

Flotação de minério willemítico usando *Bacillus subtilis* como depressor

Daniel dos Santos Rodrigues¹ Elenice Maria Schons Silva¹ André Carlos Silva^{1*} Jupyracyara Jandyra de Carvalho Barros² Luís Alberto Silva¹ 

Resumo

A utilização de microrganismos no processamento mineral tem se tornado um campo da biotecnologia cada vez mais pesquisado e explorado, graças aos benefícios econômicos e ambientais dessa abordagem, embora ainda seja uma área que requer pesquisas mais aprofundadas. Testes de flotação em célula mecânica em escala de bancada foram realizados com o microrganismo *Bacillus subtilis* como depressor da ganga dolomítica na flotação de willemita. Foram testadas duas dosagens do depressor (500 g/t e 2.000 g/t) e os resultados de recuperação mássica, metalúrgica e teor de zinco foram comparados com os resultados obtidos em um teste de referência realizado de acordo com os padrões da empresa doadora do minério de zinco. O uso do depressor na dosagem de 2.000 g/t produziu resultados estatisticamente superiores ao teste de referência, o que sugere que a utilização do microrganismo nessa dosagem aumentou a seletividade da flotação.

Palavras-chave: Bioflotação; Depressor; Willemita; Minério de zinco.

Willemitic ore flotation using *Bacillus subtilis* as a depressant

Abstract

The use of microorganisms in mineral processing has become an increasingly researched and explored field of biotechnology, thanks to the economic and environmental benefits of this approach, although it is still an area that requires more in-depth research. Flotation tests in a bench-scale mechanical cell were carried out with the microorganism *Bacillus subtilis* as a depressant of dolomitic gangue in the willemite flotation. Two dosages of the depressant were tested (500 g/t and 2,000 g/t) and the yield, metallurgical recovery, and zinc content results were compared with results from a reference test carried out according to the standard of the company that donated the zinc ore. The use of the depressant at a dosage of 2,000 g/t produced results that were statistically different and superior to the standard test, which suggests that the use of the microorganism increased the flotation selectivity.

Keywords: Bioflotation; Depressant; Willemite; Zinc ore.

1 Introdução

O zinco (Zn) é predominantemente encontrado na natureza na forma de sulfetos, muitas vezes associado ao chumbo (galena), cobre (calcopirita), prata (argentita) e ferro (pirita). Os minerais minérios de Zn mais importantes economicamente incluem a smithsonita ($ZnCO_3$), hemimorfita ($Zn_4(OH)_2 \cdot H_2O$), a wurtzita ($(Zn,Fe)S$), a franklinita ($(Zn, Mn^{2+}, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$), a hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), a zincita ($(Zn, Mn)O$), a calamina ($ZnCO_3$), a esfalerita ($(Zn, Fe)S$) e a willemita (Zn_2SiO_4), sendo os três últimos considerados os de maior importância para o Brasil [1].

A Nexa Resources (antiga Votorantim Metais) é uma das maiores empresas brasileiras que extrai e processa Zn. Possui duas minas de Zn no país: a unidade Morro Agudo, localizada no município de Paracatu/MG que produz Zn e Pb (mina subterrânea e à céu aberto), e a unidade Vazante, localizada no município de Vazante/MG que produz Zn, Pb e Ag (mina subterrânea). Esta última unidade tem uma capacidade instalada de produção de 142.000 t/ano de concentrado de Zn e desempenha um papel estratégico na manutenção da posição da empresa como a quinta maior produtora desse metal no mundo [2]. O principal minério de Zn da unidade Vazante

¹Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral, Universidade Federal de Catalão, UFCAT, Catalão, GO, Brasil.

²Laboratório de Bioquímica e Microbiologia, LABMIN, Universidade Federal de Catalão, UFCAT, Catalão, GO, Brasil.

