita por mecanismos eletrostáticos de adesão, para valores de pH em meio ácido. Os experimentos de microflotação mostraram uma recuperação de cerca de 75% para um valor de pH em torno de 2,5. Os cálculos de energia de interação, baseados na teoria DLVO, mostraram-se concordantes com os experimentos de adesão [Misha *et al.*, 1993b]. A energia de interação total calculada resultou em um mínimo primário para uma faixa de pH entre 3 e 4, correspondendo aos valores máximos encontrados nos ensaios de adesão, demonstrando que a recuperação de hematita por *M. phlei* pode ser explicada com base na teoria DLVO.

Recentemente, a atuação de *M. phlei* como depressor de dolomita foi constatada [Zheng *et al.*, 1998]. O uso de *M. phlei* na flotação de minerais de fosfato, em presença de coletor aniônico

(ácido difosfônico), produziu um concentrado com menos de 1% de MgO, e uma recuperação de minerais de fosfato de 75%. Vários polímeros que apresentam grande afinidade por íons Mg^{+2} em solução aquosa têm sido identificados em células bacterianas [Beveridge, 1989]; portanto, a presença de determinados grupos funcionais ou polímeros na superfície celular de *M. phlei* deve ser responsável pela adesão entre a bactéria e a dolomita, alterando sua característica hidrofóbica, levando à depressão do mineral. Um estudo buscando aumentar o número desses grupos funcionais ou polímeros, mediante manipulações no meio de cultivo do microrganismo, estão sendo realizados na Universidade de Nevada - Reno, com objetivo de melhorar a seletividade de adesão das células à superfície da dolomita, visto que o microrganismo também apresenta características depressoras com relação à apatita [Zheng *et al.*, 1998].

Como conseqüência da variedade de grupos funcionais presentes na estrutura da parede celular dos microrganismos, a afinidade da superfície microbiana por determinados íons não está restrita a um gênero ou espécie. Células de *Bacillus licheniformis*, por exemplo, também mostraram grande habilidade para atuar como modificador no sistema apatita-dolomita [Zheng *et al.* 1997]. Em estudos de microflotação de amostras de apatita e dolomita, separadamente, foi observado uma maior afinidade do microrganismo por dolomita. Em ensaios empregando uma mistura das amostras minerais, foi verificada uma diminuição de 0,72% para 0,24% de MgO no concentrado quando *B. licheniformis* foi empregado.

A interação entre células de *Thiobacillus thiooxidans* e minerais sulfetados como a galena e esfalerita, com referência ao biobeneficiamento mineral vem sendo estudada por Santhiya *et al.* (2000, 2001). Os estudos eletrocinéticos revelaram que os pontos isoelétricos de ambos os sulfetos minerais sofreram deslocamentos após interação com as células bacterianas, sugerindo uma adsorção específica. Estudos de flotação e floculação mostraram que a galena foi deprimida, enquanto a esfalerita tornou-se hidrofóbica após a interação com o microrganismo. Testes de flotação diferencial com uma mistura sintética de galena e esfalerita mostraram que este último mineral pode ser seletivamente flotado da galena em presença de *T. thiooxidans* (Santhiya *et al.*, 2000, Santhiya *et al.* 2001).

A formação de compostos ativos na superfície microbiana tem sido relacionada aos processos de adesão de bactérias a superfícies inertes [Camarrota, 1998]. Algumas espécies microbianas excretam ácidos graxos, lipídeos e bio-surfatantes em seu meio de crescimento. Bio-surfatantes são definidos como surfatantes de baixo peso molecular, como, por exemplo, glicolipídeos e peptidolipídeos. Uma célula microbiana capaz de excretar tais bio-surfatantes em fase aquosa pode ser responsável pela formação de um filme condicionante, de origem microbiana, em uma interface. Sobre uma interface hidrofóbica, este filme condicionante tornará essa interface hidrofílica. Assim, tanto a composição da parede celular quanto os constituintes metabólicos excretados pelo microrganismo são importantes na modificação da superfície de um mineral [Neu, apud Camarrota, 1998].

