

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Guilherme Otávio dos Santos

**Desenvolvimento de um coletor do tipo amidodiol para flotação de itabiritos
dolomíticos.**

Belo Horizonte

2023

Guilherme Otávio dos Santos

**Desenvolvimento de um coletor do tipo amidodiol para flotação de itabiritos
dolomíticos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Dr Gilberto Rodrigues da Silva

Belo Horizonte

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

S237d

Santos, Guilherme Otávio dos.

Desenvolvimento de um coletor do tipo amidodiol para flotação de itabiritos dolomíticos [recurso eletrônico] / Guilherme Otávio dos Santos. – 2023.

1 recurso online (81 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Gilberto Rodrigues da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 75-81.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Flotação - Teses. 4. Dolomita - Teses. 5. Hematita - Teses. 6. Minérios de ferro - Teses. I. Silva, Gilberto Rodrigues da. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Roseli Alves de Oliveira CRB/6 2121
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "Desenvolvimento de um Coletor do Tipo Amidodiol para Flotação de Itabiritos Dolomíticos", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pelo candidato Guilherme Otávio dos Santos, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Gilberto Rodrigues da Silva
Orientador (UFMG)

Dr. Antônio Eduardo Clark Peres
(UFMG)

Dr. Luciano Fernandes Magalhães
(UFMG)

Dr. Marcelo Siqueira Valle
(UFSJ)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 20 de julho de 2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ...

A minha mãe Ediana Balduino (in memoriam)

Ao meu pai Edgar e ao meu irmão Gustavo

E as minhas filhas Kylie e Stormi (pets)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde e força durante toda trajetória.

Ao professor Gilberto Rodrigues da Silva pela orientação, disponibilidade e dedicação em vários momentos desta caminhada.

Ao professor Toninho pela atenção, conhecimento, disponibilidade e as boas conversas.

Ao grupo de pesquisa formado pelos discentes e docentes da UFMG e UFSJ, em especial Aline e Marcelo.

À CAPES pela bolsa ofertada durante o desenvolvimento do projeto.

Aos técnicos do DEMIN/UFMG, Amanda, Alberto, André e João Victor, e do DEMET/UFMG, Fernando, pelas análises de caracterização e colaboração nas etapas deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Maria Fernanda e Douglas pelo excelente trabalho experimental no laboratório de Fenômenos de Interfaces (LFI).

A todos os meus amigos pelo suporte e força durante este processo, em especial Bruna e Taynara.

Ao meu pai Edgar, que sempre me incentivou e motivou sendo meu exemplo de força, honestidade e *hard-working*.

Ao meu irmão pelo carinho e alegria em todos os momentos.

RESUMO

O Quadrilátero Ferrífero (MG) apresenta grande relevância na economia brasileira devido às extensas atividades de extração de minério de ferro desenvolvidas no local. O itabirito silicoso, composto majoritariamente por hematita e quartzo, é a litologia tradicionalmente concentrada por *via* flotação catiônica reversa. Entretanto, existem significativas reservas de Itabirito dolomítico, composto por hematita, dolomita e quartzo, ainda consideradas um recurso marginal, mesmo com teor de ferro entre 35 e 39%. Isso ocorre devido às dificuldades tecnológicas do processamento desse recurso. O elevado teor de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) implica diretamente nas etapas de concentração, onde os íons liberados por esse mineral podem provocar desequilíbrio no sistema, levando a contaminação do concentrado. Este trabalho buscou desenvolver um novo coletor seletivo a partir do ácido oleico e da dietanolamina, visando a flotação dos carbonatos presentes nos itabiritos dolomíticos. No estudo, foram utilizadas amostras de hematita, quartzo, calcita e dolomita, cuja caracterização por FRX e DRX demonstrou purezas superiores a 90%. O coletor N,N-bis(2-hidroxietil)oleamida (BHOA) foi sintetizado e caracterizado por espectros de RNM ^1H e ^{13}C e ATR-FTIR, confirmando a estrutura da molécula surfatante e comprovando o sucesso da síntese. A avaliação da ação interfacial do reagente indicou uma CMC em aproximadamente 70 mg/L. Os testes de microflotação com minerais puros foram realizados em diferentes condições, sendo a maior janela de seletividade encontrada em pH 10, em concentração de 50 mg/L. Nesse cenário a flotabilidade de dolomita e calcita atingiram 74,7% e 78,1%, enquanto hematita e quartzo não flotaram. O estudo da adsorção *via* ATR-FTIR e potencial zeta confirmou a ação seletiva do coletor, indicando uma adsorção de natureza específica. Ensaios realizados com mistura de minerais indicaram que o coletor ainda apresenta ação seletiva para os carbonatos na presença dos íons proveniente da dolomita e da calcita. Quando avaliada a ação do amido de milho na flotação da mistura, contudo, além da depressão da hematita foi observada a depressão dos carbonatos.

Palavras-chave: síntese de coletor; novo coletor; flotação; dolomita; hematita; minério de ferro; itabirito dolomítico.

ABSTRACT

The Iron Quadrangle (MG) presents great relevance in the Brazilian economy due to the extensive iron ore extraction activities conducted in the region. Siliceous itabirite, composed mainly of hematite and quartz, is the lithology traditionally concentrated via reverse cationic flotation. However, significant reserves of dolomitic Itabirite, composed of hematite, dolomite, and quartz, are found in the mineral province, being still considered a marginal resource even with an iron content between 35 and 39%. This is caused by technological difficulties in the processing of this resource. The high dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) content directly affects the concentration stages, where the ions released by this mineral can cause imbalance in the system, leading to contamination of the concentrate. This work sought to develop a new selective collector from oleic acid and diethanolamine, aiming at the flotation of carbonates present in dolomitic itabirites. In the study, hematite, quartz, calcite, and dolomite samples were used, whose characterization by FRX and DRX demonstrated purities greater than 90%. The N,N-bis(2-hydroxyethyl)oleamide (BHOA) collector was synthesized and characterized by ^1H and ^{13}C NMR and ATR-FTIR spectra, confirming the structure of the surfactant molecule and proving the success of the synthesis. The evaluation of the reagent's interfacial action indicated a CMC of approximately 70 mg/L. Microflotation tests with pure minerals were carried out under different conditions, with the highest selectivity window found at pH 10, at a concentration of 50 mg/L. In this scenario, the floatability of dolomite and calcite reached 74.7% and 78.1%, whereas hematite and quartz did not float. Adsorption *via* ATR-FTIR and zeta potential confirmed the selective action of the collector, indicating an adsorption of a specific nature. Tests carried out with a mixture of minerals indicated that the collector still presents a selective action towards carbonates in the presence of ions from dolomite and calcite. The addition of corn starch depressant in the flotation of mixed minerals, however, led to the depression of carbonates along with hematite.

Keywords: collector synthesis; new collector; flotation; dolomite; hematite; iron ore; dolomitic itabirite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção mundial de ferro-gusa e aço bruto entre os anos de 1980 e 2020 (Adaptado [12]).....	18
Figura 2. Produção de minério de ferro pelos maiores produtores entre os anos de 1992 a 2019 (Adaptado [13]).....	19
Figura 3. Mapa com a localização do Quadrilátero Ferrífero (MG) [21].	21
Figura 4. Estratigrafia do Quadrilátero Ferrífero (Adaptado [23]).	22
Figura 5. Esquema da estrutura de um triglicéride [40].	27
Figura 6. Rota de síntese das aminas a partir de ácidos e álcoois graxos (adaptado [42]).	27
Figura 7. Diagrama de especiação da amina em função do pH [43].	28
Figura 8. Estrutura química da amilose (A) e amilopectina (B) (adaptado[53] apud [48]).	30
Figura 9. Representação da estrutura genérica de um aminoácido [58].	32
Figura 10. Estrutura de aminoácidos utilizados para a síntese proteica (A) ácido glutâmico, (B) lisina e (C) Leucina.....	32
Figura 11. Rotas de obtenção de surfactantes a partir de aminoácidos (adaptado [58]).	33
Figura 12. Solubilidade da dolomita e da magnesita em água destilada em função do tempo [64].	34
Figura 13. Influência no pH na concentração de espécies iônicas da dolomita em solução [64].	35
Figure 1. Synthetic scheme of the reaction of oleic acid (A) with diethanolamine (B) generating the BHOA collector (C).	41
Figure 2. X-ray diffractogram of the mineral samples. Identified phases: H - hematite, G - goethite, Q - quartz, D - dolomite and C - calcite.	45
Figure 3. ATR-FTIR spectrum of the BHOA collector.	46
Figure 4. ¹ H NMR spectrum of compound (1) (CDCl ₃ , 500 MHz).	47
Figure 5. ¹ H NMR spectrum of compound (1) (CDCl ₃ , 500 MHz), with expansion of the region from 0.80 to 4.10 ppm.	48
Figure 6. ¹³ C NMR spectrum of compound (1) (CDCl ₃ , 125 MHz).....	49

Figure 7 . Surface tension of BHOA solution as a function of concentration at pH 10.	50
Figure 8. Floatability of hematite, calcite, dolomite and quartz at pH 10, as a function of BHOA concentration.	51
Figure 9. Floatability of hematite, calcite, dolomite and quartz using 50 mg/L of BHOA at different pH conditions.....	52
Figure 10. Zeta potential of hematite before and after conditioning with BHOA collector.....	54
Figure 11.Zeta potential of quartz before and after conditioning with BHOA collector.....	54
Figure 12. Zeta potential of dolomite before and after conditioning with BHOA collector.....	56
Figure 13. Zeta potential of calcite before and after conditioning with BHOA collector.....	57
Figure 14. FTIR spectra of hematite (a) before and (b) after conditioning with BHOA.	58
Figure 15. FTIR spectra of quartz (a) before and (b) after conditioning with BHOA.	59
Figure 16. FTIR spectra of dolomite (a) before and (b) after conditioning with BHOA.	60
Figure 17. FTIR spectra of calcite (a) before and (b) after conditioning with BHOA.	61
Figure 18. Concentrate grade and mineral recovery of microflotation tests with mixed minerals, in the presence and absence of corn starch. Arrows indicate the increase in corn starch concentration.....	62
Figure 19. Concentrate grade and mineral recovery of microflotation tests with mixed minerals, in the presence of BHOA collector, corn starch and amine. ...	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais reservas de minério de ferro no ano de 2022 (adaptado [14]).	19
Tabela 2. Formações ferríferas e seus componentes mineralógicos (adaptado [22]).	23
Table 1. Chemical composition (%) of the hematite, quartz, calcite, and dolomite mineral samples.	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATR	Attenuated total reflectance
BHOA	N,N-bis(2-hydroxyethyl)oleamide
BIF's	Banded Iron Formation
CMC	Critical micellar concentration
IEP	Isoelectric point
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
NMR	Nuclear magnetic resonance
PMC	Premicellar concentration
XRF	X-ray fluorescence
XRPD	X-ray powder diffraction

