

## ELETROFLOTAÇÃO DE FINOS DE CASSITERITA UTILIZANDO UM BIORREAGENTE HIDROFÓBICO

GONZALES, V.L.<sup>1</sup>, PINO, G.H.<sup>1</sup>, TOREM, M.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro – Brasil.  
torem@puc-rio.br

### RESUMO

Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos no estudo da eletroflotação de finos de cassiterita utilizando o micro-organismo *Rhodococcus opacus* como biorreagente. A avaliação da interação deste micro-organismo com a superfície do mineral foi realizada através de experimentos envolvendo medidas de potencial zeta, ângulo de contato e ensaios de adesão. Adicionalmente, os efeitos do pH e concentração de micro-organismo no tamanho médio de bolhas (Sauter) foram também avaliados. As diferenças obtidas antes e após a adesão indicaram que o micro-organismo *R. opacus* muda as propriedades superficiais da cassiterita tornando as partículas hidrofóbicas. Foi constatada uma flotabilidade máxima em torno de 64.5% para uma concentração de bactéria de 50 mg.l<sup>-1</sup>; densidade de corrente de 51,4 mA.cm<sup>-2</sup>; pH 5,0 e tamanho médio de bolha de 26 µm.

**PALAVRAS-CHAVE:** eletroflotação de finos; cassiterita; *Rhodococcus opacus*.

### ABSTRACT

In this work the electroflotation of cassiterite fines using *Rhodococcus opacus* as bioreagent has been studied. The interactions between *R. opacus* and mineral surface were evaluated through the measurements of zeta potential, contact angle and adhesion studies. Furthermore, the effect of current density and microorganism concentration on mean bubble size were studied.

The experiments of adhesion pointed out that cassiterite fines change their surface properties to hydrophobic. The recovery was around 64.5 % at pH 5, bacteria concentration of 50 mg.l<sup>-1</sup>, current density of 51,4 mA.cm<sup>-2</sup> and mean bubble size of 26 µm.

**KEYWORDS:** electroflotation; fines cassiterite; *Rhodococcus opacus*.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de reagentes biológicos no processamento mineral vem apresentando resultados bastante promissores, principalmente no que tange a flotabilidade de minerais ferrosos, portadores de metais não ferrosos e industriais. A recente literatura mostra o desenvolvimento de pesquisas fundamentais nesta área visando o entendimento da interação dos micro-organismos 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. Já que os micro-organismos, vivos ou mortos, e os produtos derivados destes podem mudar a superfície dos minerais atuando como coletores, depressores ou ativadores (Rao & Subramanian, 2007; Pecina *et al.*, 2009; Elmahdy *et al.*, 2013).

Atualmente, devido à baixa efetividade dos métodos de recuperação de minerais na fração fina, milhares de toneladas de rejeitos com altos teores têm sido depositadas em barragens de rejeitos, gerando custos operacionais, perdas de produção e impactos ambientais. As dificuldades encontradas no processamento destas partículas são decorrentes principalmente das suas características inerentes, ou seja, pequena massa, superfície específica elevada e alta energia superficial. (Warren, 1984; Jameson, 1984; Pease 2006). Assim, o tratamento de minerais finos ainda continua sendo um dos principais desafios da área de processamento mineral.

No processo de flotação, uma forma de aumentar a captura de partículas finas consiste em usar bolhas de menor tamanho que as normalmente produzidas por células convencionais. As alternativas neste sentido têm por meta ampliar a distribuição de tamanho das bolhas, gerando frações com bolhas de diâmetros na faixa de micrometros ou até mesmo menores. A eletroflotação surge como um meio eficiente de geração de microbolhas (< 60 µm) por intermédio de reações redox (Chen, 2010), o qual pode ser aproveitado no tratamento de águas/efluentes e no processamento mineral, especialmente na fração fina.

Neste trabalho, a eletroflotação de finos de cassiterita, utilizando como bioreagente o micro-organismo *R. opacus* foi estudado, sendo avaliadas as variáveis de pH, concentração de micro-organismo e densidade de corrente. Adicionalmente medições de tamanho médio de bolha foram realizadas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Preparo do mineral e bactéria

A amostra mineral foi submetida a uma fragmentação inicial em moinho de bolas seguida de uma moagem fina e classificação em úmida. A distribuição de tamanho da fração fina (-625 malha) foi obtida usando o equipamento Mastersizer 2000, foram registrados diâmetros médios de 8,6µm. E uma pureza do mineral determinada por análise de fluorescência de raios X, de 84,7% SnO<sub>2</sub>.