Bacillus polymyxa, uma bactéria gram-positiva e heterotrófica, produz polissacarídeos extracelulares e excreta diferentes tipos de proteínas e ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, oxálico e acético em seu meio de crescimento. Essa bactéria de metabolismo anaeróbico facultativo encontra-se presente em diversos depósitos minerais, e é capaz de produzir levana (exopolissacarídeo), a partir de sacarose, formando uma cápsula [Sharma e Rao, 1999].

Deo e Natarajan [1997a, 1997b, 1998] estudaram o uso de uma linhagem de *B. polymyxa* no beneficiamento de óxidos minerais como hematita, corundum, caulinita e quartzo, servindo-se de técnicas de flotação e floculação. A interação das células bacterianas com os minerais resultou em significantes mudanças na química de superfície dos minerais. Após um pré-tratamento bacteriano, quartzo e caulinita tornaram-se mais hidrofóbicos enquanto hematita e corundum tornaram-se mais hidrofílicos. Análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) mostraram que a interação bacteriana resultou na formação de uma camada superficial consistindo principalmente de polissacarídeos para a hematita e o corundum e de proteínas para o quartzo [Deo e Natarajan, 1997b]. Em outras palavras, as células de *B. polymyxa* atuaram como depressores para hematita e corundum e, seletivamente, promoveram a flotabilidade do quartzo, pela ação de metabólitos excretados. Ensaio de flotação em tubo de Hallimond, empregando essa bactéria, com uma mistura 1:1 de hematita e quartzo, resultaram em um concentrado (produto não flotado) com 50% de Fe e 10% de SiO₂, sem adição de coletor; e

67% de Fe e 0,9% de SiO₂, em presença de 0,15 kg/t de coletor (amina) [Deo e Natarajan, 1998].

Smith e Misha [1993] apresentam, em seu artigo de revisão sobre os desenvolvimentos em bioprocessamento mineral, um dos poucos exemplos de estudo de produtos extracelulares em flotação objeto de patente. Os autores afirmam que produtos de fermentação produzidos por espécies de *Pseudomonas* e *Alcaligenes* crescidos em substrato hidrocarbônico foram coletores efetivos para scheelita, mas não para calcita. Segundo Smith e Misha [1993], um estudo dos seus dados, no entanto, sugere que os produtos de fermentação funcionariam mais como depressor, especialmente para calcita. Tal ação depressora explicaria a seletividade superior de separação por flotação da scheelita em relação à calcita, quando os produtos extracelulares são usados.

Publicações recentes têm mostrado que as propriedades químicas da superfície das bactérias podem ser manipuladas com sucesso, para se atingir efeitos específicos nos processos de flotação [Sharma e Rao, 1999; Sharma *et al.*, 2000].

Células de *Paenibacillus polymyxa* (mesmo que *B. polymyxa*) foram adaptadas com o uso de subculturas repetidas em presença de pirita e calcopirita [Sharma e Rao, 1999]. Os estudos empregando FTIR e FT-Raman revelaram que as células adaptadas geravam mais proteínas em sua superfície do que as células não adaptadas. Células adaptadas em pirita excretam quantidades maiores de polissacarídeos do que as células adaptadas em calcopirita. Os resultados de microflotação, com xantato, mostraram que a pirita foi deprimida com sucesso, em relação à calcopirita, após interação com células adaptadas em calcopirita. Embora as razões ainda não sejam conhecidas, essas observações, segundo Sharma e Rao [1999], indicam que as células de *P. polymyxa*, previamente adaptadas, podem ser eficazes na depressão de pirita durante a flotação de minerais sulfetados.

Em estudos prévios realizados no CETEM, uma espécie bacteriana isolada de solo, não patogênica e hidrofóbica, foi selecionada e avaliada quanto ao seu papel na modificação da superfície e conseqüente emprego na flotação de amostras minerais puras de hematita e quartzo, assim como os possíveis mecanismos de interação envolvidos. Ficou constatada, por meio de medidas

de potencial zeta e medidas de ângulo de contato, de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond e utilização de microscopia eletrônica de varredura, uma forte interação entre a espécie bacteriana e as partículas minerais, principalmente as de hematita. A interação das células com as partículas resultou em mudanças nas propriedades de superfície dos minerais, apresentando deslocamentos nos valores de PIE para ambos os minerais, caracterizando uma adsorção específica e conferindo um ligeiro carácter hidrofóbico às superfícies originalmente hidrofílicas de quartzo e hematita. Os ensaios de microflotação mostraram uma crescente flotabilidade das partículas de hematita com aumento da concentração celular, apresentando cerca de 90% de flotabilidade para valores de pH em torno de 4 e cerca de 72% para valores de pH entre 6 e 12 [Mesquita *et al.*, 2001a; Mesquita *et al.*, 2001b].