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho foi escrito em capítulos, para melhor organização e apresentação de todo o conteúdo. O primeiro capítulo engloba a contextualização do tema através de uma introdução seguindo de sua relevância, motivação e originalidade. Posteriormente, são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos da pesquisa. O capítulo 3, é voltado para a revisão bibliográfica sobre minério de ferro, sua importância, os diferentes tipos de minérios de ferro, reagentes utilizados na flotação e a influência da dolomita no processo de concentração. O capítulo 4, é a apresentação do artigo científico submetido à revista, na íntegra. Por último são apresentadas as considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Minério de Ferro	18
3.2 Minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero	20
3.3 Itabiritos dolomíticos	23
3.4 Beneficiamento do minério de ferro	24
3.5 Amina.....	26
3.6 Amido.....	29
3.7 Síntese de novos reagentes	31
3.8 Dolomita e seus aspectos no processamento mineral.....	34
4. ARTIGO CIENTÍFICO	37
1.Introduction	38
2. Experimental.....	40
2.1 Samples	40
2.2 Methods	41
2.2.1 Mineralogical and Chemical Characterization	41
2.2.2 Collector synthesis and characterization	41
2.2.3 Surface characterization.....	42
2.2.4 Fundamental Studies	43
3. Results and discussion	44
3.1 Mineralogical and Chemical Characterization	44
3.2 Collector synthesis and characterization	46
3.2.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	46

3.2.2 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (RMN)	46
3.2.3 Critical micellar concentration (CMC)	49
3.3 Microflotation tests using single mineral samples.....	50
3.4 Zeta Potential	52
3.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	57
3.5 Microflotation tests using mixed minerals and corn starch depressant	61
4. Conclusions	64
Acknowledgements.....	64
References	65
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
7. REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

Ocupando o segundo lugar na produção de concentrado de ferro no mundo, o minério brasileiro desempenha um relevante papel na economia nacional e mundial [1]. Os estados de Minas Gerais, Pará e Mato Grosso do Sul são os maiores produtores de minério de ferro do país, além de apresentarem exploração crescente fomentada pela demanda de produção de aço e pelo acelerado crescimento tecnológico. A região do Quadrilátero Ferrífero (MG) é conhecida por apresentar grandes jazidas de minério de ferro denominadas Itabiritos ou *Banded Iron Formations (BIFs)* [2].

A flotação, pela capacidade de processamento e versatilidade, é o método mais comumente empregado na flotação de minério de ferro [3, 4]. A flotação catiônica reversa, por ser uma técnica consolidada no mundo todo devido sua eficiência de separação entre óxidos de ferro e ganga silicatada, é o método aplicado nos itabiritos presentes na região do Quadrilátero Ferrífero. Essa metodologia é eficaz na concentração itabiritos silicosos, onde os constituintes majoritários são hematita (óxidos/hidróxidos de ferro) e quartzo. A hematita é deprimida pelo amido de milho gelatinizado e os silicatos são flotados com o uso de eteraminas como reagente coletor [5].

Reservas de itabirito dolomítico também se fazem presentes na região do Quadrilátero Ferrífero. Essa formação é constituída majoritariamente por hematita e dolomita, representando atualmente um grande desafio na indústria mineral [6]. A mina de Conceição, localizada no município de Itabira (MG), é o exemplo mais avançado na exaustão dos itabiritos silicosos e participação crescente da exploração dos itabiritos dolomíticos. Com teores entre 35% e 39%, os itabiritos dolomíticos são considerados recursos marginais e depositados em pilhas, uma vez que a tecnologia atualmente aplicada não é eficaz no processamento dessa litologia [7].

A presença significativa de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) nos minérios de ferro dificultam o processo de concentração. Isso acontece devido a solubilização dos íons cálcio e magnésio presentes no mineral, causando um desequilíbrio na fase aquosa levando a perda de seletividade no processo de flotação. A presença significativa de Ca^+ e Mg^+ atrapalha a adsorção do coletor na superfície dos silicatos, resultando em um concentrado de baixo teor [8-10].

De acordo com Costa (2013), é estimado que a região de Itabira (MG) detenha uma reserva de 77 milhões de toneladas de itabirito dolomítico [6]. Com o empobrecimento das reservas de alto teor presentes na região, estudos têm sido impulsionados visando o aproveitamento dessas reservas, que hoje não são lavradas devido à falta de tecnologia capaz de oferecer uma rota de processamento eficiente.

Com o intuito de contribuir com a pesquisa e desenvolvimento de uma nova tecnologia para o aproveitamento de reservas de itabirito dolomítico, este trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar a aplicação de um novo coletor seletivo para carbonatos presentes no itabirito dolomítico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a síntese e a aplicação de um novo reagente coletor com potencial para separação seletiva das espécies presentes nos itabiritos dolomíticos presentes na região do Quadrilátero Ferrífero (MG).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar a amostra de coletor utilizando o ácido oleico e a dietanolamina como reagentes precursores;
- Caracterizar o coletor sintetizado por meio das técnicas de Espectroscopia de Ressonância Magnética (RMN), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e tensiometria;
- Caracterizar os minerais estudados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR);
- Realizar ensaios de microflotação com os minerais hematita, calcita, dolomita e quartzo em diferentes condições de pH e concentração visando identificar uma janela de seletividade e avaliar a eficiência do coletor;
- Utilizar a Espectroscopia de Infravermelho e estudos de potencial zeta para investigar a adsorção do coletor sobre a superfície das partículas minerais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Minério de Ferro

O minério de ferro é a principal matéria-prima na produção do aço, cuja crescente produção se torna estratégica para a economia global, contribuindo fortemente para o avanço tecnológico dos setores automobilístico, industriais de ferro-ligas e da construção civil. A Figura 1 mostra o aumento da produção de ferro-gusa e aço bruto entre 1980 até 2020. É notório o crescimento percentual de produção de aço bruto nesse período, visto que a China teve papel fundamental, uma vez que foi responsável pelo aumento de 675% na sua produção [11, 12].

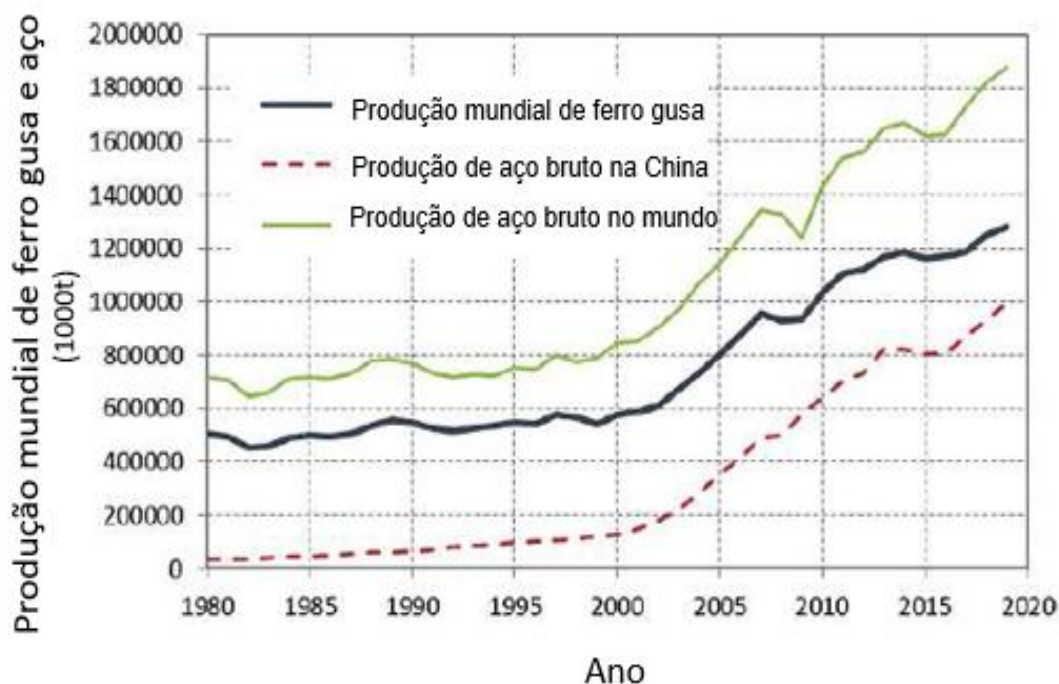


Figura 1. Produção mundial de ferro-gusa e aço bruto entre os anos de 1980 e 2020 (adaptado [12]).

A produção de ferro-gusa teve seu maior aumento no decorrer dos anos 2000. No início desse período a produção mundial era de 970 milhões de toneladas, chegando a 2,45 bilhões de toneladas no fim de 2019. Com relação ao minério de ferro, a Austrália ganha destaque como maior produtor conforme apresentado na Figura 2. China, Brasil e Índia também apresentam-se como grande produtores, sendo considerados os maiores *players* mundiais juntamente à Austrália [13, 14].

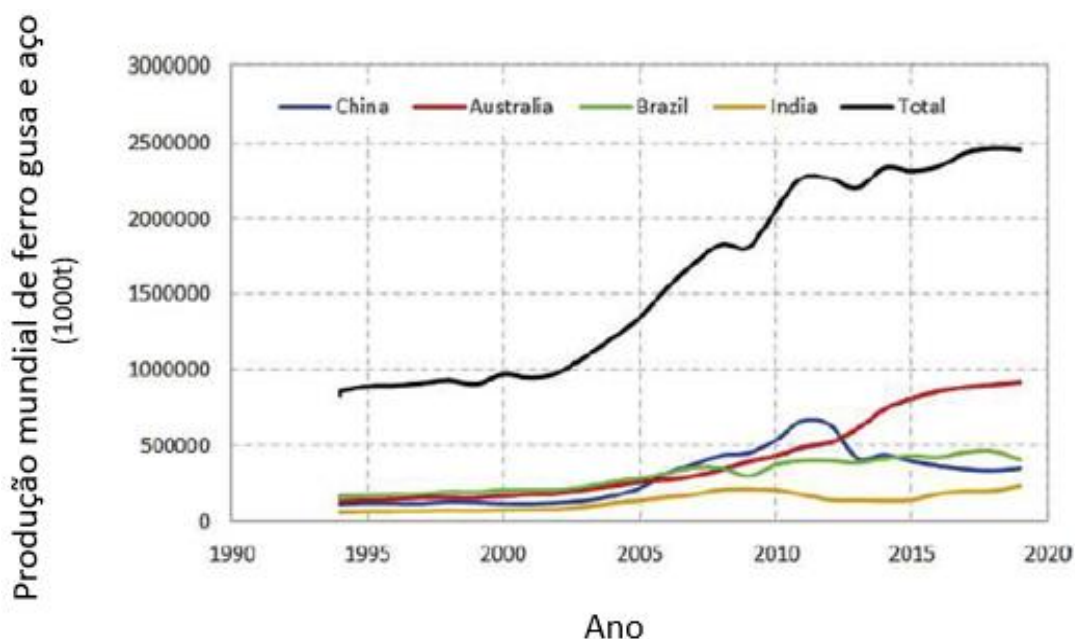


Figura 2. Produção de minério de ferro pelos maiores produtores entre os anos de 1992 a 2019 (adaptado [13]).

Dados publicados na *Mineral Commodities Summaries (2022)* mostram os valores atualizados das reservas de minério de ferro mundial em milhões de toneladas. A Austrália ocupa a primeira posição, conforme apresentado na Tabela 1, seguida por Brasil, Rússia e China [14, 15].

Tabela 1. Principais reservas de minério de ferro no ano de 2022 (adaptado [14]).