A cepa do microrganismo utilizada nesse trabalho foi fornecida pela Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello - São Paulo. O crescimento do microrganismo *R. Opacus* foi realizado em frascos erlenmeyer de 500mL em meio de cultivo composto por: extrato de levedura 3,0g.L<sup>-1</sup>, extrato de malte 3,0g.L<sup>-1</sup>, peptona bacteriológica 5,0g.L<sup>-1</sup>, glicose 10,0g.L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado em 7,2 utilizando uma solução diluída de KOH 0,1 N. O crescimento foi realizado durante 48 horas à temperatura de 28°C em uma incubadora com plataforma de agitação horizontal com uma velocidade de agitação de 250 rpm. Após o crescimento, a cultura foi centrifugada e a biomassa obtida foi lavada com água deionizada e suspensa em solução de NaCl 0,1 mM

(Mesquita, 2000), sendo, posteriormente, esterilizada em autoclave a 1 atm de pressão durante 20 minutos. A quantificação celular foi determinada por peso seco.

## 2.2. Caracterização do Biorreagente

### 2.2.1. Potencial zeta

Visando identificar a carga superficial, o ponto isoelétrico e os possíveis mecanismos de adesão mineral-micro-organismo, medições de potencial zeta antes e após da adesão foram realizadas utilizando o equipamento Zeta sizer nano series - Malvern. Na preparação das amostras foi utilizado NaCl 1mM como eletrólito indiferente, as amostras foram acondicionadas por 5 minutos. Para ajustar os valores de pH foram preparadas soluções de HCl 1M, NaOH 1M e 0,1M respectivamente. As medições foram realizadas em duplicata, sendo que cada resultado de potencial zeta representam uma média de 100 valores.

### 2.2.2. Medidas de ângulo de contato

Os ensaios de medida de ângulo de contato foram realizados baseados na técnica de ascensão capilar, utilizando-se um tensiômetro Krüss K100. O ângulo de contacto de avanço da partícula mineral foi calculado pela equação de Washburn modificada para massa (equação 1).

$$\cos \theta_{nw} = \frac{(w^2/t)_{nw} (\gamma_{LV})_w \eta_{nw} \rho_w^2}{(w^2/t)_w (\gamma_{LV})_{nw} \eta_w \rho_{nw}^2} \quad (1)$$

Onde  $(w^2/t)_w$  e  $(w^2/t)_{nw}$  são as taxas de ascensão para o líquido que molha perfeitamente (w) e que não molha (nw) com sua tensão de superfície,  $(\gamma)_w$  e,  $(\gamma)_{nw}$ ;  $\rho(w)$  é a densidade do líquido molhante;  $\rho(nw)$  é a densidade do fluido não molhante;  $\eta(w)$  é a viscosidade do fluido molhante e  $\eta(nw)$  é a viscosidade do fluido não molhante.

Os valores de  $(w^2/t)_{nw}$  e  $(w^2/t)_w$  foram obtidas diretamente no tensiômetro através de curvas  $w^2$  vs t, quando usado o líquido perfeitamente molhável (w) ou não molhável (nw). Foram considerados os valores de  $\gamma_{LV}$ ,  $\rho$  e  $\eta$  de 68,7mN.m<sup>-1</sup>; 997,04kg.m<sup>3</sup> e 0,890mN.m<sup>-2</sup> respectivamente para a água e para o tolueno os valores de 28,2mN.m<sup>-1</sup>; 886,9kg.m<sup>3</sup> e 0,558mN.m<sup>-2</sup>, respectivamente. Para avaliar a hidrofobicidade do biorreagente, as partículas foram condicionadas em uma solução de concentração e pH conhecida para um tempo de 5 minutos, secou-se a 40 °C durante 24 horas, logo foram embaladas, compactadas e seguidamente submetidas as medições de ascensão capilar.