A Figura 3 ilustra uma correlação entre alguns resultados obtidos para interação entre as partículas de quartzo e as células microbianas (Mesquita, 2000). As variações nos valores de ângulo de contato, quantidade de células aderidas e flotabilidade ocorrem quando as superfícies do microrganismo e do mineral encontram-se opostamente carregadas, de acordo com os valores de potencial zeta.

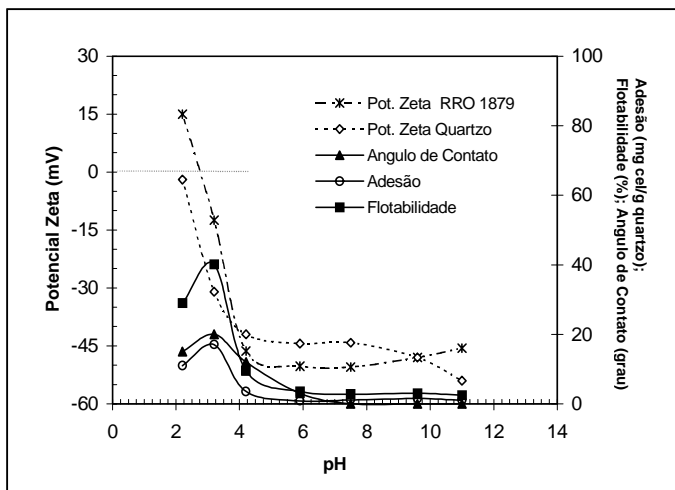


Figura 3 - Correlação entre potencial zeta, adesão, ângulo de contato e flotabilidade, em função do valor de pH, para quartzo. Eletrólito: NaCl 0,1 mM [Mesquita, 2000].

A correlação entre potencial zeta, adesão, ângulo de contato e flotabilidade, em função do valor de pH, para a hematita, apresentada na Figura 4, mostra que o aparecimento de uma superfície hidrofóbica acontece em toda a faixa de pH avaliada, com uma maior intensidade para valores entre 3,0 e 5,0 (Mesquita, 2000).

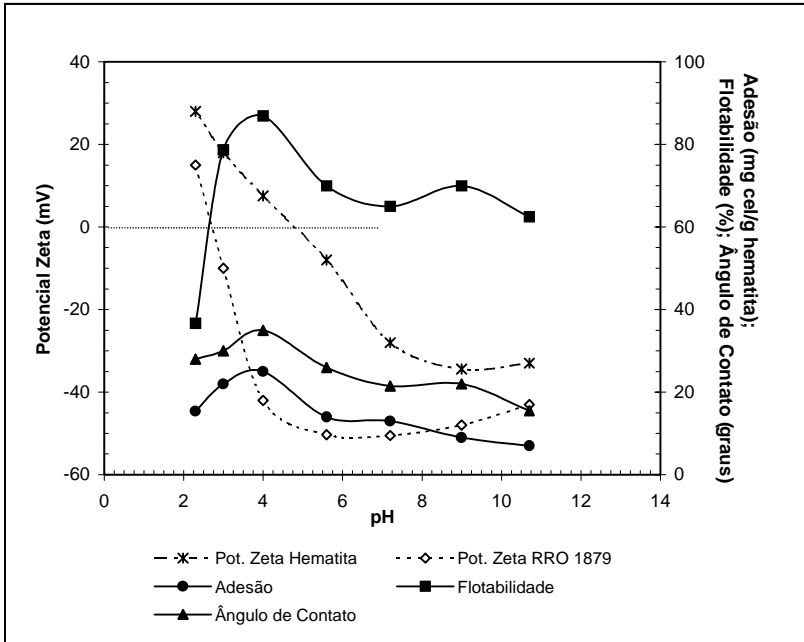


Figura 4 - Correlação entre potencial zeta, adesão, ângulo de contato e flotabilidade, em função do valor de pH, para hematita. Eletrólito: NaCl 0,1 mM [Mesquita, 2000].