Reservas (10^6 t)		
País	Minério Bruto	Conteúdo de ferro
Austrália	51.000	25.000
Brasil	34.000	15.000
Rússia	25.000	14.000
China	20.000	6.900
Canadá	6.000	2.300
Índia	5.500	3.400
Estados Unidos	3.000	1.000
Iran	2.700	1.500
Peru	2.600	1.500
Cazaquistão	2.500	900

Quando se trata de importação, os países asiáticos saem na frente impulsionando o aumento do consumo do minério de ferro e sua aplicação em novas tecnologias. Nesse contexto, a China é o país que lidera a importação da *commodity*, atingindo a marca de 69% das importações no ano de 2019. Japão, Coreia do Sul e Alemanha

completam a lista de maiores importadores, sendo responsáveis por 7,5%, 4,8% e 2,7% respectivamente em 2019 [13, 16].

O Brasil ocupa o segundo lugar tanto em produção como em exportação de minério de ferro. Somente no ano de 2018, o país exportou 390 milhões de toneladas para diferentes mercados mundiais. Além de possuir cerca de 18% das reservas mundiais, o minério brasileiro apresenta teor médio de Fe de 63,7%, valor acima quando comparado com minérios de outros países, como Austrália, Rússia, Canada e China. As principais regiões produtoras de minério de ferro no Brasil são o Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais, e Carajás, localizada no estado do Pará [13, 14, 17].

3.2 Minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero é a região localizada no sudeste do estado de Minas Gerais, com uma área de aproximadamente 7.000 km², sendo considerada uma importante província metalogênica com histórico de produção de ferro, ouro e alumínio [18]. Essa região, compreendida na borda sul do craton São Francisco, foi a maior produtora de ouro no Brasil no século XVIII, se estendendo até o final dos anos 70. Considerada uma das províncias minerais mais importantes do Brasil com formações geológicas ricas em depósitos minerais, o Quadrilátero Ferrífero detém uma produção de aproximadamente 60% de todo minério de ferro produzido no Brasil [9, 19, 20]. A Figura 3 apresenta o mapa que delimita a localização espacial da região.



Figura 3. Mapa com a localização do Quadrilátero Ferrífero (MG) [21].

De acordo com as unidades de rochas presentes nessa região, acima do embasamento cristalino a província pode ser dividida em subgrupos, de acordo com os diferentes domínios geológicos de formação, sendo eles o supergrupo arqueano Rio das Velhas e o supergrupo proterozóico Minas [2, 19, 20]. O supergrupo Minas, Figura 4, é dividido nos grupos Caraça, Piracicaba, Sabará e Itabira, sendo o último de grande importância econômica devido às reservas de minério de ferro conhecido como *Banded Iron Formation (BIFs)* ou itabiritos [22].

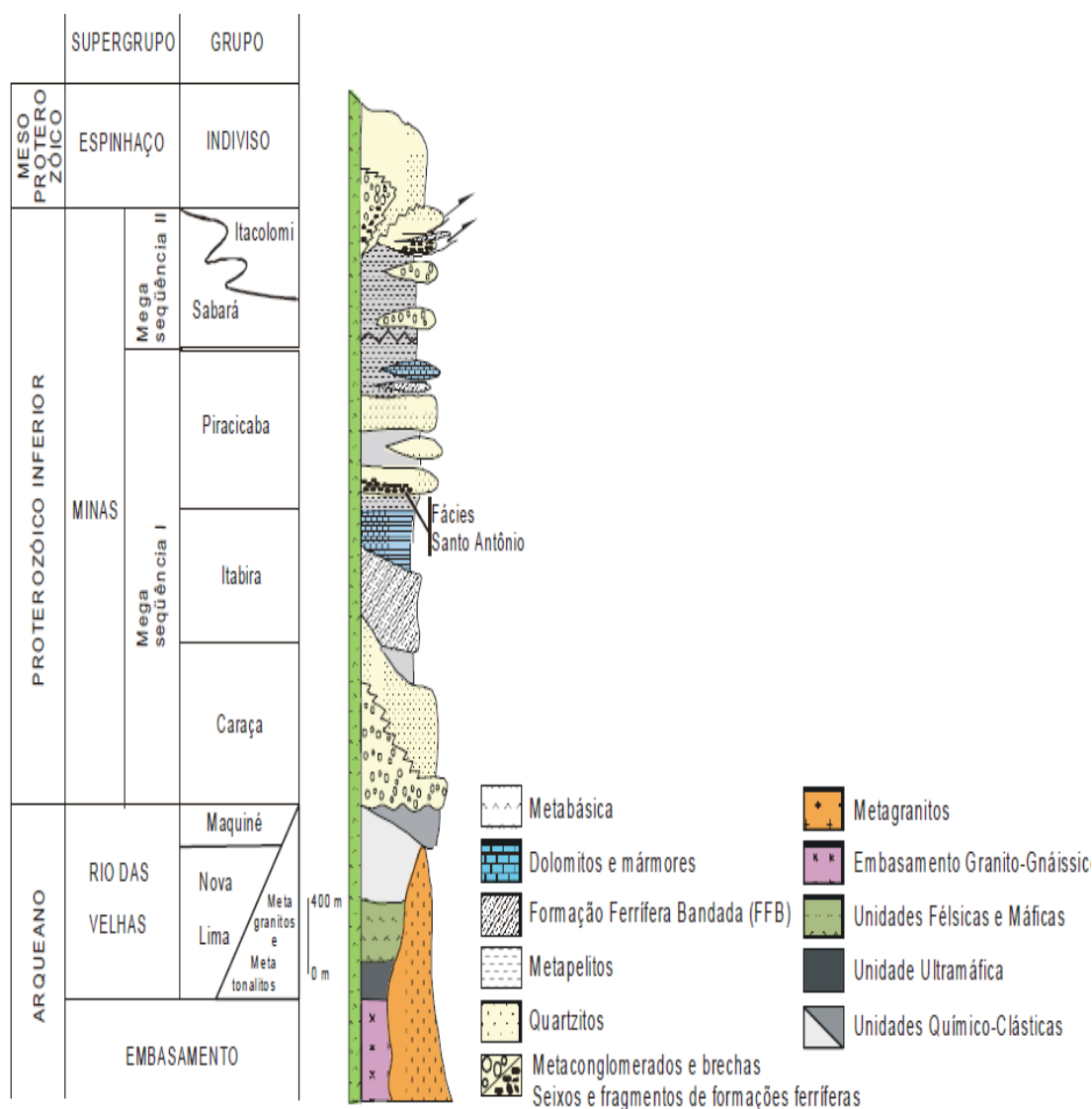


Figura 4. Estratigrafia do Quadrilátero Ferrífero (adaptado [23]).

Segundo Rosière (2000), as formações ferríferas do grupo Itabira podem ser classificadas em itabirito comum, itabirito dolomítico, itabirito anfibolítico, hematita-filito e filito piritoso, conforme apresentado na Tabela 2. Nessa região, o quartzo aparece como mineral de ganga de maior ocorrência, seguido da dolomita e anfibólios como por exemplo grunerita, tremolita e cummingtonita. Alguns silicatos aparecem em menores proporções como componentes mineralógicos secundários como é o caso da apatita, clorita, biotita e sericita devido às estruturas tectônicas que proporcionaram uma vasta característica textural dessa região.

Tabela 2. Formações ferríferas e seus componentes mineralógicos (adaptado [22]).

Formação Ferrífera	Componentes mineralógicos principais	Componentes mineralógicos secundários
Itabirito comum	Hematita, magnetita e quartzo	Clorita, sericita, dolomita, caolinita, sulfetos, apatita e óxidos de Mn
Itabirito Dolomítico	Hematita, magnetita e dolomita	Calcita, clorita, biotita, tremolita, quartzo e sulfetos
Itabirito Anfibolítico	Hematita, magnetita, grunerita, cummingnotita e quartzo	Carbonato, talco, dolomita, biotita e sulfetos
Hematita-Filito	Hematita e muscovita (siricita)	Quartzo e clorita
Filito piritoso	Pirita e matéria carbonosa	

Atualmente, o itabirito comum ou também chamado de silicoso é o minério de ferro lavrado no Quadrilátero Ferrífero, devido ao baixo conteúdo de contaminantes (uma vez que a composição do minério é basicamente hematita, o óxido de ferro predominante, e quartzo) e as rotas de processamento com elevada eficiência [9]. Os itabiritos dolomíticos presentes no complexo de Itabira possuem teores de ferro de aproximadamente 45%. Entretanto, essa tipologia não é aproveitada, ou seja, seu beneficiamento se torna complexo devido uma vez que os íons provenientes da dolomita atrapalham o processo. A Mina de Conceição-MG apresenta reservas significantes de itabirito dolomítico, entretanto essa rocha é tratada como recurso marginal devido às dificuldades no processo de separação do óxido de ferro dos contaminantes [7, 19, 22].

3.3 Itabiritos dolomíticos

Conforme descrito por Spier (2005), os itabiritos dolomíticos presentes na região do Quadrilátero Ferrífero ocorrem em camadas contínuas de espessura variando de 150 a 400 metros. As transições acontecem de forma alternadas apresentando camadas

menos espessas com hematita e as mais espessas como as de dolomita na presença de outros minerais de ganga como quartzo e calcita [24, 25].

O grupo Itabira é dividido em duas formações, Gandarela e Cauê, sendo a última composta por itabiritos dolomíticos [26]. Pesquisas desenvolvidas nessa região apresentam elevado teor de Fe_2O_3 e baixo teor de FeO . Na mina da Águas Claras, foram encontrados minérios com teor médio de 68,2% de Fe hospedados dentro de itabiritos dolomíticos. Já na Mina de Pico, a análise mostrou o teor médio de 67% de Fe hospedado dentro do itabirito comum [17, 27-29].

Spier e colaboradores (2008) avaliaram diferentes amostras de itabirito dolomítico e itabirito silicoso da Mina de Águas Claras, no Quadrilátero Ferrífero. A composição química de ambos é considerada simples, sendo que a do itabirito dolomítico é dada principalmente por Fe_2O_3 , CaO e MgO , representando 98% total da amostra, enquanto o itabirito silicoso possui 98% de sua composição composta de Fe_2O_3 e SiO_2 . No geral, o minério da região é constituído basicamente por óxido de ferro, exceto o minério friável o qual possui elevadas impurezas, como a presença do óxido de manganês [27, 30].

Raso (2018) e Costa (2013) apresentaram as dificuldades de se estabelecer uma rota de aproveitamento para os itabiritos dolomíticos. Esses obstáculos fazem com que, na mina de Conceição, o recurso lavrado seja disposto em pilhas de estéril até que estudos de viabilidade sejam realizados para que possa ocorrer seu respectivo aproveitamento econômico [6, 19].

3.4 Beneficiamento do minério de ferro

De acordo com Houot (1983), o início do desenvolvimento das pesquisas no campo da flotação de minério de ferro se deu no começo da década de 30 com minérios de ganga silicosa na granulometria inferior a $150 \mu\text{m}$ [3]. Todo o processo é realizado em função das propriedades de superfície dos minerais e seu comportamento em meio aquoso. Essas propriedades superficiais podem estar presentes naturalmente nos minerais ou ser induzidas por reagentes químicos [31, 32]. O conhecimento da química de superfície é a chave para se traçar uma rota eficiente para cada processo. Desse modo, torna-se necessário o entendimento das cargas superficiais e suas

manipulações para determinar quais reagentes coletores, depressores e ativadores devem ser usados e conseqüentemente o tipo de processo aplicado, a flotação direta, aniônica reversa ou catiônica reversa [33].

