



BIOFLOTAÇÃO MINERAL: ESTADO DA ARTE¹

Antonio Gutiérrez Merma²
Lorgio Valdiviezo Gonzales³
Iranildes D. Santos⁴
Mauricio Leonardo Torem⁵

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 de atividade mineral, aliados as necessidades de redução de custos de capital, vêm incentivando o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas tecnologias complementares às técnicas convencionais empregadas na flotação mineral, além da busca de novos reagentes capazes de apresentar melhor desempenho no processo. O objetivo do presente trabalho é apresentar os recentes avanços na identificação de cepas microbianas voltadas para a bioflotação de diversos sistemas minerais. Os aspectos fundamentais da adesão microbiana são apresentados e discutidos para sistemas minerais como quartzo/ hematita, minerais sulfetados, carbonatos e sulfatos.

Palavras-chave: Minerais; Bioflotação; Flotação; Biotecnologia mineral.

BIOFLOTATION OF MINERALS: STATE OF THE ART

Abstract

The growing global demand for mineral raw materials has been encouraging the low grade ores and the treatment and recovery of waste arising from mining activity. In addition, the need to reduce capital costs, are encouraging the development and refinement of new complementary technologies for conventional techniques used in mineral flotation, and the search for new reagents for better perform in the process. The purpose of this paper is to present recent advances in the identification of microbial strains with excellent characteristics in the bioflotation of various mineral systems. The key aspects of microbial adhesion are presented and discussed for systems minerals such as quartz / hematite, sulfide minerals, carbonates and sulfates.

Key words: Minerals; Bioflotation; Bioreagents; Biocollectors.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Eng. Química, Aluno de Doutorado do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio

³ Eng. Metalúrgico, Aluno de Doutorado do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio

⁴ Bacharel em Química, DSc, Pesquisadora do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio

⁵ Eng. Metalúrgico, DSc., Professor Associado do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio



1 INTRODUÇÃO

A Biotecnologia Mineral é uma área de conhecimento de caráter multidisciplinar; representa o conjunto de métodos aplicáveis às atividades de beneficiamento mineral e hidrometalurgia e que associam a complexidade dos organismos de natureza vegetal, animal e seus derivados conciliados às constantes inovações tecnológicas. A Biotecnologia transforma a vida cotidiana e seu impacto atinge vários setores produtivos, notadamente das indústrias mineral e extrativa.

Nos anos recentes, a indústria mineral vem lidando com diversos problemas como a crescente demanda mundial por matérias primas minerais que incentiva a exploração de jazidas de baixo teor, o tratamento e recuperação de resíduos oriundos das suas atividades, além das necessidades de redução de custos de capital, pontos a serem resolvidos sem modificar a qualidade na produção de concentrados ao mesmo tempo em que se busca manter a sustentabilidade e preservação do meio ambiente, para tal vêm-se incentivando o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas tecnologias complementares às técnicas convencionais empregadas na concentração mineral, além da busca de novos reagentes capazes de apresentar melhor desempenho no processo.

Nesse contexto, surge a bioflotação a qual é uma operação que emprega microrganismos de caráter hidrofóbico como reagentes em operações de concentração mineral por flotação,^(1,2) tornando-se bastante atrativa por apresentar grande potencial tecnológico e ambiental, flexibilidade na seleção de cepas e potencial seletividade.⁽³⁾ As pesquisas em bioflotação e biofloculação vêm apresentando resultados bastante promissores^(1,2,4,5) no que tange a flotabilidade de minerais ferrosos, portadores de metais não ferrosos e industriais. Tais fatos têm conduzido ao desenvolvimento de pesquisas fundamentais na área de bioflotação visando o entendimento da interação dos microrganismos e sua adesão à superfície mineral, da flotabilidade e do uso total ou parcial destes biorreagentes na flotação de minérios, incluindo jazidas de mineralogia complexa e/ ou de baixo teor.^(1,2)

A presença de grupos apolares (cadeias hidrocarbônicas) e grupos polares (carboxilas, fosfatos, hidroxilas) na parede celular microbiana possibilitam o uso de algumas espécies bacterianas e os seus produtos metabólicos (proteínas e polissacarídeos) como agentes coletores e modificadores na flotação de sistemas minerais, conforme sugere a vasta literatura recente sobre esse assunto. Os microrganismos, assim como os seus produtos metabólicos, 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.

No processo de bioflotação, uma das etapas mais importantes é a adesão da célula bacteriana à superfície do mineral; objetiva-se uma adesão seletiva da bactéria em diferentes minerais para alterar as propriedades superficiais e assim realizar a separação do mineral desejado.⁽⁶⁾ 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 de minerais.⁽⁷⁾



Segundo Vilinska e Rao:⁽⁸⁾ São três os mecanismos fundamentais através dos quais a modificação do caráter hidrofóbico da superfície pode ocorrer: Adesão das células microbianas ao substrato sólido, reações de oxidação de espécies químicas contidas na parede celular nos sítios ativos da interface mineral e adsorção e/ou reações químicas com os produtos metabólicos na superfície mineral.

Alguns exemplos de microrganismos usados no biobeneficiamento de minerais são: *Mycobacterium phlei* usado como coletor na flotação de hematita,⁽⁹⁾ e como depressor na flotação aniônica de apatita e dolomita.⁽¹⁰⁻¹²⁾ *Staphylococcus Carnosus* e *Bacillus firmus* usados como coletores de apatita.^(13,14) *Bacillus subtilis* foi usada como agente floculante para finos de carvão.⁽¹⁵⁾ *Thiobacillus ferrooxidans* foi usada para remover pirita de diferentes misturas de minerais sulfetados,⁽¹⁶⁾ assim como a *Acidithiobacillus ferrooxidans* na separação de pirita e calcopirita.⁽¹⁷⁾ *Paenibacillus polymaxa* e seus produtos metabólicos foram usados na separação de minerais sulfetados⁽¹⁸⁻²⁰⁾ e no tratamento de minérios oxidados.⁽²¹⁾ *Escherichia Coli*, usado como coletor e ativador na flotação aniônica de quartzo.⁽²²⁾