A variação na quantidade de células aderidas, ângulo de contato e flotabilidade ocorre não apenas quando as células encontram-se opostamente carregadas ao mineral, mas também para toda faixa de pH onde a carga de ambas as superfícies apresenta o mesmo sinal, entre 5 e 11, ao contrário do que ocorre para o quartzo, onde o mesmo efeito é observado apenas para uma faixa restrita de pH, entre 3,1 e 4,0.

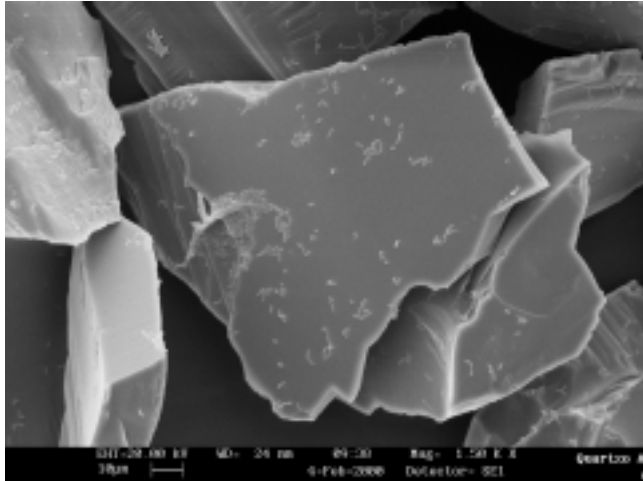
A interação detectada na faixa de pH compreendida entre 5,0 e 11, onde tanto as células como as partículas de hematita se

apresentam negativamente carregadas, é um indicativo de que a quimissorção também está envolvida no processo de adesão. A quimissorção é um mecanismo freqüente em muitos sistemas de flotação de hematita, tais como hematita e oleatos [Quast, 1999a], e hematita e hidroxamatos [Quast, 1999b].

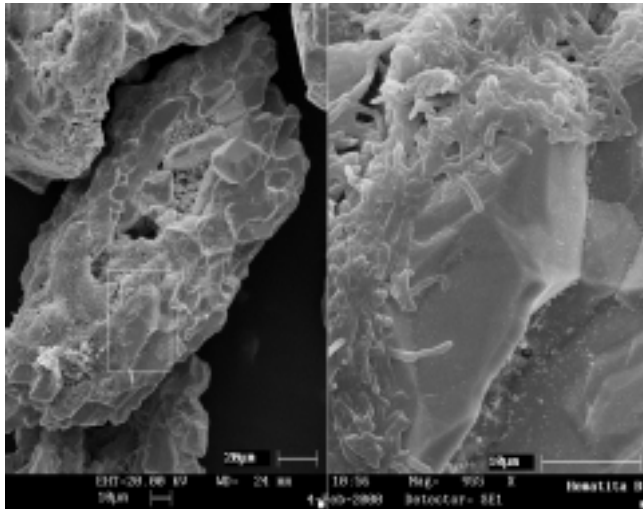
Elevadas densidades de adsorção e mesmo altas recuperações na flotação de minerais, com coletores aniônicos em faixas de pH onde o potencial zeta é altamente negativo, sugerem adsorção química do coletor, onde a força promotora seria a reatividade da parte polar do coletor em relação a sítios carregados negativamente [Fuerstenau, 1982b].

Os microrganismos são capazes de produzir determinados constituintes que apresentam grande reatividade em relação a íons metálicos, tais como Fe^{+3} , Al^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , etc. [Hunt, 1986]. As ferrioxiaminas representam uma classe de compostos que contêm grupos hidroxamato em sua estrutura, e estão presentes em varias espécies bacterianas (Byers e Arceneaux, 1977). Esses compostos são conhecidos pela sua grande capacidade de quelar o íon férrico, atuando como sítios específicos de ligação. Além disso, sendo a superfície bacteriana abundante em grupos carboxílicos, hidroxílicos e aminas, a formação de ligações de hidrogênio entre estes e hidroxilas presentes na superfície da hematita hidratada também representaria uma grande contribuição para adesão de células microbianas às partículas de hematita [van Loosdrecht et al., 1989; Gustowski, 1991; Good et al., 1991].