A flotação direta de minério de ferro começou a ser desenvolvida entre os anos de 1930 e 1940 em condições alcalinas, entre pH 9 e 10. Contudo, só no início de 1950 essa técnica começou a ser empregada pelos Estados Unidos e China utilizando mistura de ácidos graxos como coletor e obtendo recuperação superior a 80% [3, 4]. Em 1980 começou-se a investigar a flotação direta de hematita em meio ácido e levemente neutro, visto que a carga das superfícies dos óxidos nessas condições se diferenciava daquelas observadas nos minerais de ganga. A mina de Groveland nos Estados Unidos obteve seletividade no processo, com teor de sílica no concentrado próximo de 6% [3].

Tanto a flotação direta realizada em meio básico como a realizada em meio ácido apresentavam recuperações similares. Contudo, estudos feitos na época, na China, mostraram que gastos excessivos com coletores aumentavam muito o custo do processo levando a inviabilidade dessa rota de processamento [3].

Com a dificuldade de se obter concentrados com teor de ferro acima de 64%, a flotação direta começou a ser substituída pela flotação reversa [4]. Na flotação reversa de minério de ferro, os minerais de ganga que são flotados na espuma. Esse tipo de flotação em que se visa deprimir os óxidos de ferro, pode acontecer de duas formas, sendo elas com uso de coletores catiônicos e aniônicos [34].

A flotação catiônica reversa de minério de ferro ocorre em condições alcalinas, uma vez nessa condição os silicatos apresentam carga negativa favorecendo sua adsorção no coletor. Essa metodologia foi desenvolvida nos Estados Unidos, e hoje é a mais utilizada no processamento do minério de ferro [4, 34, 35]. Industrialmente, o processo ocorre em pH entre 9,5 e 10,5 utilizando coletores da classe das aminas e amido de milho como depressor da hematita. Em termos comparativos, a flotação catiônica apresenta recuperações maiores comparada com a direta. Contudo o sistema de reagentes utilizados é mais complexo, tanto em relação à solubilidade, visto que as aminas são pouco solúveis sendo necessária sua neutralização, quanto à toxicidade,

apresentando maiores impactos ambientais quando comparadas com ácidos graxos [36].

A flotação aniônica reversa teve seu desenvolvimento na China, com a avaliação do uso de ácidos graxos como coletores em pH alcalino [9, 34]. O processo acontece em pH elevado, entre 11 e 12, onde a superfície do quartzo é ativada pelos íons cálcio presentes na polpa, levando à reversão da carga superficial do quartzo. Com a superfície positiva, os coletores aniônicos conseguem se adsorver sobre os silicatos, hidrofobizá-los e recuperá-los na espuma [4]. Nesse tipo de flotação, o amido é o reagente depressor de óxidos de ferro mais comumente utilizado. Além de apresentarem boa seletividade em comparação com o método catiônico, a flotação aniônica apresenta maior tolerância às lamas, menor toxicidade de reagentes coletores e menor custo [37].

MA *et al.* (2011) aplicaram a flotação catiônica e a flotação aniônica reversa em um mesmo minério fornecido pela Vale para posteriores comparações. Os testes foram realizados em escala de bancada utilizando eteramina e oleato como coletores para as flotações catiônica e aniônica, respectivamente. Os autores observaram uma redução da perda metalúrgica relacionada às partículas menores que 10 μm na metodologia aniônica reversa. Entretanto, a flotação catiônica reversa mostrou melhor desempenho com partículas maiores, acima de 210 μm . Mesmo a flotação aniônica reversa apresentando resultados positivos, observou-se um elevado consumo de reagentes no sistema, reforçando a necessidade de realizar a deslamagem do minério antes das etapas de concentração [38].

3.5 Amina

Segundo Bulatovic (2007), as aminas e seus derivados constituem a principal classe dos coletores catiônicos aplicados na flotação de minério de ferro [39]. Os materiais precursores para a produção das aminas primárias são os ácidos graxos de cadeia carbônica entre 8 à 22 átomos de carbono. Para a produção das éteraminas, o material precursor são os álcoois graxos, que são sintetizados a partir de triglicérides que possuem a função éster. Tanto os ácidos e álcoois graxos possuem os triglicérides como material de partida, e sua estrutura é mostrada na Figura 5, onde R

representa os hidrocarbonetos da estrutura (podendo ser saturados ou insaturados) e as aspas indicam os radicais orgânicos presentes [40].

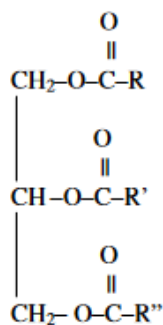


Figura 5. Esquema da estrutura de um triglicéride [40].

De acordo com Neder (2005), os álcoois graxos mais utilizados na síntese de éteraminas possuem 10 átomos de carbono em sua estrutura [41]. O fluxograma representado na Figura 6 mostra a obtenção dos diferentes tipos de aminas através de ácidos e álcoois graxos.

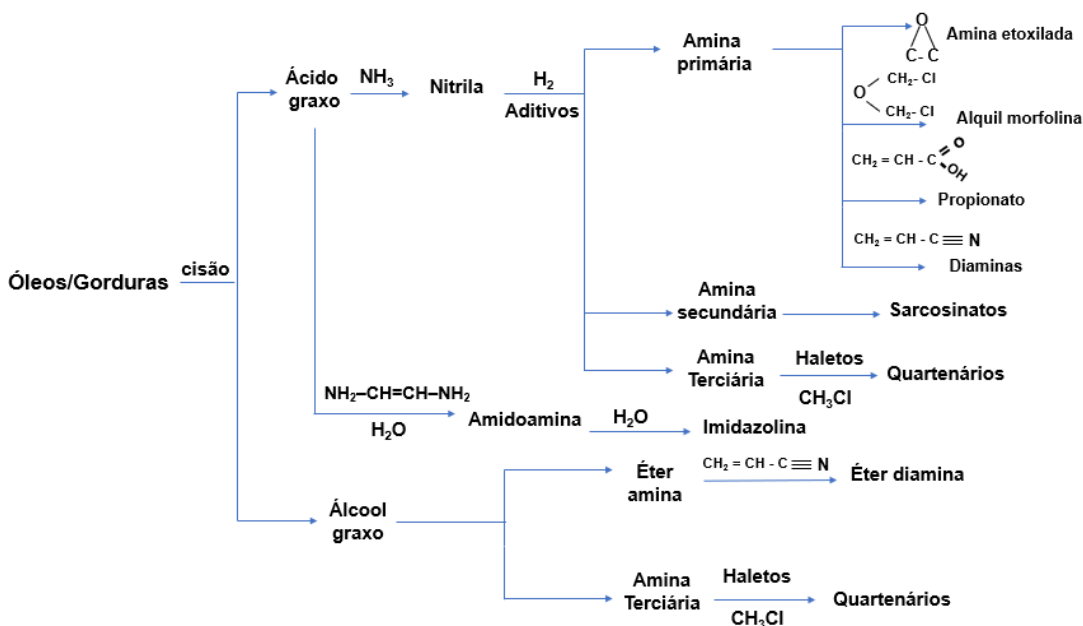


Figura 6. Rota de síntese das aminas a partir de ácidos e álcoois graxos (adaptado [42]).

As aminas primárias, secundárias e terciárias são consideradas bases fracas, logo sua ionização é regida de acordo com o pH do meio conforme mostrado na Figura 7. Por outro lado, as aminas quaternárias são ácidos fortes e se encontram ionizadas em toda a faixa de pH.

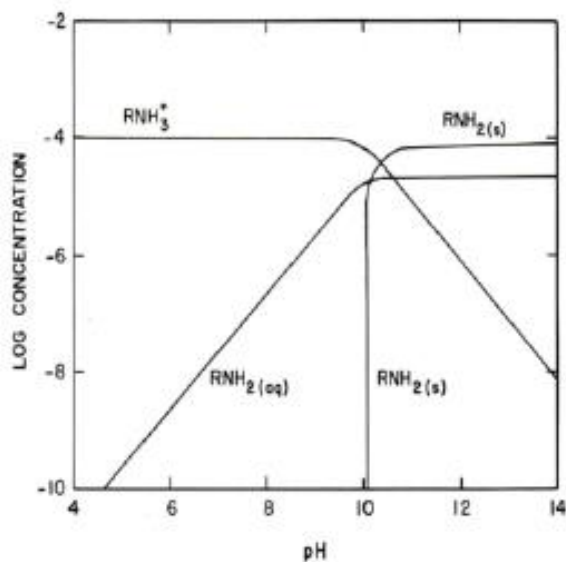
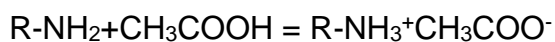


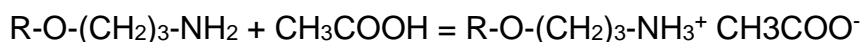
Figura 7. Diagrama de especiação da amina em função do pH [43].

As aminas são caracterizadas por apresentarem baixa solubilidade em meio aquoso e desse modo se torna necessária sua neutralização. O processo é comumente realizado com ácido acético formando [9, 44]:

- Acetato de amina:



- Acetato de éteramina:



Segundo Neder e Leal Filho (2006), industrialmente os valores de neutralização estão compreendidos entre 30% e 100% [45]. Entretanto na prática o processo atinge valores em torno de 70% visto que valores muito baixos de neutralização impedem a existência da espécie iônica e valores muito elevados dificultam a existência do composto molecular [35, 45].

Dentre os diferentes tipos de aminas, as éteraminas apresentam melhor desempenho na flotação catiônica de minério de ferro. Isso acontece devido a molécula apresentar maior solubilidade favorecendo a adsorção na superfície do mineral [46].

3.6 Amido

Em busca de obter seletividade na concentração mineral via flotação, é comum a utilização de modificadores orgânicos e inorgânicos na polpa mineral. O amido, polímero natural, se enquadra na classe dos modificadores orgânicos juntamente com o tanino, as poliacrilamidas, as proteínas e os carboidratos [47, 48]. Sendo um polissacarídeo de elevado peso molecular, sua obtenção pode ser a partir de vegetais como milho, arroz, batata, mandioca, trigo, aveia e arroz [49]. Na indústria mineral, o reagente tem vasta aplicação, como na flotação direta de minério fosfático, deprimindo os carbonatos, e também na flotação reversa de minério de ferro, deprimindo a hematita [48-50].

A formação do amido acontece através do processo de condensação das moléculas de glicose, de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa um monossacarídeo. As porcentagens teóricas dos elementos C, H e O são 44,4%, 6,2% e 49,4%, respectivamente [44, 51]. Segundo Peres e Araujo (2009), o amido é constituído por dois polímeros sendo eles a amilose e a amilopectina [52]. A Figura 8 apresenta as estruturas desses polímeros, sendo a amilose a fração linear que representa cerca de 20%-25% e a amilopectina a fração ramificada que representa cerca de 75%- 80% [48, 52, 53].