Muitos dos trabalhos encontrados na literatura enfocam-se na quantidade de bactéria aderida ao mineral e alguns outros no comportamento de adesão seletiva. Alguns pesquisadores falam da importância dos componentes da parede celular e a relação que tem com os mecanismos de adesão existentes nas interações bactéria-mineral, e as forças dominantes no sistema, tais como força química, eletrostática, interação Van der Waals, interação hidrofóbica, interação coulombica, ponte hidrogênio. Segundo Chun-Yun⁽⁶⁾ o fator mais importante que faz que certas bactérias tenham uma adesão seletiva a um determinado mineral é a força química. O objetivo do presente trabalho é apresentar os recentes avanços na identificação de cepas microbianas voltadas para a bioflotação de diversos sistemas minerais. Os aspectos fundamentais da adesão microbiana são apresentados e discutidos para sistemas minerais como quartzo/ hematita, minerais sulfetados, carbonatos e sulfatos.

2 BIOFLOTAÇÃO MINERAL: Aspectos Relevantes

A bioflotação é uma técnica de separação que vem sendo estudada no tratamento de águas e no processamento mineral; é baseada nos mesmos princípios e fundamentos da flotação convencional. A literatura recente apresenta vários estudos fundamentais de biobeneficiamento mineral com bactérias como reagentes químicos; a Tabela 1 apresenta alguns sistemas minerais e biorreagentes pesquisados. Verifica-se que as pesquisas envolvem minerais que apresentam relevância para o cenário mineral brasileiro.

**Tabela 1.** Exemplos de bactérias usadas no biobeneficiamento mineral

Material tratado	Biorreagente	Função	Autores
Apatita – Dolomita	M. phlei, B. licheniformis,	Depressor	Zheng et. al. ⁽¹⁰⁻¹²⁾
Apatita	B. subtilis	Coletor	Miettinen et. al. ^(13,14)
Pirita, Calcopirita	S. carnosus,	Coletor	
Quartzo	B. firmus, B. Licheniformis	(Apatita)	
	T. ferrooxidans	Depressor (Py)	Hosseini et. al. ⁽¹⁶⁾
	E. Coli	Ativador	Faharat et. al. ⁽²²⁾
Calcita, Magnesita.	Rhodococcus opaccus	Coletor	Botero et. al. ^(23,24)
Hematita – Quartzo	R. opaccus	Coletor	Mesquita et. al. ⁽²⁵⁾
Pirita, Esfarelita	P. polymaxa	Ativador de E, Depressor de P.	Patra e Natarajam ⁽¹⁸⁾
Quartzo, Esfarelita, Pirita, Calcopirita.	P. polymyxa (Proteínas)	Depressor (P e C)	Patra e Natarajan ⁽¹⁹⁾
Chalcopirita, Galena	P. polymaxa (Proteínas e Polissacarídeos)	Coletor (G,E,Q) Prot (Coletor-ativador) de G.	Patra e Natarajam ⁽²⁰⁾

2.1 Caracterização dos Microrganismos

O emprego de microrganismos ou compostos a partir de seus derivados como reagentes na bioflotação depende da capacidade de produzir substâncias ou produtos metabólicos com características similares aos reagentes de flotação convencionais.^(9,12,16,21,25) A parede celular da bactéria é composta principalmente de polímeros como peptidoglicana, além de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), fosfoglicerídeos, fosfolipídeos, proteínas e ácidos orgânicos como ácido micólico. Dentre desses compostos podemos encontrar diversos grupos funcionais tais como hidroxilas, aminas, fosfatos, entre outros. A composição da parede celular determina a capacidade das bactérias de se aderir sobre diferentes tipos de superfícies, além de dar origem à carga na superfície microbiana. As bactérias tem uma carga neta negativa na superfície da sua parede celular num pH fisiológico, fato comprovado pelos valores ácidos dos pontos isoelétricos (PIE), principalmente devido à presença de peptidoglicano o qual é rico em grupos aminos e carboxila. Outros componentes que contribuem à carga negativa são os ácidos tectoicos ricos em fosfatos. Então, as células adquirem carga através da ionização dos grupos na superfície tais como amino, carboxila e fosfato, os quais são dependentes do pH.^(1,3) Os microrganismos, dependendo do gênero e da espécie, apresentam uma característica importante podendo ser hidrofóbicos ou hidrofílicos, ou seja, tem caráter anfipático. A hidrofobicidade vai depender da interação dos grupos apolares e polares presentes na parede celular.^(23,25) Uma bactéria hidrofóbica tem a tendência de adsorver na superfície devido à repulsão da molécula polar de água. O efeito da repulsão eletrostática decresce com o incremento da hidrofobicidade das espécies bacterianas.⁽¹⁾ 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.⁽²⁵⁾ Um microrganismo que apresentar uma superfície hidrofóbica, e que for capaz de

aderir à superfície do mineral, pode tornar esta hidrofóbica, e assim promover a flotação. Neste caso o microrganismo poderá atuar como um coletor. ⁽²⁵⁾

2.2 Uso de Bactérias e Produtos Metabólicos como Reagentes de Flotação

Um microrganismo que apresente um perfil hidrofóbico e que seja capaz de se aderir à superfície de um mineral tornando-a 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 depressor do mineral. A depressão pode resultar da oxidação da bactéria ou por modificação complementar da superfície, ou seja: uma vez que o biorreagente esteja aderido, o mesmo impede parcial ou totalmente uma subsequente adesão do coletor. ⁽¹²⁾ Em particular, uma bactéria poderá se aderir seletivamente em algum mineral modificando assim suas características superficiais e causando um maior efeito coletor ou depressor em comparação com outro mineral. A literatura relacionada com bioflotação mineral sugere que os microrganismos e seus produtos metabólicos podem modificar a superfície do mineral, seja em forma direta ou indireta (tornando-os hidrofóbicos ou hidrofílicos) como mostrado anteriormente. Segundo Mesquita, Lins e Torem ⁽²⁵⁾ a bactéria *M. 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 próximo de 70°. Essas propriedades surgem, em grande parte, devido à presença de ácidos graxos em sua superfície. Os principais componentes da parede celular de *M. phlei* são glicolipídeos, fosfolipídios e lipídeos livres (Misha et al., 1993 *apud* Mesquita, Lins e Torem ⁽²⁵⁾). Espectros de infravermelho mostraram a presença de grupos funcionais na superfície, os quais contem 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 vá atribuir um caráter negativo à superfície, enquanto os grupos apolares tornarão a superfície hidrofóbica. ⁽²⁵⁾