### 2.2.3. Medição de tamanho de bolha

Uma célula de eletrocoagulação foi construída de material de acrílico com 1L de capacidade em escala de bancada. O cátodo foi uma chapa de aço de 8,5cm de diâmetro e uma área superficial de 56,7cm<sup>2</sup>. Uma tela de Ti/RuO<sub>2</sub> foi usado como ânodo (3mm acima do catodo). Todos os experimentos foram realizados com uma força iônica de 0,1 M de NaCl e em duplicata.

O método empregado para determinação do tamanho de bolhas baseou-se na técnica de espalhamento de luz de baixo ângulo (LALLS- low Angle Laser Light scattering). O equipamento utilizado foi Mastersizer 2000SM de Malvern Instruments, UK.

### 2.2.4. Experimentos de Adesão

Para todos os ensaios foi usado um volume de 50mL de solução NaCl 1mM; 0,5 gramas de mineral e agitação constante de 250 rpm. O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções de NaOH 1M e

HCl 1M. As amostras foram coletadas segundo o tempo correspondente e posteriormente centrifugadas numa velocidade de 2000rpm. A concentração celular foi medida no sobrenadante e comparada com a curva de peso seco, previamente estabelecida.

### 2.2.5. Ensaios de eletroflotação

Os ensaios de eletroflotação foram realizados no tubo de Hallimond modificado e adaptado para conter os eletrodos na parte inferior, uma quantidade de 1,2g de mineral foi adicionada a 120mL de solução 0,1 M de NaCl. O eletrólito foi utilizado para manter a força iônica da solução. O pH da suspensão foi ajustado com soluções de NaOH 0,1M ou HCl 0,1 M.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Medidas de potencial zeta

A Figura 1 apresenta as curvas de potencial zeta do micro-organismo *R. opacus* e a cassiterita antes e após da interação. Nesta figura pode-se observar que, os valores do ponto isoelétrico (PIE) da cassiterita e *R. opacus* são 5,9 e 2,8 respectivamente. Comparando as curvas de potencial zeta do micro-organismo e do mineral é possível identificar prováveis janelas de interação de caráter eletrostática entre a bactéria-superfície mineral (pH entre 2,8 -5,9)

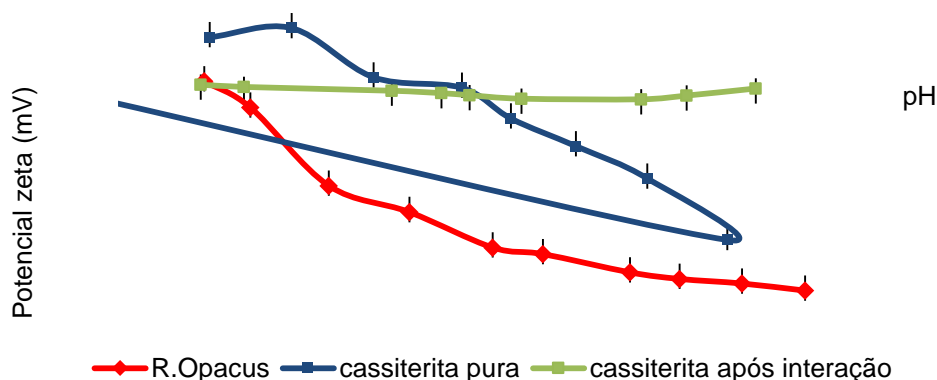


Figura 1. Potencial zeta da cassiterita em comparação ao potencial medido após o acondicionamento com *R. opacus* em função do pH.

Após as interações com o biorreagente observou-se mudanças no perfil das curvas de potencial zeta em toda a faixa de pH, sugerindo interações eletrostáticas e químicas, esta mudança leva a valores de carga de superfície próximos a neutralidade, indicando um efeito coagulante do micro-organismo *R. Opacus*, o qual pode ser apropriadamente usado na agregação de partículas minerais finas, facilitando a posterior separação pela técnica de flotação. Kuyumcu *et al.* (2009) mostraram, através de ensaios experimentais a efetiva coagulação de micro-organismos tais como *Saccharomyces cerevisiae* e *Yarrowia lipolytica* com finos de esfalerita e galena (< 10 µm).

### 3.2. Ensaios de adesão

A figura 2 apresenta o comportamento de *R. opacus* sobre a superfície da cassiterita na adesão em função do pH da solução. Pode-se observar através desta figura a influência do pH na adesão das células sendo que os maiores valores de adesão são na faixa ácida de pH, entre 2,0 e 4,0.