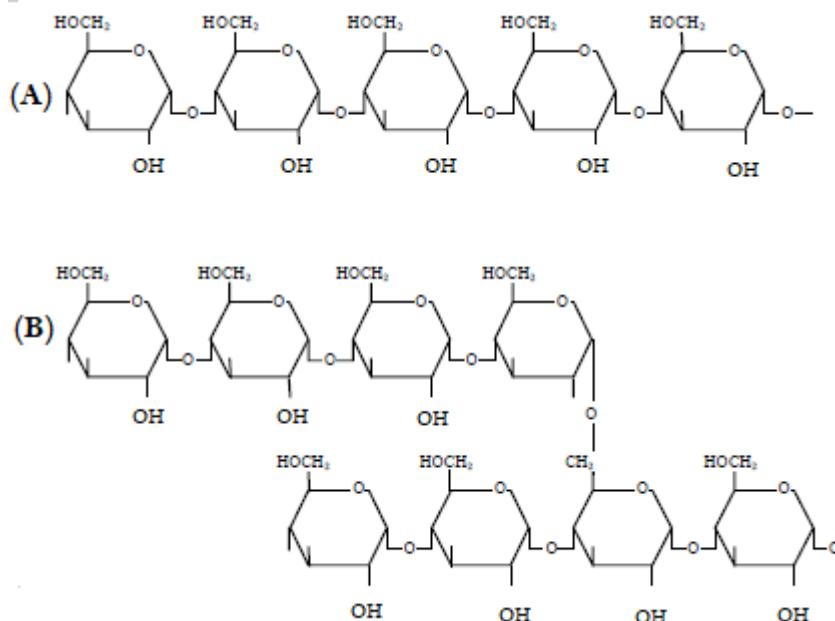


Figura 8. Estrutura química da amilose (A) e amilopectina (B) (adaptado [53] *apud* [48]).

Em condições naturais, o amido é insolúvel, sendo que para sua aplicação na flotação ele deve ser solubilizado. O processo de solubilização pode ocorrer pelo aquecimento da solução de amido ou pela adição de hidróxido de sódio (NaOH), comumente chamada de gelatinização. Durante esse processo, ocorre o rompimento da cristalinidade da estrutura, levando a uma hidratação da molécula, sendo que a amilose é solubilizada enquanto a amilopectina não [9, 53, 54].

A adsorção do amido na superfície da hematita faz com sua superfície seja hidrofílica, assim inibindo a ação do coletor e conseqüentemente a flotação do mineral juntamente com os silicatos [44, 54]. Essa adsorção ocorre por meio de ligações de hidrogênio geradas entre a hidroxila presente em sua estrutura e os átomos de oxigênio presentes na superfície do mineral.

Atualmente, muitos trabalhos comparam a eficiência de depressores alternativos, desempenhos de diferentes tipos de amido e funcionalização e síntese de novos reagentes depressores. Mapa *et al.* (2007) avaliaram o desempenho do amido de mandioca na flotação de minério de ferro. Os resultados de recuperação metálica se mostraram superiores quando comparados ao amido de milho [55].

Zhang *et al.* (2023) investigaram a oxidação do amido convencional pelo uso do ozônio em busca de melhorias no desempenho da molécula como agente depressor. A

funcionalização com ozônio atribuiu grupos carbonila e carbóximo no amido, aumentando sua solubilidade e sua seletividade. Os resultados foram avaliados comparando o uso de amido convencional e funcionalizado através de ensaios de microflotação com hematita e quartzo [56].

Na busca de novas alternativas biodegradáveis, o estudo de aplicação de taninos como possível reagente depressor da classe *eco-friendly* tem se mostrado promissor na depressão de hematita em relação ao quartzo. Thory *et al.* (2021) realizaram testes de microflotação de hematita e quartzo na presença de tanino e éter-amina. Em pH alcalino (9,2), os taninos foram capazes de hidrofilar a hematita (acima de 90%), sem apresentar efeitos significativos na flotabilidade do quartzo [57].

3.7 Síntese de novos reagentes

A necessidade de desenvolver novos reagentes para flotação de itabiritos que sejam seletivos, com síntese economicamente viável e com reduzidos impactos ambientais tem impulsionado estudos e pesquisas no setor mineral. Com inúmeras reservas e depósitos minerais, a produção em larga escala se torna uma condição primordial. Existe um conjunto de matérias-primas economicamente viáveis para a síntese de surfactantes. Nesse contexto, os triglicerídeos, como os óleos vegetais, são usualmente investigados, uma vez que são responsáveis pela parte orgânica da molécula, ou seja, a cadeia hidrocarbônica. Já a parte inorgânica, ou seja, o grupo polar, pode ser obtido através de dois insumos renováveis, sendo eles os açúcares e aminoácidos. Para o setor mineral, os aminoácidos têm se mostrado muito promissores, sendo alvo de crescentes pesquisas desenvolvidas para a produção de surfactantes aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos [58].

Os aminoácidos são espécies moleculares que apresentam em sua estrutura a carboxila (-COOH) e o grupo amina (-NH₂) conforme apresentado na Figura 9.

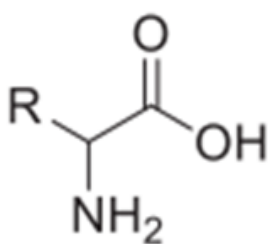


Figura 9. Representação da estrutura genérica de um aminoácido [58].

Glicose, glicerol e alguns açúcares, são alguns exemplos que podem ser empregados na síntese de surfactantes, principalmente os não-iônicos. Os aminoácidos podem ser obtidos através de rotas distintas, sendo elas a síntese proteica e a síntese química. Em ambas é possível obter o mesmo produto, independentemente do processo.

É comum classificar os aminoácidos de acordo com o grupo R presente na estrutura, que podem ser carboxilas, fenóis e aminas, podendo ser ácidos, básicos e neutros. Os aminoácidos ácidos são conhecidos por possuírem mais de um grupo carboxílico em sua estrutura, como é o caso da ácido aspártico e o ácido glutâmico. O grupo dos aminoácidos básicos são representados pelas moléculas de lisina, arginina e histidina, enquanto os neutros correspondem as demais estruturas existentes as quais possuem um grupo amina e outro carboxila [59]. A Figura 10 ilustra a estrutura de 3 aminoácidos conhecidos como “aminoácidos-padrão”, os quais as células utilizam para a construção de proteínas, sendo (A) ácido glutâmico, (B) lisina e (C) leucina.

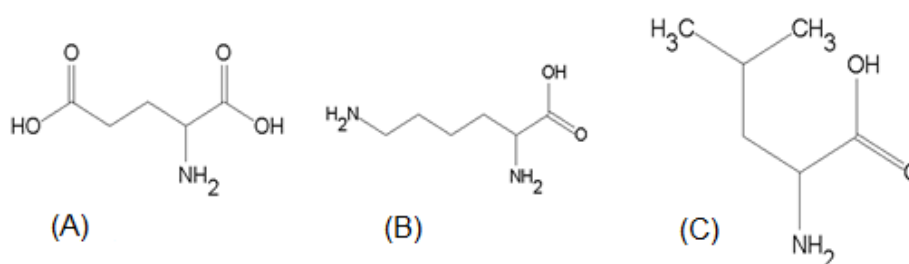


Figura 10. Estrutura de aminoácidos utilizados para a síntese proteica (A) ácido glutâmico, (B) lisina e (C) Leucina.

Os aminoácidos possuem comportamento semelhante aos dos sais e, com isso, podem ser solúveis tanto em água como em outros solventes polares. Outra característica importante é a possível conversão em surfactantes através da adição de cadeias hidrocarbônicas em sua estrutura. Essas cadeias hidrofóbicas podem ser

oriundas de ácidos de graxos e aminas graxas e inseridas por meio de ligações alquil, éster ou amida, fazendo com que a nova estrutura formada tenha grande potencial para serem exploradas no setor mineral, especificamente na área de desenvolvimento de novos reagentes para a flotação [60, 61].

A grande disponibilidade de aminoácidos na natureza garante a síntese de uma variedade de compostos anfipáticos, variando apenas a rota de produção. A inserção de cadeias alquílicas nos grupos aminas e carboxílicos faz com que diferentes estruturas sejam formadas e com isso a obtenção de novos surfactantes com diferentes propriedades e mecanismos de adsorção na superfície mineral [58, 59, 62]. A Figura 11 apresenta diferentes rotas de síntese de surfactante a partir de diferentes compostos.

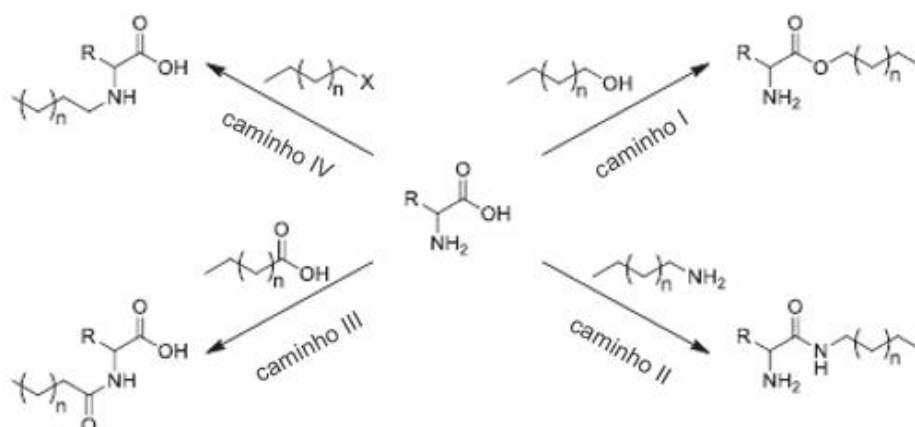


Figura 11. Rotas de obtenção de surfactantes a partir de aminoácidos (adaptado [58]).

Na rota 1, tem-se a obtenção de um surfactante a partir de um aminoácido com um álcool graxo de cadeia longa. Já a rota 2 é análoga a rota 1, entretanto utiliza-se uma amina para reação com o aminoácido. A rota 3 acontece com a inserção de um ácido graxo no sistema para a reação com o aminoácido, ou seja, devido ao ácido graxo ser mais reativo a síntese ocorrerá mais facilmente que na rota 1. A rota 4 ocorre devido a presença de um aminoácido reagindo com um haleto de alquila de alto peso molecular, produzindo um surfactante de cadeia longa. Independente da rota utilizada, o que vai determinar o mecanismo de adsorção do surfactante sintetizado é a ligação peptídica existente entre um grupamento (-COOH) de um aminoácido com o

grupamento (-NH₂). Surfactantes catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfotéricos poderão ser sintetizados a partir de grupos funcionais livres [58].

3.8 Dolomita e seus aspectos no processamento mineral

A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é um carbonato de cálcio e magnésio caracterizado por ser um mineral levemente solúvel, quando comparado com óxidos e silicatos. Teoricamente, a dolomita apresenta 54,35% de CaCO_3 e 45,65 de MgCO_3 , entretanto na natureza esses valores variam em diferentes proporções [63]. Chen e Tao (2004) compararam a dissolução da dolomita e da magnesita (MgCO_3) em função do tempo em um sistema com agitação constante, conforme mostrado na Figura 12. Os autores observaram que, mesmo com propriedades superficiais semelhantes, a dolomita apresentou uma taxa de dissolução mais elevada, elevando o pH do sistema para valores acima de 9 rapidamente e consequentemente aumentando a concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no final do experimento [64].