A bactéria *P. polymaxa* é uma bactéria associada com depósitos de minérios de bauxita e ferro. A literatura apresenta pesquisas relacionadas ao uso dessa bactéria no bioprocessamento de minerais, desde biolixiviação até bioflotação de minerais oxidados e sulfetados. Um dos primeiros usos dessa bactéria foi no processo de biolixiviação de minérios de bauxita de baixo teor para remoção de cálcio, ferro e outras impurezas quando tal minério era usado como matéria-prima na manufatura de abrasivos, refratários e cerâmicos (Natarajan et. al. 1997 *apud* Natarajan ⁽¹⁾). Somasundaram, Deo e Natarajan ⁽⁷⁾ avaliaram essa bactéria na interação com diversos minerais tais como hematita, corundum, calcita, quartzo, os autores indicaram que a bactéria pode alterar de forma significativa a química superficial dos minerais. Sabe-se que a presença de polissacarídeos na superfície da bactéria oferece caráter hidrofílico as bactérias e aos minerais com que interagem, enquanto que os compostos protéicos fornecem um caráter hidrofóbico. ⁽²¹⁾ Nos resultados desse trabalho observou-se um incremento na flotabilidade do quartzo, enquanto, as flotabilidades do corundum, calcita e hematita foram deterioradas devido a tais interações. Assim, ficou claro que interações com bactérias tornaram o quartzo mais hidrofóbico podendo ser flotado e hematita, corundum e calcita tornaram mais hidrofílicos sendo deprimidos. ⁽⁷⁾ Por exemplo, o ângulo de contato para o quartzo aumentou de 50° para 76°; já no caso da hematita, corundum e calcita o ângulo diminuiu de um valor inicial de 40°. Eles indicaram que a adição de pequenas



quantidades de um coletor tal como uma amina catiônica pode incrementar mais ainda a separação por flotação.⁽²¹⁾

Tabela 2. Mudanças do PIE para vários minerais após interação com a bactéria *P. polymaxa*⁽¹⁾

Mineral	pH correspondente ao PIE		Porcentagem de Flotação	
	Antes da interação	Após interação	Antes da interação	Após interação
Quartzo	1.7 – 1.8	3.6 – 3.8	4	60 – 80
Caolinita	1.8 – 2.0	2.5 – 3.0	38	80 – 90
Corundum	7.0 – 7.2	2.0 – 4.0	5	2 – 10
Hematita	5.8 – 6.0	2.0 – 4.0	4	2 – 4
Calcita	--	--	8	7 – 8

Num dos trabalhos publicados por Natarajan,⁽¹⁾ o autor afirma que a bactéria *P. polymaxa* assim como seus produtos metabólicos, principalmente exopolissacarídeos e proteínas interagem efetivamente com óxidos minerais e modificam de forma significativa a sua superfície química. Essa modificação da superfície pode ser demonstrada observando as mudanças dos valores dos pontos isoelétricos (Tabela 2), quando existe interação dessa bactéria com diversos minerais como, quartzo, hematita, calcita, caolinita e corundum.

Tais significantes mudanças no PIE dos minerais são indicativo de interação química. A flotabilidade desses minerais também pode se vista na tabela, segundo os resultados a flotabilidade do quartzo e da kaolinita é promovida pela interação bacteriana enquanto que a flotabilidade para calcita, corundum e hematita foram suprimidas.

Zheng, Arps e Smith,⁽¹²⁾ estudaram a adesão das bactérias *B. subtilis* e *M. Phlei* na dolomita e apatita através de medidas de sorção e MEV. Eles encontraram que ambas as espécies adsorvem mais facilmente na dolomita que na apatita com valores de pH ácidos e neutros. Eles observaram que quando partículas desses minerais são flotados usando oleato de sódio como coletor as bactérias agem como depressores. As células de *B. subtilis* se aderem preferencialmente na dolomita causando uma melhor depressão dela em comparação com a apatita. O fenômeno parece ser devido a presença de ácido tectoico na superfície do microrganismo o qual adere preferencialmente Mg(II). Do mesmo modo a *B. subtilis* resultou ser um melhor depressor que a *M. phlei*.⁽¹⁰⁻¹²⁾ A mesma questão foi discutida por Natarajan,⁽¹⁾ no que tange a influência da presença de uma bactéria na flotação de um sistema dolomita e apatita; sugeriu-se que a flotação da dolomita é altamente deprimida devido à adesão da bactéria. Tal efeito não foi tão pronunciado na apatita. A fenomenologia pode estar associada à adsorção específica da bactéria na superfície da dolomita como indicado no decréscimo dos valores de potencial zeta.

Smith e Miettinen,⁽²⁶⁾ trabalharam no biobeneficiamento de alguns minerais como apatita, calcita e quartzo, usando as bactérias, *S. carnosus*, *B. firmus*, *B. subtilis* e *B. lichenformis*, os autores indicaram que na flotação aniônica *S. carnosus* funciona como depressor de apatita, mas como ativador da calcita. Além disso, indicaram que a *S. Carnosus* pode agir como coletor de apatita e calcita como visto na Figura 1, a qual ilustra a microflotação da apatita, calcita e quartzo num valor de pH de 9 usando células da bactéria como coletor, sendo usadas em duas formas, como células em suspensão e células secas congeladas.