As quantidades máximas de adesão foram de 90; 50 e 20mg células secas/g de mineral para uma concentração celular inicial de 90; 500 e 200 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente, estes valores correspondem a um valor de pH entre 2 e 3. Nos valores de pH acima de 4,0; a adesão mostra-se independente do valor do pH, porém é dependente da concentração celular inicial. Esta alta afinidade pelo mineral de cassiterita é coerente com os resultados, de potencial zeta, anteriormente descritos e analisados. Estudos anteriores de adesão de *R. opacus* sobre hematita constataram um comportamento similar enquanto ao pH e concentração inicial de células (Mesquita, 2000).

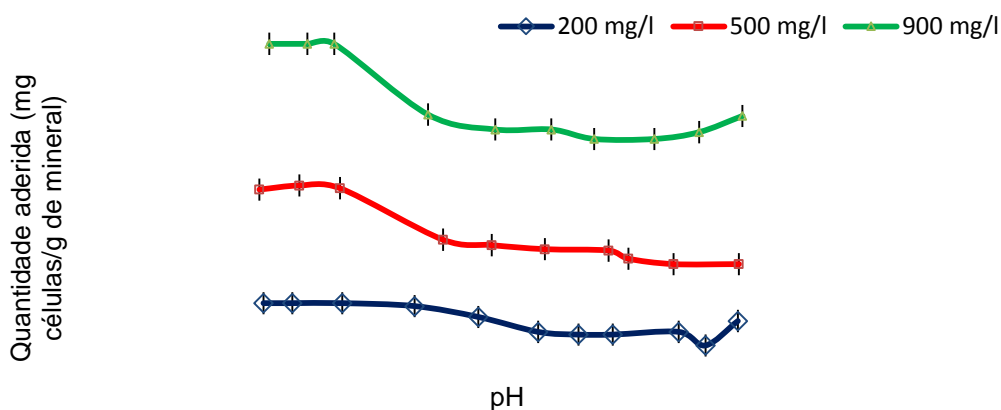


Figura 2. Curvas de adesão de *R. opacus* em cassiterita em função do pH da solução.

### 3.3. Medidas de ângulo de contato

Na figura 3 é apresentado o efeito da concentração de *R. opacus* nos valores do ângulo de contato do mineral.

Observa-se uma dependência da hidrofobicidade com a concentração de células microbianas. Assim os maiores ângulos de contato foram obtidos quando a concentração de micro-organismos foi de 600 mg.L<sup>-1</sup> (84°). As variações nos valores de ângulo de contato de minerais após a interação com micro-organismos já foram reportadas na literatura nos trabalhos de Dubel *et al.* (1992); e Mesquita (2000). Os resultados obtidos indicam uma notória mudança na hidrofobicidade da cassiterita após a interação com o micro-organismo, constatado pelo incremento no valor do ângulo de contato.

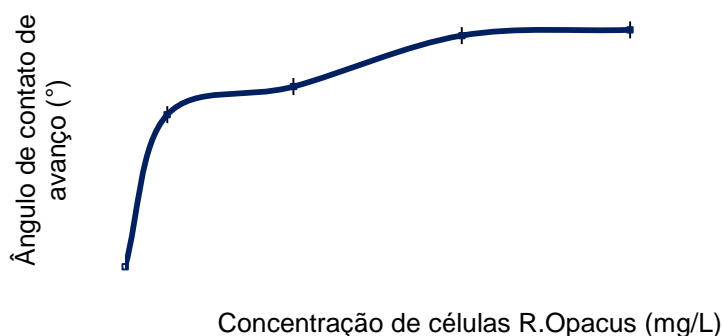


Figura 3. Medidas de ângulo de contato de avanço para cassiterita em função da concentração de células *R. opacus*.

### 3.4. Determinação de tamanho médio de bolhas

Na figura 4 são apresentadas as medições de tamanho médio de bolhas em função da densidade de corrente (4A) e concentração do micro-organismo (4B). É observado que o incremento na densidade de corrente produz uma tendência a diminuir o tamanho médio de bolha, fato que corrobora os resultados obtidos por Chen (2004).