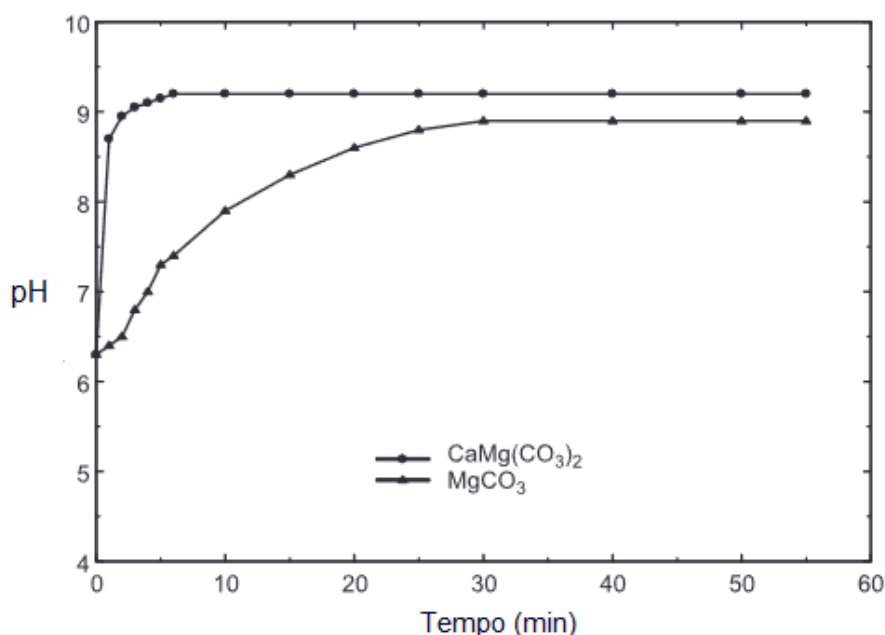


Figura 12. Solubilidade da dolomita e da magnesita em água destilada em função do tempo [64].

A Figura 13 apresenta as diferentes espécies iônicas da dolomita em diferentes valores de pH. Em condições ácidas, observa-se a predominância das espécies CaOH^+ , MgOH^+ , CaHCO_3^+ e MgHCO_3^+ , onde a superfície do mineral é positiva. Em condições alcalinas, acima de pH 7, tem-se a predominância das espécies negativas, como HCO_3^{2-} e $\text{H}_2\text{CO}_3^{3-}$ [64].

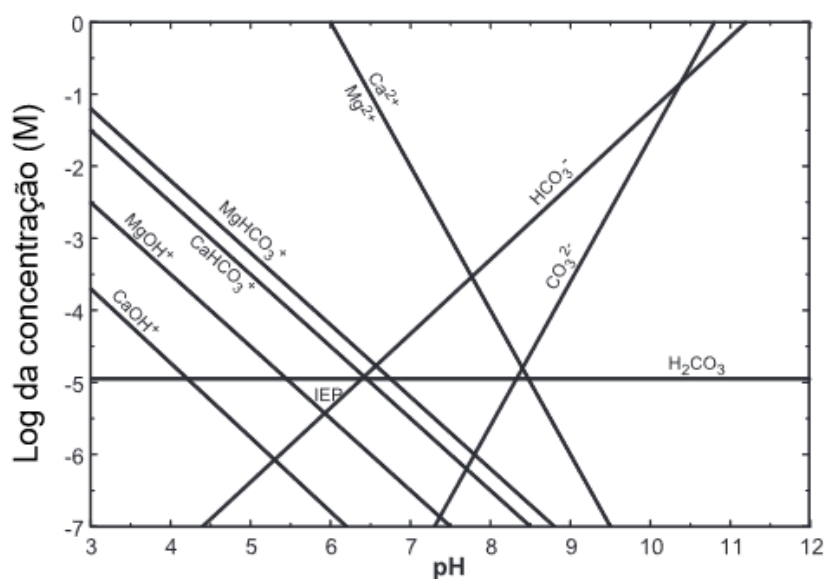


Figura 13. Influência no pH na concentração de espécies iônicas da dolomita em solução [64].

De acordo com Pokrovsky (1999), a reatividades de óxidos e silicatos é facilmente controlada e investigada em solução aquosa, o que não acontece com os carbonatos uma vez que suas reações acontecem de forma muito rápida, dificultando algumas avaliações experimentais [65]. Essas reações e interações das espécies iônicas na superfície dos minerais têm sido constantemente estudadas de modo a solucionar problemas oriundos da dissolução da dolomita no processamento mineral [10, 66].

Em busca da seletividade na flotação de minérios com a presença de carbonatos, a adição de agentes modificadores juntamente com desenvolvimento de novos reagentes tem ganhado significativa atenção [48, 67, 68]. Na flotação direta de minérios fosfáticos no Brasil, a dolomita representa um dos principais minerais de ganga presentes no minério. O elevado desempenho obtido nas etapas de flotação se dá devido a interação do amido de milho nos sítios disponíveis dos carbonatos, deprimindo esses minerais, o que permite a flotação da fluorapatita com óleo de soja hidrogenado [48, 69, 70]. Recentemente, Yang (2021) apresentou uma nova molécula aplicada em sistemas envolvendo apatita e dolomita. O copolímero biodegradável apresentou forte interação com os sítios disponíveis de magnésio, levando a uma seletividade entre apatita e dolomita, deprimindo o carbonato e contribuindo com uma flotabilidade de 87,4% de apatita [71].

A concentração de magnesita é dificultada pela elevada presença de dolomita. Isso acontece devido à grande semelhança existente entre as propriedades superficiais

desses minerais [64, 72]. Yin *et al.* (2019) buscaram encontrar seletividade na separação desses minerais através da adição de um novo depressor que promovesse seletividade em testes de microflotação. A molécula, em pH 11, se adsorveu nos sítios de Ca^+ presentes na dolomita impedindo a adsorção do oleato de sódio e impossibilitando sua flotação, situação que não aconteceu com a magnesita nessa mesma condição, que teve recuperação de aproximadamente 80% [73].

Na flotação de minério de ferro, a presença de carbonatos contribui para a redução no teor de ferro no concentrado. As espécies catiônicas geradas através da solubilização da dolomita são capazes de se adsorverem na superfície dos silicatos, criando sítios propícios para a adsorção de amido, deprimindo esses minerais juntamente com a hematita [74]. Correa (2023) avaliou o efeito da dolomita na flotação de quartzo e hematita com coletor amida-amina [75]. Através dos resultados de microflotação e análise de potencial zeta, concluiu-se que os íons dissolvidos da dolomita prejudicam a flotabilidade do quartzo, uma vez que esses íons se adsorvem no mineral e inibem a adsorção da amida-amina.

4. ARTIGO CIENTÍFICO

Flotation of carbonates from dolomitic iron ore: synthesis, characterization and application of a novel N,N-bis(2-hydroxyethyl)oleamide collector

Guilherme Otávio dos Santos ^a, Aline Alves da Silva ^b, Maria Fernanda Reis Souza ^c, Lucas José da Silva Nascimento ^b, Rafaela de Oliveira Teixeira Menezes ^b, Francielle Christine Cunha Andrade ^b, Marcelo Siqueira Valle ^b, Antônio Eduardo Clarck Peres ^{a,d}, Gilberto Rodrigues da Silva ^{a,c}

^a Postgraduate Program in Metallurgical, Materials and Mining Engineering, Federal University of Minas Gerais, MG, Brazil

^b Department of Natural Sciences, Federal University of São João del-Rey, Brazil

^c Department of Mining Engineering, Federal University of Minas Gerais, MG, Brazil

^d Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Minas Gerais, MG, Brazil

Abstract

The Brazilian dolomitic itabirites are considered marginal resources and deposited in waste rock dumps as the cationic reverse flotation circuits present limitations to remove carbonate minerals. This work proposes the synthesis and application of N,N-bis(2-hydroxyethyl)oleamide as a collector in the flotation of carbonates present in dolomitic itabirites. Hematite, quartz, calcite, and dolomite samples were characterized by XRPD and XRF, indicating high purity. The novel collector was characterized by NMR, ATR-FTIR, zeta potential and surface tension measurements, whereas its selectivity was evaluated in microflotation tests, and adsorption was studied via zeta potential and ATR-FTIR. The collector showed maximum selectivity in alkaline condition (pH 10) at

50 mg/L, at which only dolomite and calcite were recovered at 74.7% and 78.1%, respectively. The adsorption studies were performed at pH 10, showing that the collector adsorbs non-specifically onto dolomite and calcite, but not quartz and hematite, which is consistent with the flotation results. Microflotation tests with a mixed mineral sample in the presence of corn starch confirmed its potential to depress the carbonate minerals, requiring conditioning with collector to take place prior to the addition of depressant. This approach, followed by conditioning with etheramine showed potential to separate dolomite, calcite, and quartz from hematite.

Keywords: Collector synthesis, Novel collector; Flotation; Hematite; Dolomite; Iron ore.

1. Introduction

Iron is considered the most used metal in the world, with production and exploitation showing a vast increase from 1980 to the present day. Iron ores are a key raw material to produce steel and, consequently, its applications in new technologies in the automotive sector, in civil construction, and in the development of electronic equipment and household appliances. In the early 2000s, the world iron production was approximately 950 million tons and by the end of 2019 production had reached approximately 2.5 billion tons [1, 2]. The main iron ore reserves are found in Australia, followed by Brazil, Russia and China, which is also the leader iron ore importer, reaching 69% in 2019 [3]. In Brazil, large iron ore reserves are located in the Iron Quadrangle (Minas Gerais), Serra dos Carajás (Pará) and Maciço do Urucum (Mato Grosso do Sul). The Iron Quadrangle plays a key role in the internal and external economy with the extraction and concentration of conventional iron ore, named Siliceous Itabirite or Banded Iron Formation [4]. In this mineral province, other itabirite types of relevant reserves are known, *e.g.*: the dolomitic iron formations, which present iron content of approximately 35% to 39%. This resource is not yet defined as an ore as they present a complex mineralogy for which traditional flotation reagents do not render proper selectivity [5-8].

In the Iron Quadrangle, the dolomitic iron formations are more intensely present in Conceição Mine, located in the municipality of Itabira (Minas Gerais), where the siliceous or common Itabirite, which is basically composed of hematite and quartz, is

exploited and traditionally concentrated *via* reverse cationic flotation. The dolomitic itabirite, due to its more complex mineralogy and the lack of technology ready for concentration, is not currently fed to the processing plant [9, 10]. This resource is mostly composed of hematite, quartz, and dolomite, which can cause reduced iron recovery and grade when processed in aqueous concentration systems [9, 11].

The reverse flotation of iron ore using cationic collectors is the most employed and efficient flotation system in the concentration of siliceous itabirite ore [12]. Commonly, the ore needs to go through crushing and grinding stages to achieve liberation, reaching a particle size finer than 150 μm [13]. Etheramines are employed as silicate collectors, which are recovered in the froth, whereas starch is used as iron oxides depressant, preventing their collection to the froth [14-18].

The primary amines used in the industrial flotation steps have low solubility in aqueous media, which makes it necessary to modify their molecular structure by adding the (O-(CH₂)₃) group in their hydrocarbon chain, resulting in the etheramine molecule (R-O-(CH₂)₃-NH₂). In the industrial practice, collector solubility is further improved *via* neutralization with acetic acid [17, 19-21].

Etheramines can also play the role of foaming agent in iron ore flotation [14, 19, 22]. Under industrial conditions, the reverse cationic flotation of silicates takes place in an alkaline medium with pH ranging between 9.8 and 10.1. In this scenario, etheramines are partially present as protonated species, which act as a collector at the solid-liquid interface, and molecular species, which will act as frother, at the liquid-gas interface [19]. The efficient adsorption onto the mineral surface, the formation of a stable froth without the need of specific foaming agents, and the lack of competitive reagents for industrial application make etheramine the most widely used reagent in itabiritic iron ore flotation [22, 23].