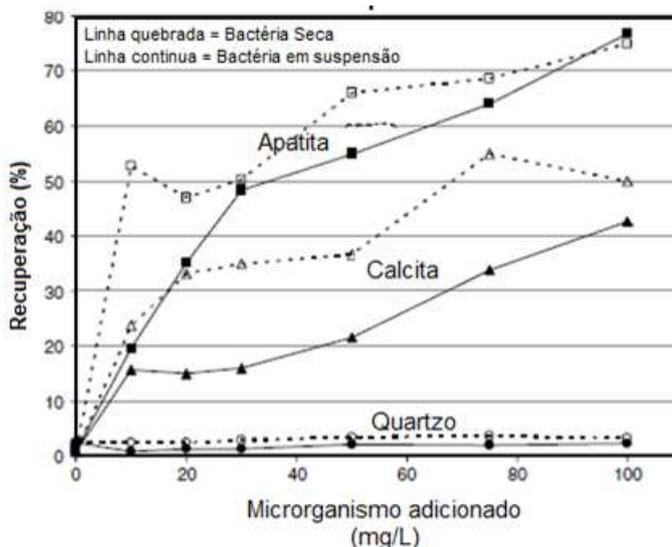


Figura 1. Microflotação de apatita usando *S. Carnosus* como coletor, pH 9.⁽²⁶⁾

A Bactéria *Leptospirillum ferrooxidans* e a *A. ferrooxidans* são bactérias isoladas de drenagem acida de minas capazes de oxidar ferro, mas a *A. Ferrooxidans* também é capaz de oxidar sulfetos. Ambas são usadas com sucesso na biolixiviação de minérios e concentrados sulfetados. A *A. Ferrooxidans* foi utilizada em alguns estudos de bioflotação e biofloculação de minerais sulfetados. Esses estudos mostraram que a pirita pode ser deprimida em presença dessa bactéria enquanto a calcopirita flota, usando xantato como agente coletor, portanto é sugerida uma flotação seletiva de calcopirita em presença de pirita.⁽²⁷⁾ O efeito da presença dessa bactéria na flotação de pirita e calcopirita pode ser observada na Figura 2.

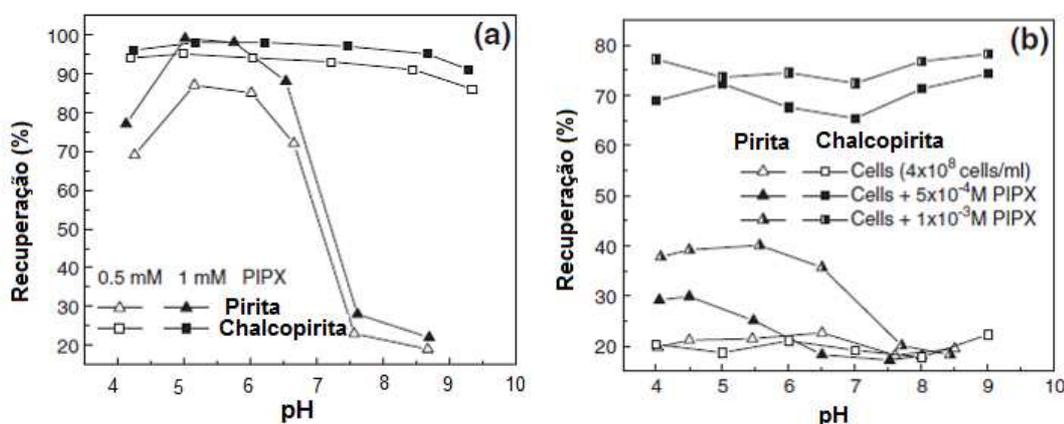


Figura 2. (a) Comportamento da flotação da pirita e calcopirita em função ao pH e diferentes concentrações de coletor (PIPX). (b) Efeito das células na flotação de pirita e calcopirita.⁽²⁷⁾

Vilinska e Rao,⁽⁸⁾ usaram a bactéria *L. Ferrooxidans* como reagente de flotação, os resultados mostraram a maior afinidade da bactéria pela calcopirita. Observaram que a calcopirita é deprimida na presença dessa bactéria quando foi usado um xantato como coletor, o efeito na pirita foi menor, podendo assim existir uma flotação seletiva entre ambos os minerais como pode ser visto na Figura 3.

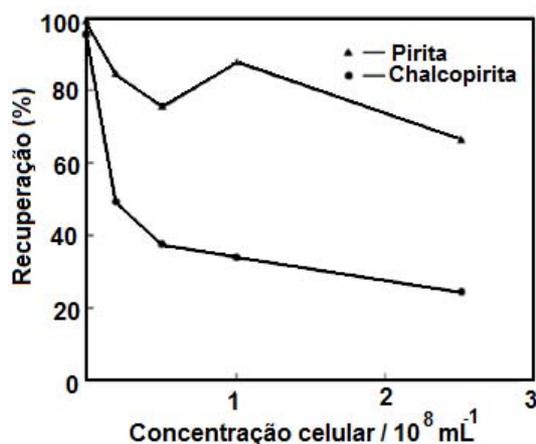


Figura 3. Flotação de pirita e calcopirita em presença de células de *L. Ferrooxidans*, usando xantato como coletor.⁽⁸⁾

A bactéria *P. polymaxa* é capaz de produzir exopolissacarídeos e proteínas, além de ácidos orgânicos tais como ácido oxálico, fórmico, e acético, todos os quais tem uso nos processos de beneficiamento mineral.⁽¹⁹⁾ Patra e Natarajan,⁽²⁰⁾ avaliaram o uso das proteínas extraídas da bactéria *P. polymaxa* como reagentes de flotação de pirita, calcopirita, quartzo, galena e esfarelita. Os resultados mostraram uma preferência na adsorção das proteínas nas amostras minerais de pirita e calcopirita. Os resultados dos ensaios de microflotação podem ser vistos na Figura 4. Observaram-se baixas porcentagens de flotação para a pirita e calcopirita. Por outro lado, no caso do quartzo, esfarelita e galena observaram-se boas porcentagens de flotação. Sugere-se então que as proteínas extraídas funcionariam como agentes depressores para pirita e calcopirita, e como agentes coletores para os outros minerais.