Estudos realizados por Ketkar *et al.* (1991) mostraram que os diâmetros das bolhas de hidrogênio e oxigênio diminuíram com o aumento da densidade da corrente utilizando diferentes eletrodos, o que é concordante com a teoria da nucleação e crescimento de uma nova fase sobre um eletrodo (Walsh e Herron, 1991), pois a medida que a densidade de corrente aumenta são criados maiores pontos de nucleação, consequentemente bolhas mais finas são obtidas

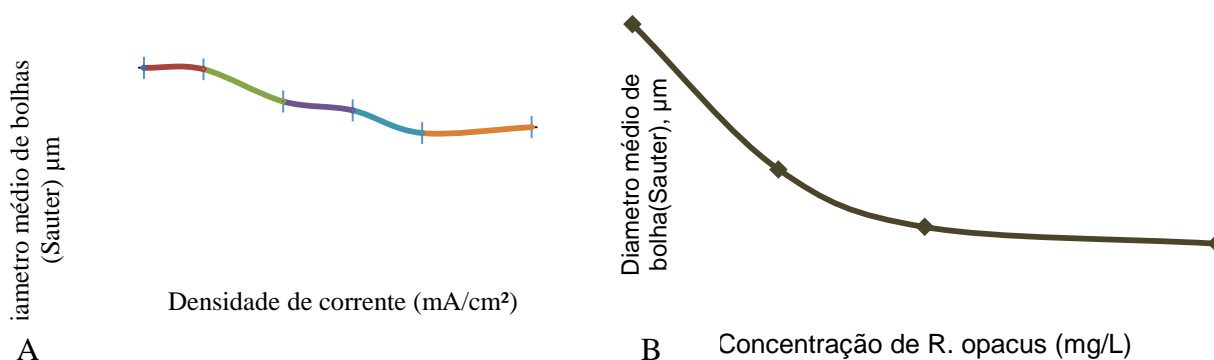


Figura 4. Efeito da densidade de corrente (A) e concentração de bactéria (B) no diâmetro médio de bolha.

A presença da bactéria *R. opacus*, em concentrações entre 0 a 200mg.L<sup>-1</sup>, originam uma redução significativa no tamanho médio de tamanho de bolha. Na ausência de *R. opacus* foram formadas bolhas de 45μm, enquanto que, para concentrações de 200mg.L<sup>-1</sup>, o tamanho de bolha diminuiu consideravelmente para até 16μm. Assim, segundo os resultados obtidos ficam evidentes às propriedades tenso-ativas do micro-organismo *R. opacus*, o qual poderia ser considerado como um potencial bioespumante.

### 3.5. Ensaio de eletroflotação

Os resultados dos ensaios de eletroflotação em função da concentração celular de *R. opacus* são apresentados na figura 5. A melhor porcentagem de flotabilidade da cassiterita (68%) foi atingida com uma concentração de bactéria de 50mg.L<sup>-1</sup>, acima deste valor a porcentagem de recuperação decresce. Este micro-organismo apresentou um comportamento similar quando utilizado para a flotação de magnesita (Botero, 2007), assim como no estudo de Dubel *et al.* (1992), que utilizou o *Mycobacterium phlei* na flotação de hematita. Para ambos os casos foi sugerido à formação de flocos minerais de grande tamanhos dificilmente carregados pelas bolhas de gás. Neste trabalho, dado o menor tamanho das bolhas geradas durante a eletroflotação o mesmo fenômeno poderia estar acontecendo. Os resultados sugerem uma concentração crítica do *R. opacus*, após a qual, poderia reduzir-se a capacidade coletora desta bactéria.

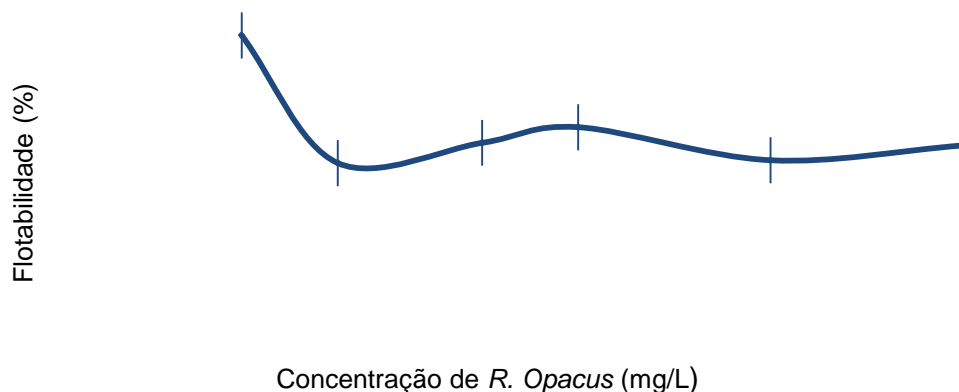


Figura 5. Curvas de flotabilidade de cassiterita, em função da concentração de *R. opacus*.