Os resultados obtidos por Mesquita (2000) sugerem que tanto mecanismos físicos como químicos estariam envolvidos no processo de adesão das células de RRO 1879 às partículas de quartzo e, principalmente, às partículas de hematita, já que estas apresentaram uma forte interação com as células em toda faixa de pH avaliada. Esta forte interação entre as células e as partículas de hematita pode ser visualizada na Figura 5, onde nota-se que a quantidade de células aderidas é muito superior à observada para partículas de quartzo.



(Quartzo)



(Hematita)

Figura 5 - Micrografias das partículas de quartzo e hematita bioflotadas, obtidas por intermédio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) [Mesquita et al., 2001].

A seletividade na flotação da hematita em relação ao quartzo foi avaliada e comprovada em uma batelada de ensaios de microflotação, empregando-se uma mistura sintética 1:1 de quartzo e hematita em um valor de pH igual a 7, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Recuperação e teor do concentrado para flotação de hematita, em uma mistura sintética 1:1 de quartzo e hematita, usando células de RRO 1879 como coletor, em pH 7,0. [Mesquita, 2000].

Ensaio de Microflotação	Recuperação de Hematita (%)	Teor de Hematita (%)
1	76,1	72,6
2	67,3	70,0
3	63,5	70,5
4	73,2	74,1
Valores Médios	70,0	71,8

Esses resultados mostram o potencial para utilização de células de RRO 1879 como coletor em sistemas onde a flotação direta de hematita se apresente vantajosa, como em minérios cujos teores de ferro sejam baixos, em materiais onde a hematita apareça como contaminante.

A interação entre as espécies minerais de hematita e quartzo e células de RRO 1879 foi avaliada à luz da teoria DLVO [Mesquita, 2000]. Para ambos os casos avaliados a aplicação da teoria clássica previu que a interação entre células de RRO 1879 e partículas de quartzo ou hematita não levaria a uma adesão reversível, devido à ausência de um mínimo de energia secundário característico, para as condições de força iônica avaliadas. Os resultados mostraram que existe um predomínio de forças eletrostáticas em ambos os sistemas, responsáveis por uma adesão irreversível em um mínimo primário ou uma forte barreira energética, dependendo do pH e do sistema avaliado (Figuras 6 e 7). Esta previsão está coerente com os resultados experimentais obtidos para as partículas de quartzo, onde foi observada uma forte interação para uma faixa de pH semelhante à prevista pela teoria DLVO clássica.

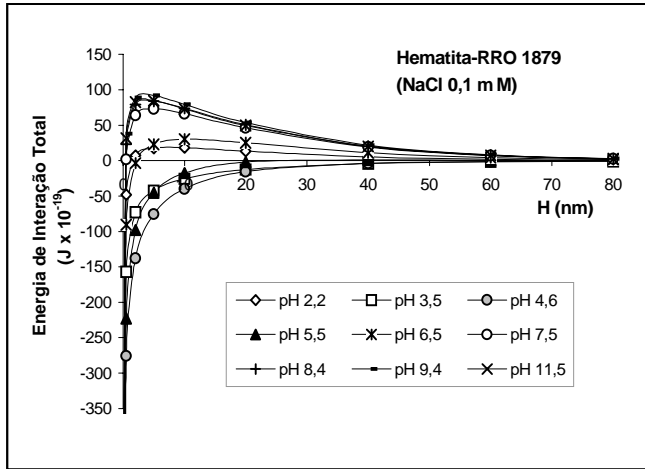


Figura 6 - Energias de Interação Total entre partículas de hematita e células de RRO 1879, em função dos valores de pH [Mesquita, 2000].