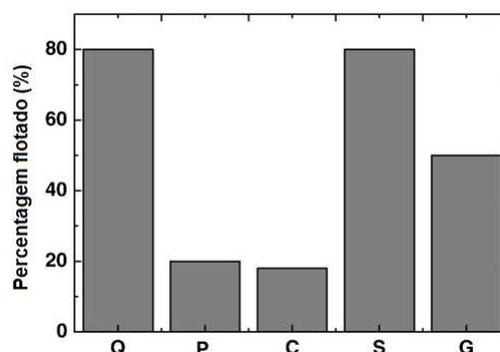


Figura 4. Flotação de diversos minerais após interação com as proteínas extraídas da bactéria (Q: quartzo, P: pirita, C: calcopirita, S: esfarelita, G: Galena).⁽²⁰⁾

2.3 Seletividade dos Biorreagentes

Diversas pesquisas em laboratório têm demonstrado o sucesso do uso de microrganismos em vários aspectos do beneficiamento mineral, devido à faculdade de mudar o comportamento químico superficial de diferentes minerais que apresentam as moléculas presentes na parede celular ou produtos metabólicos secretados pela bactéria durante seu crescimento. O uso de determinada bactéria depende da afinidade que ela tenha com o sistema mineral a ser tratado, geralmente as bactérias usadas encontram-se presentes nas jazidas minerais ou em água de mina, mas a especificidade desses microrganismos pode ser manipulada através, da



adaptação a substratos minerais específicos, e a manipulação genética de microrganismos específicos com determinado mineral. Tendo como consequência uma produção de proteínas específicas as quais terão preferência seletiva por um determinado mineral e assim permitirão a seletividade na separação mineral.

Na literatura encontramos diversos trabalhos falando sobre o assunto com eficientes seletividades, como a flotação seletiva de galena da esfarelita usando células de *P. polymaxa* adaptadas a galena.⁽²⁸⁻³¹⁾ Separação da alumina de hematita usando células da *P. polymaxa* adaptadas em corundum.⁽³²⁾ Somasundaram, Deo e Natarajan⁽⁷⁾ reportaram o incremento da flotabilidade de quartzo por bioproteínas e a depressão de calcita, hematita e alumina em presença de exopolissacarídeos, biorreagentes isolados da bactéria *P. polymaxa*. A mudança no grau de flotabilidade ou no grau de depressão de um mineral é devido à adsorção preferencial dos biorreagentes, sabe-se que a presença de polissacarídeos na superfície da bactéria oferece caráter hidrofílico às bactérias e aos minerais com que interagem, enquanto que os compostos protéicos fornecem um caráter hidrofóbico.⁽²¹⁾

Natarajan⁽¹⁾ observou que a presença de minerais no meio de cultivo bacteriano influencia a taxa de geração de biorreagentes como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3. Geração de biorreagentes durante o crescimento da *P. polymaxa*⁽¹⁾

Substrato	Proteínas (mg/L)	Polissacarídeos (mg/L)
Sem mineral	70	480
Alumina	53	500
Calcita	43	530
Hematita	50	520
Sílica	79	450
Kaolinita	74	460

Micrografias de microscópio de transmissão (Figura 5) mostraram mudanças morfológicas das células da bactéria *P. polymaxa* quando desenvolvidas em presença de diversos minerais em comparação com um desenvolvimento sem presença de minerais. O autor indica que na ausência de minerais uma delgada camada de lamelas apresentou-se ao redor da superfície das células. Afirma também que as células desenvolvidas em presença de calcita e galena encontraram-se rodeadas por uma capsula bem estruturada, constituída essencialmente por exopolissacarídeos. Já em presença de quartzo e esfarelita as células não exibiram nem a capsula nem a camada presentes anteriormente. Finalmente, indicou que a presença de calcita e galena incrementou a secreção de exopolissacarídeos enquanto que a presença de esfarelita e quartzo induziu maior produção de bioproteínas. Podendo fornecer assim diferente comportamento as bactérias apresentando maior caráter hidrofóbico ou hidrofílico dependendo do mineral com o que a bactéria tenha sido adaptada.

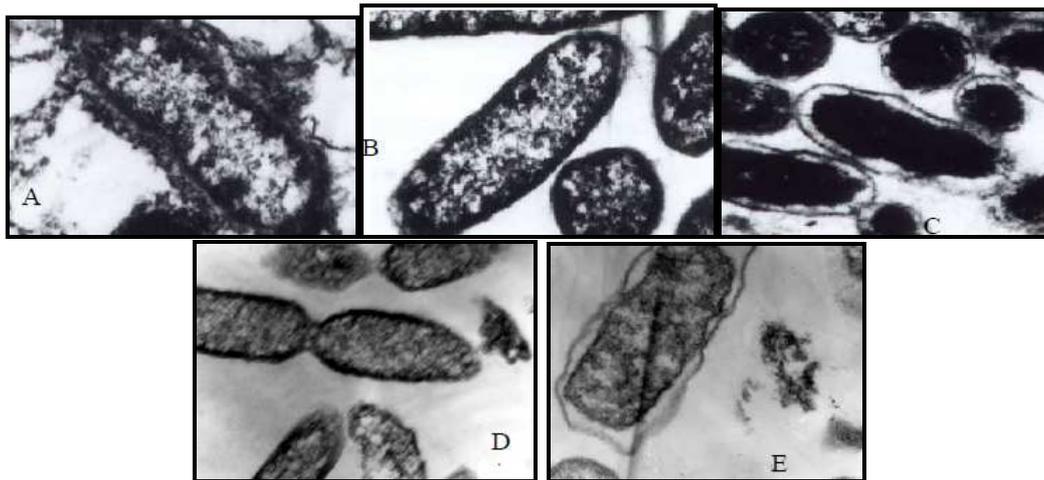


Figura 5. Micrografias de transmissão de células de *P. polymaxa* desenvolvidas na presença de diferentes minerais (A. S/M, B. Quartzo, C. Calcita, D. Esfarelita, E. Galena).⁽¹⁾

Tais estudos demonstram claramente a possibilidade de gerar biorreagentes com especificidade mineral que podem ser usados efetivamente na separação seletiva do mineral desejado de um complexo sistema mineralógico.