The presence of high dolomite content in itabirites represents a major challenge in iron ore processing, as conventional collectors, *e.g.*: ethermonoamines and etherdiamines show flotation inefficiency [9, 22]. The presence of dolomite in reverse cationic flotation systems can release Ca⁺ and Mg⁺ cations, generating other species, *e.g.*: MgOH⁺, CaOH⁺, MgHCO₃⁺ and CaHCO₃⁺. These free cations can adsorb onto the quartz

surface leading to the formation of active sites for the adsorption of starch, which can make the mineral particles hydrophilic and result in low efficiency in flotation [22, 24].

Currently, various studies are conducted regarding the synthesis of new flotation reagents [25, 26]. Due to the need to concentrate ores of growing complexity, these studies seek to manipulate the molecular structures from available amino acids that can be selective in flotation systems. These alternative reagents must be feasible to synthesize, besides being sustainable and eco-friendly [19, 27, 28]. Regarding the flotation of dolomitic iron ores, these studies are incipient. Liu *et al.* (2023) investigated strategies to improve the performance of the quaternary ammonium salt in the flotation of quartz by introducing a second polar group in the collector structure [29]. The introduction of a functional group in its structure strengthened the adsorption of the collector on quartz *via* hydrogen bridging, as well as showed selectivity towards hematite.

This work proposes the synthesis of a novel collector from the reaction of oleic acid with ethylenediamine aiming at a selective adsorption on carbonates, mainly on dolomite and calcite, for the application in the flotation of dolomitic itabirites.

2. Experimental

2.1 Samples

The hematite, dolomite, quartz, and calcite mineral samples used in this study were supplied by Luiz Menezes Comércio e Exportação de Minerais Ltda (Belo Horizonte, BR). All minerals were prepared by primary fragmentation using a hammer and then taken to a secondary fragmentation step in a mortar and pestle to reach a particle size between 150 μm and 38 μm for the microflotation tests. For chemical and mineralogical analyses, including XRD, FTIR and Zeta Potential measurements, the samples were further pulverized passing 38 μm . The precursor reagents used for the collector synthesis were purchased from Labsynth Ltda (São Paulo, BR).

2.2 Methods

2.2.1 Mineralogical and Chemical Characterization

The identification of the mineral phases present in the samples was conducted *via* X-ray powder diffraction (XRPD). The analyses were performed in a PW1710 diffractometer (Philips-PANalytical, UK) equipped with a graphite monochromator crystal and a copper X-ray source ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$). The analyses were performed at 50 kV, 35 mA, with step size of $0.06^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, scan time of 3 s and 2θ range from 3.03° to 89.97° . The Rietveld refinement method was performed to determine the purity of the mineral samples using the HighScore Plus software. The chemical composition of the samples was analyzed in a GEN-X 4200 ARL QUANT'X X-ray fluorescence spectrometer (Thermo Scientific, USA), with rhodium tube (50W). This technique was applied to both the pure mineral samples and the products of the microflotation tests with mixed minerals.

2.2.2 Collector synthesis and characterization

The collector molecule, derived from the oleic acid, was obtained *via* acylic substitution, as shown in Figure 1, based on the work of Muniandy *et al.* (2021) [30]. Briefly, (11,46 g; 40,60 mmol; 1,00 eq.) of oleic acid (**A**) was added to a round bottom flask in the presence of diethanolamine (**B**) (64,01 g; 608,80 mmol; 15,00 eq.). The reaction was maintained under magnetic stirring for 24 hours at 180°C . The completion of the reaction was verified by TLC (eluent: 1:7 Ethanol/Chloroform; stain: potassium permanganate solution). The viscous liquid obtained was purified *via* column chromatography (eluent: 1:7 Ethanol/Chloroform). After drying of the solvent, the *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)oleamide (BHOA) collector (**C**) was obtained with a 68% yield as a yellowish viscous liquid.

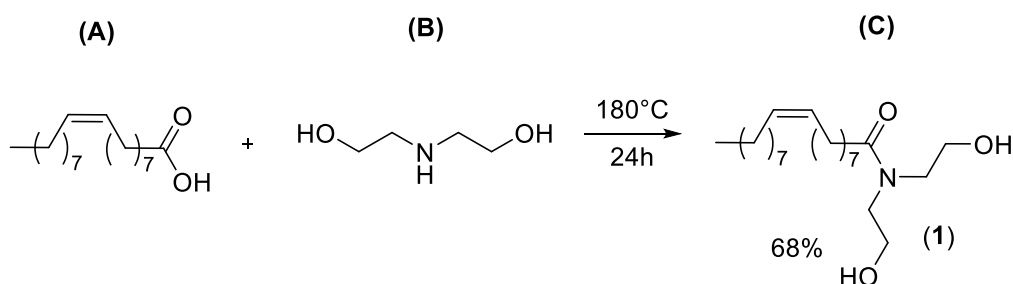


Figure 1. Synthetic scheme of the reaction of oleic acid (A) with diethanolamine (B) generating the BHOA collector (C).

The characterization of the collector was initially conducted using Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR-FTIR). The FTIR spectra were obtained using an ALPHA II Bruker spectrometer (Bruker, USA) in attenuated total reflectance (ATR) mode, with 64 scans within the 3800 - 300 cm^{-1} range, at 4 cm^{-1} resolution. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) was also used to obtain the ^1H (400 MHz) and ^{13}C (100 MHz) spectra to characterize the collector molecule. These analyses were carried out on the BRUKER Advance spectrometer (Bruker, USA) using deuterated chloroform (CDCl_3) as solvent. Chemical changes are described in parts per million.

The critical micellar concentration (CMC) of the collector was determined using the Du Nouy ring method in a K10ST tensiometer (Krüss, GE). Prior to each test, the platinum ring was flame-treated to remove contamination. The measurements were performed at pH 10 and at concentrations of 2.5; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 70; 90; 100; 150 and 200 mg/L.

2.2.3 Surface characterization

Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR-FTIR) technique was also used to study the minerals composition. The analyses were performed under the same operational conditions used to characterize the collector. The method allows the analysis of the functional groups present on the mineral surface and was performed in two steps:

- i. pure mineral sample.
- ii. mineral sample after conditioning with the BHOA collector.

As the analyses required an increased surface area to identify collector adsorption, it was necessary to use mortar and pestle to pulverize the minerals. Then, 20 mg samples were conditioned for 10 minutes with 50 mL of a 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ collector solution at 25 °C and pH 10, which was adjusted using dilute NaOH and HCl solutions. After conditioning, the particles were filtered with the help of a vacuum pump, using a 0,2 μm pore size membrane. Even after filtration, the particles were washed abundantly with distilled water at pH 10, to remove the collector excess that was not adsorbed onto the mineral surface.

2.2.4 Fundamental Studies

The surface electrical properties of the minerals were investigated measuring the electrophoretic mobility of the particles followed by Zeta Potential determination using the Smoluchowski electrokinetic model. The analyses were conducted in a Zetasizer Lab-Blue particle size and zeta potential analyzer (Malvern Panalytical, UK). To perform the tests, the hematite, quartz, calcite, and dolomite samples were pulverized to a particle size passing at 38 μm and suspensions were prepared by adding 50 mg of mineral in 100 mL of a 10^{-3} M NaCl solution, followed by pH adjustment to 4, 6, 8 and 10. The solutions were prepared using distilled water. The suspension conditioning was performed using magnetic stirring for 5 minutes for all analyses, followed by 5 minutes settling, after which 10 mL of the supernatant was collected with the aid of a syringe and taken to a cuvette for measurement. The zeta potential of the minerals was also evaluated after conditioning with 150 mg/L of BHOA at 25 °C. In the experiments, 50 mg of mineral particles passing 38 μm were conditioned in 100 mL collector solution with the respective pH adjustment to 4, 6, 8 and 10. The system was stirred for 10 min and then 10 mL of the supernatant was collected for zeta potential evaluation.

Microflotation tests with single mineral samples (first scenario) were performed in a modified Hallimond tube, using 1 g of mineral (-150 μm +38 μm) [31, 32]. The mineral samples were conditioned at the base of the Hallimond tube under magnetic stirring at 650 rpm in a 25 mL collector solution for 5 minutes. After the conditioning time, the extender and the top of the tube were connected and filled up with distilled water at the pH of the test until the useful volume of 245 mL was reached. Nitrogen gas (N_2) was injected through the porous frit located at the base of the tube at $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ and flotation was conducted for 1 minute. At the end of each test, two products were obtained: the floated and the sunk, which were taken to an electric oven for 24 hours at a temperature of 70°C. After drying, the products were weighed, and recovery was calculated.

In the microflotation tests with mixed minerals (second scenario), the samples were prepared by weighing 0.250 mg of hematite, quartz, calcite, and dolomite, adding up to 1 g samples. The tests followed the same methodology used for single minerals,

with the addition of tests with corn starch as a depressant. The depressant conditioning was conducted at the base of the Hallimond tube using 12.5 mL of corn starch solution and agitation for 6 minutes. The starch concentrations evaluated were 0.5; 1.0 and 2.5 mg/L. After the conditioning time, the 50 mg/L collector solution was introduced into the tube completing the total volume of 25 mL and conditioned for 5 minutes. The products of these tests were weighed, pulverized and sent for chemical analyses.

In the third scenario, mineral mixture tests continued with the same ratio of 0.250 mg of hematite, quartz, calcite, and dolomite, adding up to 1 g samples. However, the stage at which the reagents were added to the Hallimond tube was changed. Initially, the system was conditioned with 50 mg/L of BHOA for 5 minutes and then corn starch for 6 minutes, at 1.0; 2.5; 15 and 20 mg/L. Finally, a 20 mg/L amine solution was added to the system and conditioned for 3 more minutes, and flotation was performed. The products of these tests were weighed, pulverized, and sent for chemical analyses.

3. Results and discussion

3.1 Mineralogical and Chemical Characterization

The results of the XRD and Rietveld analyses showed the high purity of the mineral samples, as presented in Figure 2. Calcite and quartz showed only a single mineral phase in the diffractogram, which indicates 100% purity. The hematite presented 96.55% purity, showing minor goethite and quartz peaks in the diffractogram. Dolomite showed 90% purity, and a small amount of calcite, which can be explained by the coexistence of both minerals in limestone rocks.