*Autor correspondente: ancarsil@ufcat.edu.br



é a willemita. Inicialmente, o processamento da willemita era realizado utilizando técnicas gravimétricas, sendo que o concentrado produzido alimentava um forno rotativo tipo Waelz. Entretanto, essa rota se tornou inviável em função da redução do teor de Zn no minério, a elevação de quantidade de finos no minério e ao elevado gasto energético do forno Waelz. Atualmente, o processamento da willemita inclui etapas de cominuição (britagem e moagem), classificação, flotação e filtração, seguido de processos hidrometalúrgicos e eletrolíticos; gerando recuperações metalúrgicas de Zn de aproximadamente 88%, considerando um teor de alimentação de 12% de Zn [3]. A flotação é o método de concentração mais eficaz para os minerais de Zn presentes da unidade de Vazante. É possível encontrar trabalhos utilizando diversos coletores, tais como coletores aniônicos, mercaptans, xantatos de cadeias mais longas, ácidos graxos, ditiocarbamatos, assim como a flotação catiônica com sulfetização prévia do minério [4].

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para a melhoria da flotação [5]. Os principais avanços tecnológicos nesta operação unitária no último século estão diretamente relacionados ao aumento da variedade e da quantidade de produtos químicos utilizados na flotação, o que tem impacto direto nos minérios a serem concentrados, impulsionando o desenvolvimento de operações de flotação mais eficientes [6]. O compromisso do setor mineral em atender aos regulamentos ambientais desempenhou um papel fundamental para impulsionar pesquisas focadas em tecnologias ecologicamente sustentáveis, com o objetivo de reduzir os impactos ambientais das operações de lavra e processamento, além de considerações econômicas e de recursos e reservas [7].

Nesse contexto, a bioflotação surge como uma técnica que utiliza microrganismos na flotação seletiva de minerais. A adição de microrganismos promove alterações nas propriedades superficiais dos minerais, sendo que os microrganismos podem atuar como coletores ou como modificadores. Os coletores alteram a superfície mineral de hidrofílica para hidrofóbica, promovendo a separação das fases minerais na flotação [8]. A adoção de bioreagentes na flotação é uma possibilidade promissora, representando uma alternativa viável tanto do ponto de vista técnico e econômico, quanto ambiental, devido à sua intrínseca capacidade de biodegradação [9]. No entanto, é importante ressaltar que as pesquisas e aplicações destes reagentes no processamento mineral ainda são limitadas e carecem de desenvolvimento. O presente trabalho avaliou o uso do microrganismo *Bacillus subtilis* como depressor da ganga dolomítica na flotação de minério willemítico de Zn.

2 Metodologia

Uma amostra britada de minério willemítico de Zn (amostra global, ou *head sample*) foi doada pela empresa Nexa Resources, oriunda da unidade Vazante, com granulometria entre 95% e 98% passante em 9,5 mm. No Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral (LaMPPMin) da UFCAT, a amostra foi moída a seco em circuito fechado utilizando um moinho de bolas (30 x 30 cm), com tempo de moagem de 30 minutos a 64 rpm, sendo o controle da granulometria do material realizado por peneiramento a seco em uma peneira quadrada (50 x 50 cm). Posteriormente, a amostra foi homogeneizada e quarteada em um quarteador tipo Jones visando a obtenção das alíquotas de aproximadamente 1 kg para os ensaios de flotação. Três alíquotas da amostra global foram enviadas para análise química por fluorescência de raios-X (FRX) em um espectrômetro S8 Tiger da Bruker operando com pastilhas fundidas, instalado na Nexa Vazante. Uma alíquota da amostra global foi peneirada a úmido em um peneirador suspenso com oito peneiras (série U.S. Tyler) para a determinação da distribuição granulométrica do material moído e a realização de uma análise granuloquímica por FRX.