2.4 Estudos do Potencial Zeta

No processo de bioflotação, uma das etapas mais importantes é a adesão da célula bacteriana à superfície do mineral; objetiva-se uma adesão seletiva da bactéria em diferentes minerais para alterar as propriedades superficiais e assim realizar a separação do mineral desejado.⁽⁶⁾ Essa adesão pode ser visualizada ou comprovada por diversas técnicas, como provas de aderência e através de medidas eletrocinéticas (potencial zeta). O potencial zeta determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. A maioria das moléculas que conformam a parede celular da bactéria são polieletrólitos com presença de grupos funcionais tais como carboxila, fosfato ou aminas. A presença dos grupos aniônicos e catiônicos fornecem à parede da bactéria propriedades anfotéricas, o que implica, que a carga superficial depende do pH. O ponto isoelétrico (PIE) é determinado pela presença desses grupos e o balanço das cargas aniônicas e catiônicas.^(8,22) Geralmente o PIE de um microrganismo tem tendência a ser negativo (não superior a um valor de 4) devido à predominância dos grupos aniônicos (fosfatos) sobre os grupos catiônicos (amidos) presentes na parede celular.⁽³³⁾

A afinidade da bactéria com a superfície mineral depende em grande parte da força iônica da solução, assim como a variação do pH. Estes fatores determinam a ativação dos grupos funcionais presentes conduzindo a uma maior ou menor aderência a superfície mineral. Alguns autores afirmam que a maior adesão bacteriana observa-se no valor correspondente ao PIE do microrganismo⁽¹⁵⁾. As medidas de potencial zeta são realizadas antes, e após a interação das bactérias ou biorreagente com o mineral para assim poder determinar as mudanças nas características superficiais do mineral após interação com a biorreagente. As medidas de potencial zeta podem fornecer janelas numa faixa de pH que seria uma zona potencial para a interação eletrostática entre as amostras minerais e os biorreagentes. Fato observado por Raichur et al.⁽³⁴⁾ que usaram bactérias *B. phlei* para flotar carvão, por Dubel et al.⁽⁹⁾ para o sistema hematita com *M. Plhei*, por Faharat et al.⁽²²⁾ que flotou quartzo com *E. Coli* quem indicou que sob condições ácidas os valores de potencial zeta do quartzo após interação com a bactéria

ficaram próximos dos valores do potencial zeta da bactéria, o que comprova a adesão através da formação de um biofilme na superfície do mineral (Figura 6).

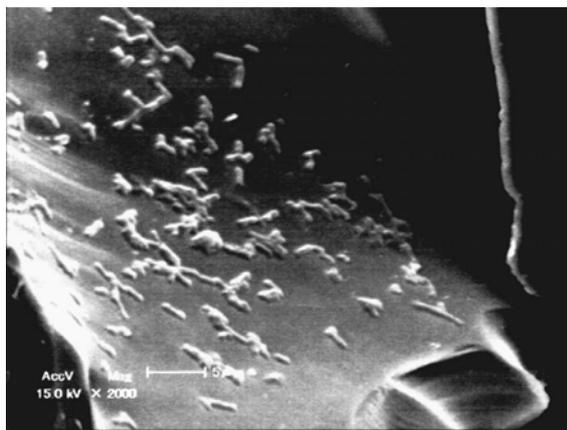


Figura 6. Micrografia de espectroscopia de varredura – interação de células de E. Coli sob quartzo.⁽²²⁾

Espera-se que as células da bactéria ou produtos metabólicos sejam adsorvidos na superfície mineral após interação com o mesmo, o mecanismo de adesão pode ser específico ou não específico, que envolvem interações eletrostáticas, interações químicas específicas dos grupos funcionais na superfície mineral além de razões metabólicas.⁽⁸⁾ Deo e Natarajam⁽²¹⁾ indicam que os mecanismos de adesão da bactéria *P. polymaxa* em calcita, hematita, corundum, caolinita e quartzo foram atribuídos principalmente a forças eletrostáticas, no entanto também foram atribuídas forças químicas na interação com o quartzo, fenômeno provavelmente causado por reações com compostos excretados das bactérias.^(21,35)

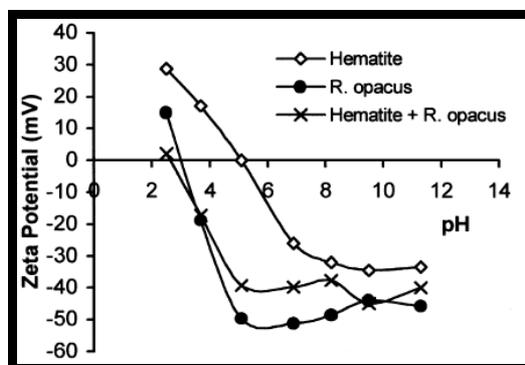


Figura 7. Potencial zeta para hematita antes de depois da interação com *R. opacus* (NaCl – 0,1mM).⁽²⁵⁾

Mesquita et al.⁽²⁵⁾ usaram a bactéria *R. opacus* na flotação do sistema hematita-quartzo, observaram uma mudança nos valores do PIE dos minerais após a interação com a bactéria (Figura 7). Ambos os minerais assumiram valores de PIE próximos do valor do PIE da bactéria, o que indica a adsorção da bactéria ao mineral, neste caso preferencialmente na hematita. Deo e Natarajam,⁽²¹⁾ observaram as mesmas alterações nos valores de potencial zeta para amostras de calcita, quartzo, hematita, dolomita e coríndon depois de interações com células de *P. polymaxa*. A mudança dos valores de potencial zeta indica a natureza e o tipo de alteração química superficial causado pela interação com a bactéria a qual deve ser diferente para cada mineral. Essas mudanças nos valores de PIE podem ser



atribuídas a valores específicos de adsorção de células da bactéria na superfície do mineral.