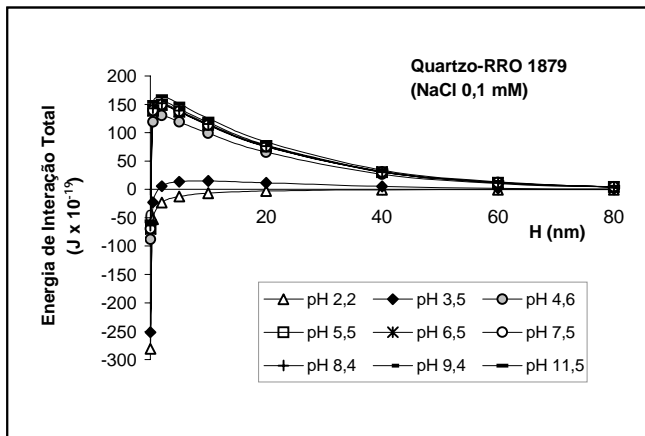


Figura 7 - Energias de Interação Total entre partículas de quartzo e células de RRO 1879, em função dos valores de pH [Mesquita, 2000].

Para partículas de hematita, a teoria prevê uma forte interação com adesão em um mínimo primário, apenas para valores de pH abaixo de 6,8. Entretanto, os resultados experimentais de adesão, medidas de ângulo de contato e flotabilidade mostraram que existe uma interação, embora em menor intensidade, também para uma faixa de pH acima de 6,8.

Esta incompatibilidade nos resultados ocorre porque a teoria DLVO clássica considera que apenas forças atrativas de van der Waals e forças eletrostáticas estão envolvidas na interação entre partículas, não sendo consideradas interações por formação de ligações de hidrogênio ou interações entre sítios de ligação específicos das células e da partícula mineral que provavelmente estão presentes.

4. Considerações Finais

Os processos biológicos têm se tornado bastante atrativos, tanto na hidrometalurgia como no beneficiamento mineral, por apresentarem baixo custo operacional, potencialidade para aplicação em processos com minérios de baixo teor e flexibilidade. No cenário da Tecnologia Mineral, o emprego de bio-reagentes surge com potencialidade de aplicação, como processo alternativo sob os aspectos econômico e ambiental decorrente de sua natural biodegradabilidade.

Várias espécies microbianas podem atuar como bio-reagentes, e o conhecimento das propriedades de superfície adquiridas pelo mineral após a interação microbiana é de crucial importância para que os processos de flotação e floculação tenham sucesso.

Embora a aplicação de microrganismos na lixiviação de minérios seja bem estabelecida, os estudos e a aplicação de métodos biológicos no beneficiamento mineral ainda são escassos. No entanto, com base nos exemplos citados neste trabalho, fica claro que o uso de microrganismos e/ou seus derivados tem um potencial substancial no processamento mineral, e este papel tende a crescer num futuro próximo.

5. Referências Bibliográficas

- BEVERIDGE, T.J., Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization. *Annual Review Microbiology*, 43, p.147, 1989.
- BOYLES, W. A. and LINCON, R. E., Separation and concentration of bacterial spores and vegetative cells by foam flotation. *Applied Microbiology*, 6, p.327, 1958.
- BRIERLY, J.A.; BRIERLY, C.L., Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 59, p.233, 2001.
- BYES, B.R. AND ARCENEUX, J. E. L., Transport and utilization of iron. In: Eugene D. Weinberg, *Microorganisms and Minerals*. Series Microbiology - vol. 3, 1977. Marcel Dekker Inc., p. 215.
- CAMMAROTA, M.C. Produção de Exopolissacarídeos e Adesão Microbiana. Tese de Doutorado - Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 1998, 221p.
- DEO, N. and NATARAJAN, K. A., Studies on interaction of *Paenibacillus polymyxa* with iron ore minerals in relation to beneficiation. *International Journal of Mineral Processing*, 55, p. 41, 1998.
- DEO, N. and NATARAJAN, K.A., Interaction of *Bacillus polymyxa* with some oxide minerals with reference to mineral beneficiation and environmental control. *Minerals Engineering*, 10, p. 1339, 1997a.
- DEO, N. and NATARAJAN, K.A., Surface modification and biobeneficiation of some oxide minerals using *Bacillus polymyxa*. *Minerals and Metallurgical Processing*, aug., p.32, 1997b.
- DUBEL, J.; SMITH, R. W.; MISRA, M. and CHEN, S., Microorganisms as reagents: the hematite system. *Minerals Engineering*, 5, p.547, 1992.
- FUERSTENAU, D.W., Thermodynamics of surfaces, adsorption and wetting. In: King, R.P., *The Principles of Flotation*, South African Institute of Mining and Metallurgy Kevin House, Johannesburg, 1982, p. 31.
- GAUDIN, A.M.; MULAR, A.L. and O'CONNOR, R.F., Separation of microorganisms by flotation: I Development and evaluation of assay procedures. *Applied Microbiology*, 8, p.84, 1960.
- GOOD, R. J.; CHANDHURY, M. K. and VAN OSS, C. J., Theory of adhesive forces across interfaces 2. Interfacial hydrogen bonds