Uma cepa do microrganismo *Bacillus subtilis* foi obtida da empresa BIOSPHERA®, que a comercializa este microrganismo como aditivo líquido para enriquecer a biota e gerar metabólitos bioativos no solo. Como a amostra do *Bacillus subtilis* encontrava-se na forma de esporos, ou seja, inativa, foi necessário promover sua ativação de modo a possibilitar a observação visual do seu crescimento. Para tal foi preparado 250 mL de Caldo Infusão Cérebro e Coração (CICC), conforme apresentado na Tabela 1. Este meio foi enriquecido com 0,1% de corante vermelho de metila e devidamente esterilizado em autoclave à temperatura ambiente. Após a esterilização, o meio de cultura exibiu uma coloração vermelha intensa. Posteriormente, 1,0 mL da cultura foi inoculado no CICC, seguido de incubação a 37 °C sob agitação a 250 rpm por 48 horas. Após esse intervalo, foi possível confirmar a transição para o estado vegetativo devido à mudança na coloração do meio de cultura, que passou a apresentar uma tonalidade levemente alaranjada.

Para o isolamento do *Bacillus subtilis* foi preparado um meio sólido Ágar Infusão Cérebro e Coração (AICC), com a mesma composição do CICC mais a adição de 15,0 g de ágar-ágar para conferir a consistência sólida ao meio, ao qual foi acrescentado 0,1% de vermelho de metila. Após a esterilização seguindo a metodologia supracitada, o AICC

Tabela 1. Componentes do CICC (meio de cultura empregado no crescimento da bactéria *Bacillus subtilis*)

Componente	Valor	Componente	Valor
Cérebro de Boi, infusão de 200 g	7,7 g/L	Cloreto de Sódio	5,0 g/L
Coração de Boi, infusão a partir de 250 g	9,8 g/L	Fosfato Dissódico	2,5 g/L
Proteose Peptona	10,0 g/L	Água Deionizada	1000 mL
Dextrose	2,0 g/L		

foi vertido em placas de Petri estéreis e deixado em repouso em temperatura ambiente para solidificação. O meio sólido exibiu uma coloração vermelha intensa. Em seguida, uma cultura do *Bacillus subtilis* foi isolada na superfície do ágar usando estrias compostas, seguida pela incubação invertida a 37 °C por um período de 48 horas. Após a incubação, as colônias de *Bacillus subtilis* foram isoladas e transferidas para tubos de ensaio contendo 2,0 mL de CICC sem corante, sendo mantidas a 37 °C por 24 horas. Em seguida, 1,0 mL da cultura foi transferido para 250 mL de CICC sem corante e mantido a 37 °C por 48 horas, gerando assim as amostras a serem utilizadas nos testes de flotação em célula mecânica de bancada.

A ativação e isolamento do *Bacillus subtilis* foi realizada no Laboratório de Bioquímica e Microbiologia (LABIM) da UFCAT.

Os testes de flotação foram realizados em etapa *rougher* e em triplicata, utilizando uma célula mecânica de bancada tipo Denver fabricada pela CDC operando com uma cuba de 3,0 L. Os parâmetros operacionais dos testes (vide Tabela 2), bem como dos reagentes utilizados (vide Tabela 3) seguiram os procedimentos e valores adotados na Nexa Resources, com exceção da adição do depressor.

Uma análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de Dunnett foi realizada para avaliar o uso do depressor em relação aos resultados de recuperação mássica, metalúrgica e teor de Zn no concentrado, em comparação com o ensaio que sem depressor (teste padrão). As análises estatísticas foram realizadas no Minitab, versão 21, com um nível de significância de 5%. A normalidade dos dados foi testada usando o Teste de Anderson-Darling.

3 Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os resultados da análise granulométrica da alimentação da flotação, indicando que o material possuía um d_{80} de aproximadamente 98 μm . Tal resultado é compatível

com a prática industrial adotada na Nexa Resources, que admite um produto da moagem com, no mínimo, 12% da massa retida em 150 μm . Contudo, foram encontrados trabalhos na literatura que realizaram flotações com aproximadamente 88% [10] e aproximadamente 90% [11] passante em 150 μm .