No trabalho de Botero, Torem e Mesquita,⁽²⁴⁾ para o sistema calcita magnesita com a bactéria *R. opacus*, encontrou-se uma maior afinidade da bactéria pela magnesita que pela calcita visto no maior deslocamento do PIE da magnesita (Figura 8). A mudança do perfil de valores de potencial foi atribuída à presença de compostos protéicos excretados pela bactéria que interagem com a superfície do mineral fato que também é citado por Chandrababha e Natarajan.⁽²⁷⁾

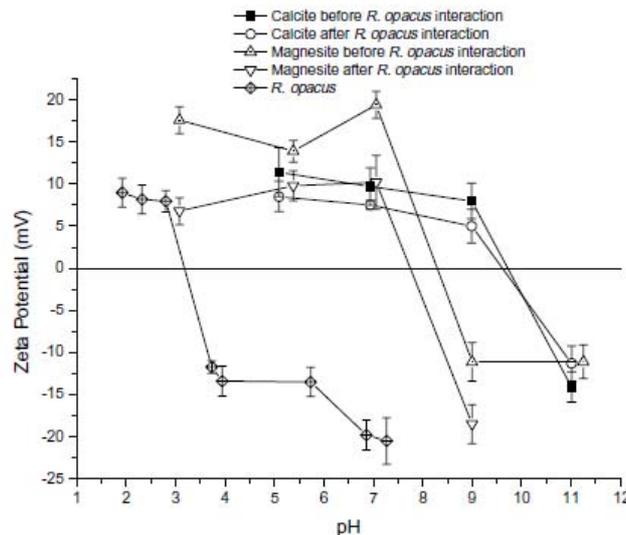


Figura 8. Curvas de potencial zeta para calcita, magnesita antes e após interação com *R. opacus* (NaCl – 0,01M).

Chandrababha e Natarajan,⁽²⁷⁾ trabalharam no sistema pirita-chalcopirita usando a bactéria *A. thiooxidans*, observaram um maior deslocamento do valor de PIE na pirita usando a bactéria. Segundo os autores a interação da bactéria com as amostras minerais além de alterar as propriedades superficiais do mineral também afeta as propriedades superficiais da bactéria.

Já no sistema galena-esfarelita estudado por Subramanian, Santhiya e Natarajan⁽³¹⁾ com metabolitos da bactéria *P. polymaxa*, encontrou-se uma redução nos valores do potencial zeta devido à interação com o metabólito. O valor de PIE da esfarelita deslocou-se para valores menos ácido enquanto que o de galena não foi alterado. Segundo os autores esse comportamento pode ser atribuído à maior adsorção dos componentes polissacarídeos do metabólito que dos componentes protéicos na superfície da galena.

Conseqüentemente as diferenças observadas no comportamento eletrocinético de diversos minerais após similares condições de interação com células bacterianas e/ou produtos metabólicos confirmariam que as células ou biorreagentes exibem um grau de seletividade por diversos minerais.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão do estado da arte evidencia que os estudos de bioflotação mineral estão em sua fase inicial no que tange a interação de microrganismos e sua adesão à superfície mineral; concomitantemente, os estudos de flotabilidade mostram o relevante potencial do uso de biomassas como biocoletores na flotação de minerais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, FAPERJ e CAPES.

REFERÊNCIAS

- 1 NATARAJAN, K.A., Microbially-induced mineral flotation and flocculation: prospects and challenges, Proceedings of XXIII International Mineral Processing Congress, 487 – 498, 2006.
- 2 PECINA, E.T., RODRIGUEZ, M., CASTILLO, P., DIAZ, V. ORRANTIA, E., Effect of *Leptospirillum ferrooxidans* on the flotation kinetics of sulphide ores, Minerals Engineering 22, 462 – 468, 2009.
- 3 RAO, K.H., SUBRAMANIAN, S., Bioflotation and Bioflocculation of relevance to minerals bioprocessing, in: Microbial processing of metal sulfides (Edgardo R. Donati e Wolfgang Sand), 267 – 286, 2007.
- 4 SILVA, ALESSANDRA ACHCAR MONTEIRO, Estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração de apatita. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia - MG, Programa de pós-graduação em Engenharia Química, 2005.
- 5 LANGWALDT, J., KALAPUDAS, R., Bio-Beneficiation of multimetal black shale ore by flotation, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 291 – 299, 2007.
- 6 CHUN-YUN, J., DE-ZHOU, W., WEN-GANG, L., CONG, H., SHU-LING, G., YU-JUAN, W., Selective adsorption of bacteria on sulfide minerals surface, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 18, 1247 – 1252, 2008.
- 7 SOMASUNDARAM, P., DEO, N., NATARAJAN, K.A., Utility of bioreagents in mineral processing. Minerals and Metallurgical Processing, 17 (2), 2000.
- 8 VILINSKA, A., RAO, K.H., *Leptospirillum ferrooxidans*-sulfide mineral interactions with reference to bioflotation and bioflocculation, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 18, 1403 – 1409, 2008.
- 9 DUBEL, J., SMITH, R.W., MISRA, M., CHEN, S., Microorganisms as chemical reagents: The hematite system. Minerals Engineering, 5 (3-5), 547 – 556, 1992.
- 10 ZHENG, X., SMITH, R.W., Dolomite depressants in the location of apatite and cellophane from dolomite. Minerals Engineering 10, 537 – 545, 1997.
- 11 ZHENG, X.P., SMITH, R.W., METHA, R.K., MISRA, M. and RAICHUR, A.M., Anionic flotation of apatite from dolomite modified by the presence of a bacterium, Minerals and Metallurgical Processing, 15 (2), 52 – 56, 1998.
- 12 ZHENG, X., ARPS, P.J., SMITH, R.W., Adhesion of two bacteria onto dolomite and apatite: their effect on dolomite depression in anionic flotation. International Journal Minerals Processing, 62, 159 – 172, 2001.
- 13 MIETTINEN, R., RATTO, M., LEPPINEN, J., SMITH, R.W., Biobeneficiation with bacteria, Internal report, VTT, Outokumpu, Finland, 2003.
- 14 MIETTINEN, R., RATTO, M., LEPPINEN, J., SMITH, R.W., Flocculation of apatite, calcite and quartz using bacteria, Internal report, VTT, Outokumpu, Finland, 2003.
- 15 VIJAYALAKSHMI, S.P., RAICHUR, A.M., The utility of *Bacillus subtilis* as a bioflocculant for fine coal, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 29, 265 – 275, 2003.
- 16 HOSSEINI, T.R., KOLAHDOOZAN, M., TABATABAEI, Y.S.M., OLIAZADEH, M., NOAPARAST, M., ESLAMI, A., MANAFI, Z., ALFANTAZI, A., Bioflotation of Sarcheshmeh copper ore using *Thiobacillus Ferrooxidans* bacteria, Minerals Engineering. 18, 371 – 374, 2005.
- 17 YUCE, A. E., TARKAN, H.M., DOGAN, M.Z., Effect of bacterial conditioning and the flotation of copper ore and concentrate, African Journal of Biotechnology, 5 (5), 448 – 452, 2006.
- 18 PATRA, P., NATARAJAN, K.A., Microbially induced flotation and flocculation of pyrite and spharelite. Colloids and surfaces B.: Biointerfaces 36, 91 – 99, 2004.