- as acid-base phenomena and factors enhancing adhesion. In: Lieng-Huang Lee, Fundamentals of Adhesion, Plenum Press, 1991, p. 153.
- GROUDEV, S. N., Biobeneficiation of mineral raw materials. Minerals and Metallurgical Processing, 16, p.19, 1999.
- GUSTOWISK, W., Thermodynamics of Adhesion. In: Lieng-Huang Lee, Fundamentals of Adhesion. Plenum Press, 1991, p. 87,.
- HERMANSSON, M. The DLVO Theory in microbial adhesion. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 14, p.105, 1999.
- HUNT, S., Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications. In: H. Eccles and S. Hunt, Immobilisation of Ions by Bio-sorption.. Society of Chemical Industry - Ellis Horwood Limited. 1986, p. 15.
- MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M. and PARKER, J., Brock Biology of Microorganisms. 8 th Ed., Prentice Hall Inc. 1997, 1010p.
- MARSHALL, K.C.; STOUT, R. and MTCHELL, R., Mechanism of the initial events in the sorption of marine bacteria to surfaces. Journal of General Microbiology, 68, p. 337, 1971.
- MESQUITA, L. M. S.; GOMES, S.S. and RODRIGUES, T. Bleaching of Brazilian caulins by using fermented medium. Minerals Engineering, 9, p.896,1996.
- MESQUITA, L.M.S., Bioflotação de Hematita e Quartzo - Um Estudo de Seletividade. Tese de Doutorado, PUC-Rio, 93p., 2000.
- MESQUITA, L.M.S.; TOREM, M.L.; LIMA, C.A.; LINS, F. F., Bioflotation of Hematite and Quartz - Fundamental Studies. Proceedings of VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Vol. 1, p.235, 2001.
- MESQUITA, L.M.S.; TOREM, M.L.; LINS, F.F., Estudo da Interação entre uma Linhagem Bacteriana Hidrofóbica e Partículas de Hematita e Quartzo com Referência a Bioflotação de Minerais. III Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro - 25 a 28 de novembro de 2001, Ouro Preto/MG.
- MILLER, P.C.; RHODES, M.K.; WINBY, R.; PURHES, A.; VAN SATEN, P.J. Commercialization of bioleaching for base-metal extraction. Minerals & Metallurgical Processing, 16, p.42, 1999.
- MISHA, M.; CHEN, R. W.; SMITH, R. W. and RAICHUR, A. M., *Mycobacterium phlei* as a collector for hematite. Minerals and Metallurgical Processing, nov., 170, 1993a.
- MISHA, M.; SMITH, R. W. and RAICHUR, A. M., Selective flocculation of fine coal with hydrophobic *Mycobacterium phlei*. Minerals and Metallurgical Processing, feb., 20, 1993b.