Resultados semelhantes foram reportados no trabalho de Wen-ying *et al.* (2012) na eletroflotação de cassiterita utilizando uma mistura de coletores tributil fosfato e ácido salicílico-hidroxâmico, com recuperações próximas de 62%.

#### 4. CONCLUSÕES

Segundo os resultados obtidos sugere-se que a adesão do micro-organismo *R. opacus* modifica as características superficiais da cassiterita tornando-a hidrofóbica, permitindo assim, a posterior recuperação de frações finas pela técnica de eletroflotação. As bolhas foram geradas utilizando uma densidades de corrente de  $51,4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentração de bacteriana de  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e pH 5, conseguindo um tamanho de bolha em volta de  $26\mu\text{m}$ , sob estas condições experimentais foi obtida uma recuperação de aproximadamente 68% de cassiterita.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ e CAPES pelo apoio à pesquisa.

#### 6. REFERÊNCIAS

- BOTERO, A. 2007. Bioflotação de Magnesita calcita e barita usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente. Tese de Doutorado. PUC-Rio.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 38 11–41, 2004.
- CHEN, X e CHEN G. Eletrochemistry for the Environment. Springer Science Business Media. p. 263-275, 2010.
- DUBEL, J., SMITH, R.W., MISRA, M. e CHEN, S. Microorganisms as reagents: the hematite system. Minerals Engineering, v. 5, p.547, 1992.
- ELMAHDY, A. M., EL-MOFTY, S. E., ABDEL-KHALEK, M.A., ABDEL-KHALEK, N.A., e EL-MIDANY, A. A. Bacterially induced phosphate-dolomite separation using amphoteric collector. Separation and purification technology, v. 102, p 94-102, 2013.

JAMESON, G. J. Fines particle flotation. Physical aspects of fine particle flotation. The Wark Symp, Symp Ser No. 40, p.215,1984.

KETKAR, D. R., MALLIKARJUNAN, R. e VENKATACHALAM, S. Electroflotation of quartz fines. International Journal of Mineral Processing, v. 31(1-2), p. 127-138, 1991.

WALSH, F.C. e HERRON, M.H. Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 24 (2), p. 217-229, 1991.

KUYUMCU, H. Z., BIELIG, T., VILINSKA, A. e RAO, K. H. Biocoagulation and its Application Potentials for Mineral Bioprocessing. The open minerals processing Journal, v. 2, p. 1-11, 2009.

MESQUITA L. Bioflotação de Hematita e quartzo- um estudo de seletividade. Tese de doutorado. Pontifícia universidade Católica de Rio de Janeiro. 93 p, 2000.

PEASE J., CURRY D. C. e YOUNG M. F. Designing flotation circuits for high fines recovery. Minerals Engineering, v. 19, p. 831-840, 2006.

PECINA, E. T., RODRIGUEZ, M., CASTILLO, P., DIAZ, V. e ORRANTIA, E. Effect of *Leptospirillum ferrooxidans* on the flotation kinetics of sulphide ores, Minerals Engineering, v. 22, p. 462 – 468, 2009.

RAO. K.H. e 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.

WEN-QUING, Q., LIU-YI, R., YANG-BAO, X., PEI-PEI, W. e XI-HONG, M. Adsorption mechanism of mixed salicylhydroxamic acid and tributyl phosphate collectors in fine cassiterite electro-flotation system. J. Cent. South Univ. v. 19, p. 1711-1717, 2012. Doi: 10.1007/11771-012-1197-9, 2012. acceso 14/08/2012.

WARREN, L. J. Principles of Mineral Flotation, Ultrafine Particles in Flotation, the Wark Symp, Symp Ser No. 40, p.185, 30pp, 1984.