Os resultados da análise química da alimentação da flotação e da análise granulométrica podem ser vistos na Figura 2. O teor médio Zn na alimentação era de 10,4%, superior ao encontrado por Figueiredo et al. [11] (9,24%), porém inferior aos encontrados por Bechir [10] (12,28%), Pereira et al. [12] (17,09%) e Freitas et al. [13] (18,24%). Os demais elementos analisados incluíram Fe (10,2%), SiO_2 (7,6%), CaO (20%) e MgO (14%), sendo que os valores encontrados para os desvios padrões ($< 0,1\%$) sugerem que o quarteamento das alíquotas foi efetivo. Outro ponto interessante é a concentração de Fe nas frações acima de 105 μm (140#), onde foram obtidos os menores teores de Zn e de CaO.

Contudo, o teor de SiO_2 não variou consideravelmente nas frações analisadas, indicando a presença de outros silicatos no minério. Os maiores teores de Zn foram obtidos em granulometrias finas (abaixo de 53 μm , ou 270#), similar ao observado por Figueiredo et al. [11].

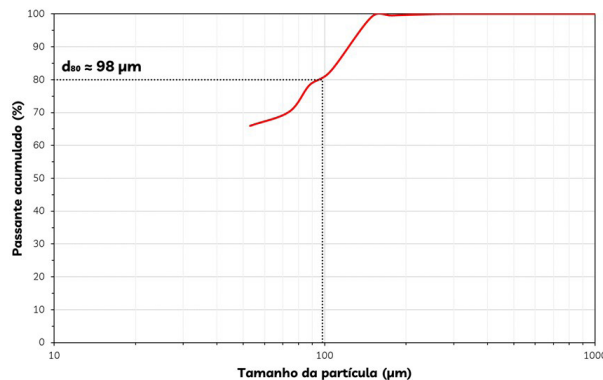


Figura 1. Distribuição granulométrica da alimentação da flotação.

Tabela 2. Parâmetros operacionais dos testes de flotação

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
% de sólidos (condicionamento)	30%	% de sólidos (flotação)	24%
pH (condicionamento)	10,5	pH (flotação)	10,5
Rotação (condicionamento)	1400 rpm	Rotação (flotação)	1200 rpm
Fluxo de ar	4,0 L/min	Tempo de flotação	2,5 min

Tabela 3. Tipo, dosagem, concentração e tempo de condicionamento dos reagentes utilizados nos testes de flotação

Reagente	Tipo	Dosagem (g/t)	Concentração	Tempo de condicionamento (min)
Bacillus subtilis	Depressor	0; 500; 2000	15%	10
Silicato de sódio	Ativador e regulador pH	484	44 g/L	3
AGLP-250	Dispersante	250	50 g/L	3
Mibcol	Espumante	16	0,0069 g/L	1
Amina	Coletor	40	/L	1

Os resultados dos testes de flotação são apresentados na Figura 3. É possível notar que foram obtidos teores mais altos de Zn no concentrado com a adição do *Bacillus subtilis* (média de 41,9 ± 0,5% e 42,2 ± 0,2% para as dosagens de 500 g/t e 2000 g/t, respectivamente) quando comparado com os testes sem a adição do depressor (média de 37,2 ± 3,5%). A dosagem de 2000 g/t produziu, além do aumento no teor de Zn no concentrado o aumento na recuperação metalúrgica do Zn (média de 59,3 ± 5%), um aumento de 36,4% em relação ao teste sem a adição do depressor (média de 43,5 ± 3,6%). A recuperação mássica aumentou 21% com

a adição de 2000 g/t *Bacillus subtilis* (média de 14,5 ± 1,1%) em relação ao teste sem depressor (média de 12 ± 0,7%). Estes resultados indicam que além de mais seletiva (teores mais altos de Zn), a flotação do minério willemítico quando realizada com a adição de 2000 g/t *Bacillus subtilis* produziu uma massa maior de concentrado, indicando menores perdas de Zn para o rejeito.