- NEU, T.R. and POROLLA, K., An Amphiphilic polyssaccharide from an adhesive *Rhodococcus* strain. FEMS Microbiology Letters, 49, p.389, 1988.
- PELCZAR, M.J., CHAN, E.C.S. and KRIEG, N.R., Microbiology - Concepts and Applications, McGraw-Hill, Inc, New York, 1993, 897p.
- QUAST, K.B., Flotation of hematite using hydroxamates as collectors. The AusIMM Proceedings, 1, p.7, 1999b.
- QUAST, K.B., Flotation of hematite using oleates as collectors. The AusIMM Proceedings, 1, p.15, 1999a.
- RAICHUR, A. M; MISHA M. and SMITH, R. W., Flocculation and flotation of coal by adhesion of hydrophobic *Mycobacterium phlei*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 8, p.13, 1996.
- RAO, Y. M. K. ; SOMASUNDARAN, P.; SCHILLING, K.M.; CARSON, R. and ANANTHAPADMANABHAN, K. P., Electrokinetic properties of *Streptococcus sanguis* and *Actinomyces naeslundii*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 4, p.87, 1995.
- RIJNAARTS, H. H. M.; NORDE, W.; LYKLEMA, J. and ZEHNDER .A. J. B., DLVO and steric contributions to bacterial deposition in media on different ionic strengths. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 14, p.179, 1999.
- RUBIN, A. J., CASSEL, E. A.; HENDERSON, O.; JOHNSON, I. D. and LAMB, J. C., Microflotation: New low gas-flow rate foam separation for bacteria and algae. Biotechnology and Bioengineering, 8, p.135, 1966.
- RUBIO, J. , Aspectos Ambientais no Setor Mínero-Metalúrgico. In: Luz, A.B.; Possa, M.V. e Almeida, S.L.M., Tratamento de Minérios, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1998, 676p.
- SANTHIYA, D.; SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, K.A. Surface Chemical Studies on Galena and Sphalerite in the Presence of *Thiobacillus thiooxidans* with Reference to Mineral Beneficiation. Minerals Engineering, 13,7, p. 747, 2000.
- SANTHIYA, D.; SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, K.A.; RAO, H.K.; FORSSBERG, K.S.E., Bio-modulation of Galena and Sphalerite Surfaces using *Thiobacillus thiooxidans*. International Journal of Mineral Processing, 62, p.121, 2001.
- SHARMA, P. K.; RAO, H.; NATARAJAN, K. A. and FORSSBERG, K. S. E., Bioflotation of sulfide minerals in the presence of heterotrophic and chemolithotrophic bacteria. PROCEEDINGS OF THE XXI INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 2000, B8a, p.94.

- SHARMA, P.K. and RAO, K.H., Role of a heterothrophic *Paenibacillus polymyxa* bacteria in the bioflotation of some sulfide minerals. Minerals & Metallurgical Processing, 14,4,p.35, 1999.
- SMITH, R. W. and MISHA M., Recent developments in the bioprocessing of minerals. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 12, p.37, 1993.
- SMITH, R. W.; MISHA M. and DUBEL, J., Mineral bioprocessing and the future. Minerals Engineering, 4, p.1127, 1991.
- TAYLOR, D. H. and BOSMANN, H. B., The electrokinetics properties of reovirus type 3: Electrophoretic mobility and zeta potential in dilute electrolytes. Journal of Colloid Interface and Science, 83, p.153, 1981.
- van der MEI, H.C. BOS, R. and BUSSCHER, H.J., A reference guide to microbial cell surface hydrophobicity based on contact angles, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 11, p.213, 1998.
- van der WAL, A.; NORDE, W.; ZEHNDER .A. J. B. and LYKLEMA, J., Determination of total charge in the cell walls of gram-positive bacteria. Colloids and Surface B: Biointerfaces, 9, p.81, 1997.
- van LOOSDRECHT, M. C. M. and ZEHNDER .A. J. B., Energetics of bacterial adhesion. Experientia, 46, p.817, 1990.
- van LOOSDRECHT, M. C. M.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; and ZEHNDER .A. J. B. , Bacterial adhesion: A physicochemical approach. Microbiology Ecology, 17, p. 1, 1989.
- van LOOSDRECHT, M. C. M.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; SCHRAA, G. and ZEHNDER, J. B., The role of bacterial cell wall hydrophobicity in adhesion. Applied Environmental Microbiology, 53, p.1893, 1987.
- VOLESKY, B. (ed), (1990). Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, 396p.
- VASAN, S.S.; MODAK, J.M.; NATARAJAN, K.A., Some recent advances in the bioprocessing of bauxite. International Journal of Mineral Processing, 62, p. 173, 2001.
- ZHENG, X.P.; SMITH, R.W.; MEHTA, R.K. and RAICHUR, A. M. Anionic flotation of apatite from modified by the presence of a bacterium. Minerals and Metallurgical Processing, 15, p.52, 1998.
- ZHENG, X; SMITH, R.W.; MISHA, M. and MEHT, R., Bacteria as depressant for flotation of apatite from dolomite. Anais of 5TH SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY. BUENOS AIRES, 1997, p. 137.