- 19 PATRA, P., NATARAJAN, K.A., Role of mineral specific bacterial proteins in selective flocculation and flotation. *International Journal Minerals Processing*, 88, 53 – 58, 2008.
- 20 PATRA, P., NATARAJAN, K.A., Microbially-induced separation of chalcopyrite and galena. *Minerals Engineering*, 21, 691 – 698, 2008.
- 21 DEO, N., NATARAJAN, K.A., Interaction of *Bacillus Polymaxa* with some oxide minerals with reference to mineral beneficiation and environmental control. *Minerals Engineering*, 10 (12), 1339 – 1354, 1997.
- 22 FAHARAT, M., HIRAJIMA, T., SASAKI, K., AIBA, Y., DOI, K., Adsorption of SIP E. coli onto quartz and its applications in froth flotation, *Minerals Engineering*, 21, 389 – 395, 2008.
- 23 BOTERO, A.E.C., TOREM, M.L., MESQUITA, L.M.S. Fundamental studies of *Rhodococcus opacus* as a biocollector of calcite and magnesite, *Minerals Engineering*, 20, 10, 1026 – 1032, 2007.
- 24 BOTERO, A.E.C., TOREM, M.L., MESQUITA, L.M.S., Surface chemistry fundamentals of biosorption of *Rhodococcus opacus* and its effect in calcite and magnesite flotation, *Minerals Engineering*, 21, 1, 83 – 92, 2008.
- 25 MESQUITA, L.M.S., LINS, F.A.F., TOREM, M.L., Interaction of a hydrofobic bacterium strain in a hematite-quartz flotation system, *International Journal of Mineral Processing*, 71, 31 – 44, 2003.
- 26 SMITH, R.W., MIETTINEM, M., Microorganisms in flotation and flocculation: Future technology or laboratory curiosity?. *Minerals Engineering*, 19, 548 – 553, 2006.
- 27 CHANDRAPRABHA, M.N., NATARAJAN, K.A., Surface chemical and flotation behavior of chalcopyrite and pyrite in the presence of *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Hidrometallurgy*, 83, 146 – 152, 2006.
- 28 SANTHIYA, D., SUBRAMANIAN, S. and NATARAJAN, K.A., Surface chemical studies on spharelite and galena using *Bacillus polymaxa* Part I: Microbially induced mineral separation, *Journal of colloid and interface Science*, 235, 289 – 297 2001.
- 29 SANTHIYA, D., SUBRAMANIAN, S. and NATARAJAN, K.A., Surface chemical studies on spharelite and galena using *Bacillus polymaxa* Part II: Mechanisms of microbe-mineral interactions, *Journal of colloid and interface science*, 235, 298 – 309, 2001.
- 30 SANTHIYA, D., SUBRAMANIAN, S., NATARAJAN, K.A., HANUMANTHA Rao, K. and FORSSBERG, K.S.E., Biomodulation of galena and spharelite surfaces using *Thiobacillus thiooxidans*, *International Journal of Mineral Processing*, 62, 121 – 141, 2001.
- 31 SUBRAMANIAN, S., SANTHIYA, D. and NATARAJAN, K.A., Surface modification studies on sulphide minerals using bioreagents, *International Journal of Mineral Processing*, 72, 175-188 (2003).
- 32 NAMITA Deo and NATARAJAN, K.A., Role of Corundum-adapted strains of *Bacillus polymyxa* in the separation of hematite and alumina, *Minerals and Metallurgical Processing*, 16, 29-32 (1999).
- 33 VAN DER WAL, A., NORDE, A.A.J.B., ZEHNDER, B., LYKLEMA, J., A determination of the total charge in the cell walls of gram-positive bacteria. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 9, 81–100, 1997.
- 34 RAICHUR, A.M., MISRA, M. BUKKA, K., and SMITH R.W., Flocculation and flotation of coal by adhesion of hydrophobic *Mycobacterium phlei*, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 8, 13 – 24, 1996.
- 35 NAMITA Deo, NATARAJAN, K.A. and SOMASUNDARAN, P., Mechanisms of adhesion of *Paenibacillus polymyxa* onto hematite, corundum and quartz, *International Journal of Mineral Processing*, 62, 27-39, 2001.