Os resultados do teste ANOVA indicaram que o fator dosagem de depressor conseguiu explicar 79,97%, 64,49% e 82,52% da variabilidade das respostas recuperação mássica, teor de Zn e recuperação metalúrgica de Zn, respectivamente. Em todas as variáveis respostas analisadas existe pelo menos um valor médio que diferiu do conjunto de dados ($p < 0,05$). A Tabela 4 apresenta os resultados do teste ANOVA. Com base nos resultados do teste de Dunnett, observou-se que apenas a dosagem de 2000 g/t apresentou uma diferença estatisticamente significativa em comparação com os resultados do teste sem depressor em todas as variáveis resposta analisadas, exibindo valores superiores ao grupo de referência. Embora a dosagem de 500 g/t do depressor tenha apresentado valores numericamente superiores ao grupo de referência, essa melhoria não se mostrou estatisticamente significativa, como pode ser visto na Figura 4. Nota-se nos gráficos dos intervalos de confiança (IC) de 95% simultâneos de Dunnett que se um intervalo não contiver o valor zero, a média correspondente será significativamente diferente da média do controle, o que pode ser visto nas Figuras 4a, 4c e 4e para as dosagens de 2000 g/t.

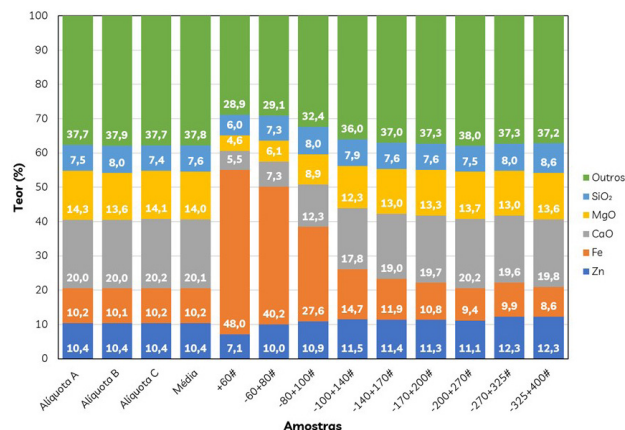


Figura 2. Análise granulométrica da alimentação da flotação.

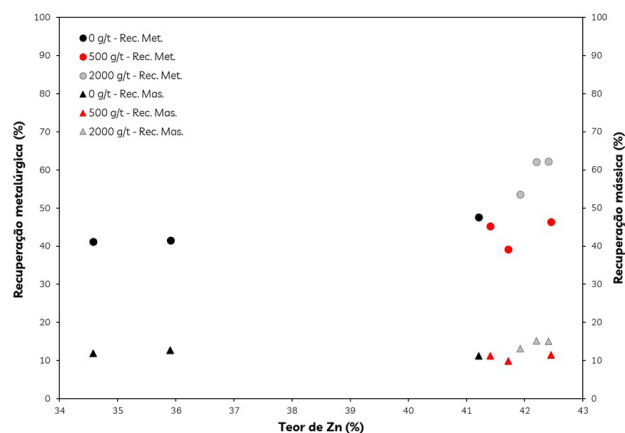


Figura 3. Resultados dos testes de flotação para o teor de Zn no concentrado.

Tabela 4. Resultado de ANOVA para as variáveis (a) recuperação mássica, (b) teor de Zn e (c) recuperação metalúrgica de Zn

(a)				(b)				(c)			
Fonte	GL*	Contribuição	F	Fonte	GL*	Contribuição	F	Fonte	GL*	Contribuição	F
Fator	2	79,97%	11,98	Fator	2	64,49%	5,45	Fator	2	82,52%	14,17
Erro	6	20,03%	p	Erro	6	35,51%	p	Erro	6	17,48%	p
Total	8	100,00%	0,008	Total	8	100,00%	0,045	Total	8	100,00%	0,005

*GL: graus de liberdade. Teste-F, definido como sendo a razão entre a variação entre médias da amostra e a variação dentro das amostras. O valor-p indica a probabilidade de se observar uma diferença tão grande ou maior do que a que foi observada sob a hipótese nula.

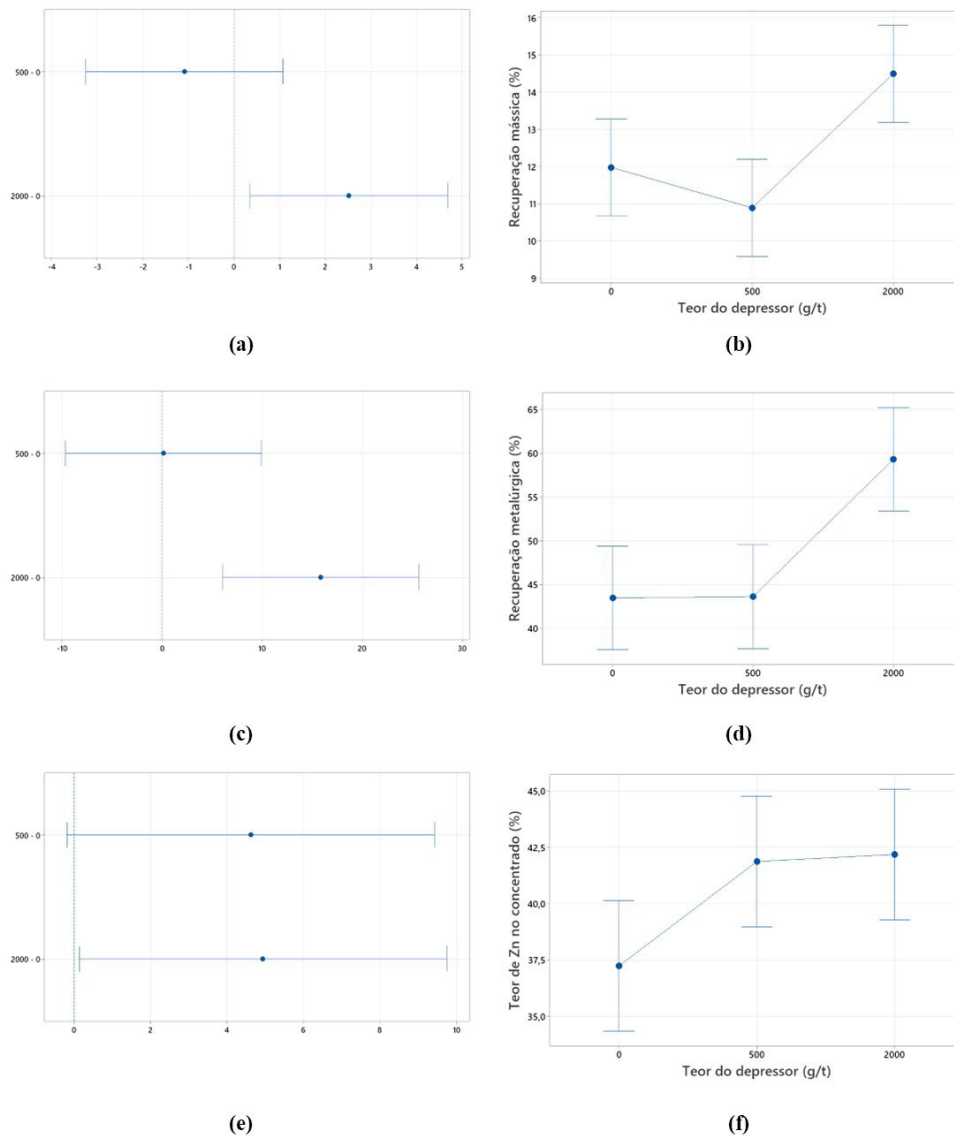


Figura 4. ICs de 95% simultâneos de Dunnett e gráfico de intervalos para a recuperação mássica (a e b), recuperação metalúrgica de Zn (c e d) e teor de Zn (e e f).

4 Conclusões

Amostras de minério willemítico foram submetidos a testes de moagem, classificação e posterior flotação em presença de *Bacillus subtilis*, um depressor nunca antes testado na flotação deste minério. Uma vez que a etapa de moagem atendeu aos requisitos estabelecidos pela empresa doadora da amostra (~ 12% da massa retida em 150 μm) acredita-se que a mesma foi bem-sucedida, promovendo a liberação dos minerais portadores de Zn. A análise granulométrica das amostras revelou que o Zn está distribuído uniformemente nas frações mais finas do minério. A utilização do *Bacillus subtilis* na flotação do minério willemítico trouxe resultados significativamente positivos, observando-se as maiores recuperações (mássica

e metalúrgica) e os teores de Zn, especialmente quando utilizou-se a dosagem de 2000 g/t. Ainda que os testes realizados tenham sido exploratórios e demandem maiores esforços para se alcançar aplicabilidades no cenário industrial da flotação de minério willemítico, acredita-se que o *Bacillus subtilis* tenha viabilidade técnica e ambiental para se tornar o depressor padrão deste minério.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Nexa Resources pela doação das amostras e análises químicas, ao LABIM pelo apoio na parte microbiológica e ao LaMPPMin pela realização dos demais testes. Finalmente, os autores agradecem à UFCAT.

Referências

- 1 Andrade EM, Rodrigues MLM, Pereira CA. Flotação de willemita: otimização por métodos estatísticos. In: Anais do XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2009; Porto Alegre. Porto Alegre: Editora da UFRGS; 2009. p. 317-322.
- 2 Bechir JLC, Metsavaht V, Martins ELC, Souza AD, Lopes LMC, Lima JRB, et al. Determinação da granulometria ideal para a flotação de zinco da usina de Vazante – Votorantim Metais. In: Anais do XLVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas; 2016; Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração; 2016. p. 231-239.
- 3 Bechir JLC, Baptista JR, Souza AD, Martins E. Determination of maximum zinc recovery of Vazante mine ore by flotation process. REM - International Engineering Journal. 2019;72(2):315-320. <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672018720069>.
- 4 Silva TAV. Estudo de reagentes na flotação de minério de zinco [dissertação]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2006.
- 5 Araújo FSD, Lima RVO, Silva LA, Silva AC. Série histórica de pedidos de patentes de flotação mineral no Brasil. Holos. 2022;5:1-14. <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2022.8840>.
- 6 Nagaraj DR, Farinato RS. Evolution of flotation chemistry and chemicals: A century of innovations and the lingering challenges. Minerals Engineering. 2016;96-97:2-14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.019>.
- 7 Rosário LM. Bioflotação de apatita: análise comparativa entre o uso da estirpe microbiana *Rhodococcus erythropolis* e do seu biossurfactante [dissertação]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica; 2017.
- 8 Botero AEC, Torem ML, Mesquita LMS. Perspectiva e potencial aplicação de biorreagentes na flotação de minerais. REM - International Engineering Journal. 2008;61(1):57-61. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672008000100010>.
- 9 Mesquita LMS, Lins FAF, Torem ML. Biobeneficiamento mineral: potencialidades dos microrganismos como reagentes de flotação. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCT; 2001.
- 10 Bechir JLC. Avaliação do impacto da granulometria e da liberação na flotação do minério de zinco da mina de Vazante [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2019.
- 11 Figueiredo TD, Rodrigues GHG, Silva PHL, Nogueira FC, Pereira CA, Rodrigues KF. Caracterização do minério de zinco, chumbo e prata da mina do Extremo Norte. Holos. 2022;5:1-12. <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2022.11276>.
- 12 Pereira CA, Zorzal CB, Coelho LC, Oliveira MS. Depressores para dolomita na flotação de willemita. REM - International Engineering Journal. 2011;64(1):105-109. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672011000100014>.
- 13 Freitas AL No, José D No, Horta DG, Bergeman M. Avaliação da flotação em circuitos de concentração mineral de zinco e chumbo alimentados com produtos de pré-concentração. In: Anais do XIX Simpósio de Mineração; 2018; São Paulo. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração; 2016. p. 1-12.
- 14 Zheng X, Arps PJ, Smith RW. Adsorption of *Bacillus subtilis* to minerals: effect on the flotation of dolomite and apatites. Process Metallurgy. 1999;9:127-136. [http://dx.doi.org/10.1016/S1572-4409\(99\)80012-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80012-1).

Recebido em: 4 Dez. 2023

Aceito em: 21 Jan. 2024