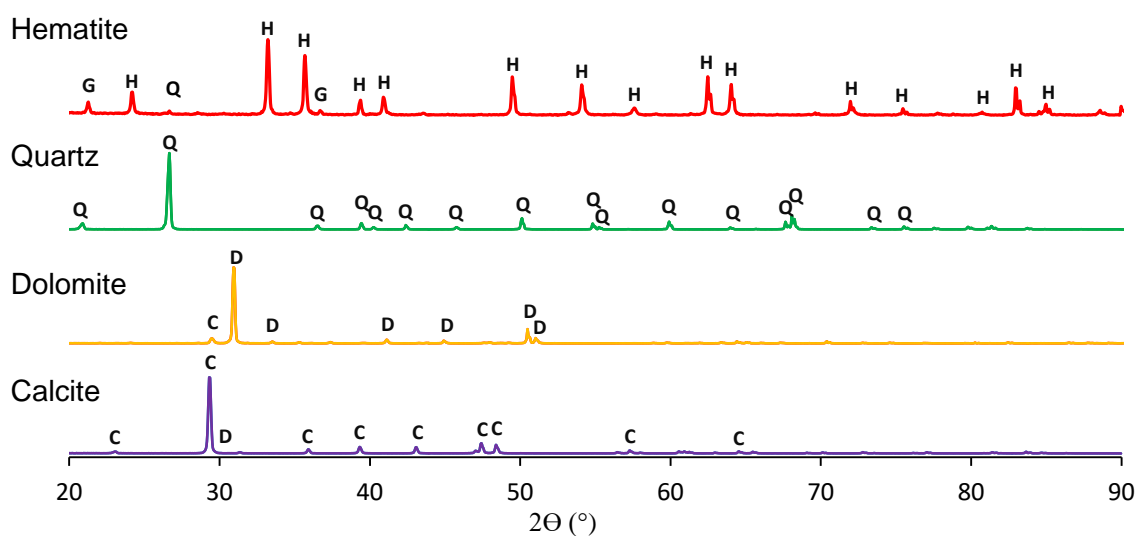


Figure 2. X-ray diffractogram of the mineral samples. Identified phases: H - hematite, G - goethite, Q - quartz, D - dolomite and C - calcite.

The x-ray fluorescence analyses indicated the chemical composition of the minerals, which is presented in Table 1.

Table 1. Chemical composition (%) of the hematite, quartz, calcite, and dolomite mineral samples.

Sample	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O
Hematite	97.89	0.59	0.86	0.06	0.04	0.52	0.03	-	0.01
Quartz	-	-	99.66	-	-	0.31	0.01	-	-
Calcite	-	-	0.02	-	-	0.30	61.41	0.23	-
Dolomite	0.01	-	1.08	-	-	0.02	36.08	22.95	-

The hematite sample presented approximately 97.89% Fe₂O₃, which indicates a high content for conducting fundamental tests. A small amount of Al₂O₃ along with SiO₂ are observed in the sample, possibly due to traces of clay minerals and quartz. The quartz sample presents high purity, consisting of 99.66% SiO₂, being the impurities composed by TiO₂ and P₂O₅. The dolomite sample presents CaO and MgO contents of 36.08% and 22.95%, respectively. These values are within the purity limits commonly presented for the material [33]. However, the diffractogram of the sample presented in Figure 2 indicated a peak characteristic of calcite, suggesting that the CaO content is partially due to the presence of this mineral phase. The calcite sample shows high purity, with less than 0.5% of contaminants, mostly MgO. This observation is complemented by the diffractogram of the mineral, where only a small dolomite peak was detected.

3.2 Collector synthesis and characterization

3.2.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Figure 3 shows the FTIR-ATR spectrum of the BHOA collector sample synthesized from oleic acid. The characteristic bands of the collector are presented in the range from 3800 cm^{-1} to 300 cm^{-1} .

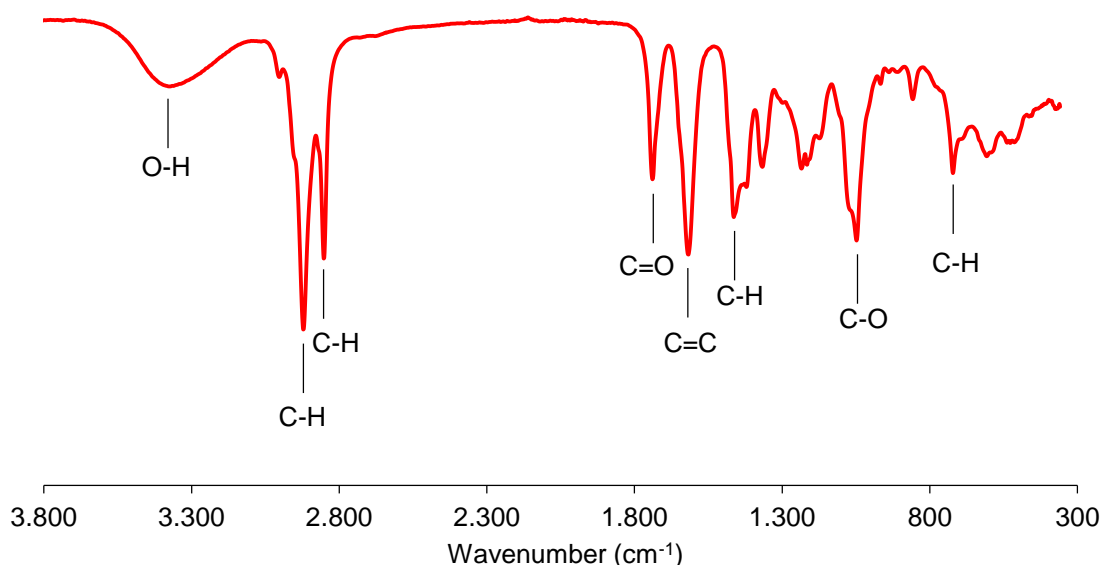


Figure 3. ATR-FTIR spectrum of the BHOA collector.

The collector FTIR spectrum presents a broad (O-H) stretching band at 3370 cm^{-1} , which can overlap with the (N-H) stretching band of the amide group [34]. The intense bands present at 2930 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} can be assigned to (C-H) stretching vibration overlapping the (O-H). The axial strain appears in the vibrational stretching of the carbonyl (C=O) observed at 1737 cm^{-1} , which is present in the amide group [34]. The band referring to the double bond present in the molecule (C=C) is evidenced at 1619 cm^{-1} , whereas the unfolding of the methyl group (CH₃) is displayed in the band at 1464 cm^{-1} . The band at 722 cm^{-1} refers to structures that have four or more (CH₂) groups in an open hydrocarbon chain [35, 36].

3.2.2 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (RMN)

Product elucidation in the synthesis of the BHOA collector was conducted by analyzing the ¹H NMR spectrum, shown in Figure 4. The triplet signal at 0.84 ppm ($J = 7.0\text{ Hz}$)

was related to H₁₈ and the quintet ($J = 2.6$ Hz) at 5.30 ppm was assigned to the hydrogens H₉ and H₁₀ of the *cis*-isomer of olefin.

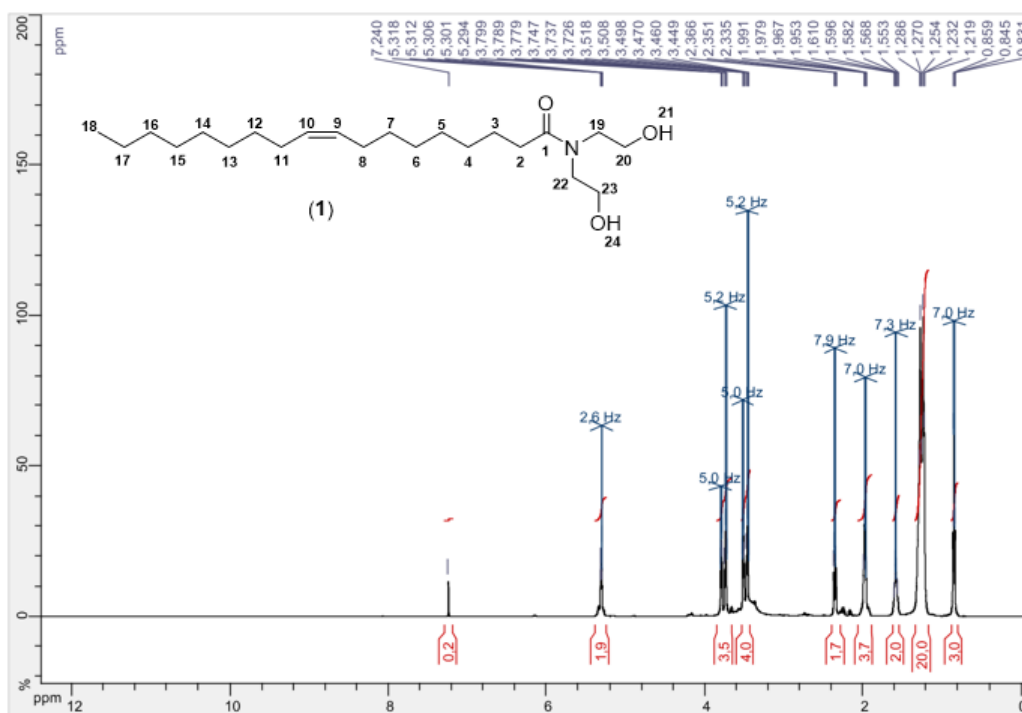


Figure 4. ¹H NMR spectrum of compound (1) (CDCl₃, 500 MHz).

Figure 5 shows the presence of CH₂CH₂OH groups, evidenced by the four triplet signals ($J = 5.2$ Hz, $J = 5.0$ Hz) in the region of 3.42 to 3.90 ppm for hydrogens H₁₉, H₂₀, H₂₂ and H₂₃.

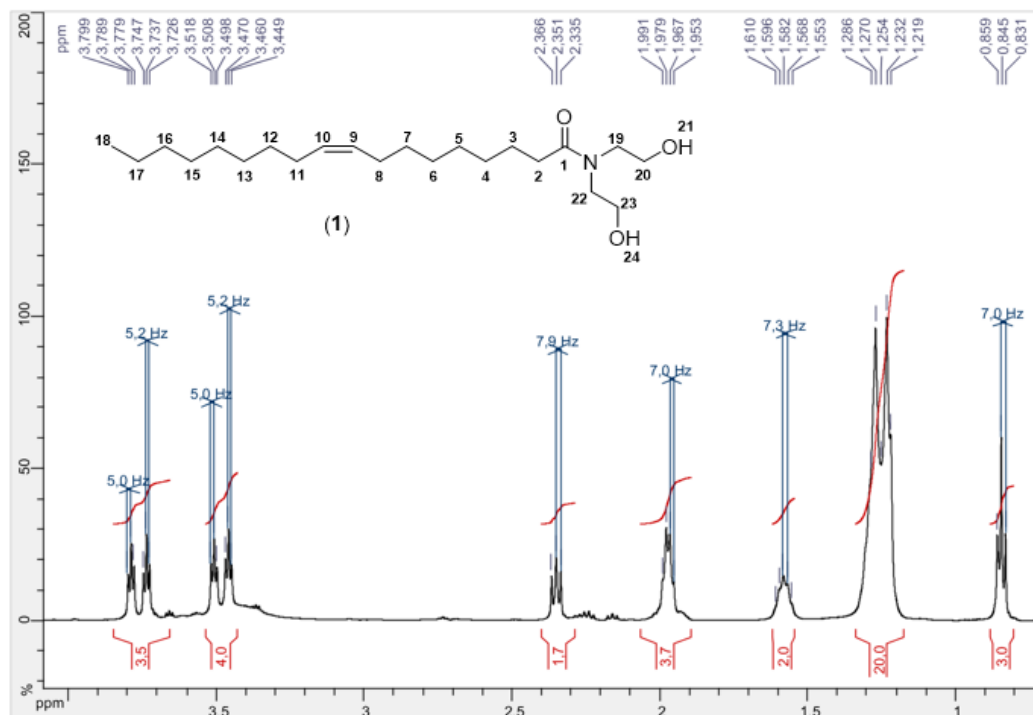


Figure 5. ^1H NMR spectrum of compound (1) (CDCl_3 , 500 MHz), with expansion of the region from 0.80 to 4.10 ppm.

In the ^{13}C NMR spectrum, shown in Figure 6, the signal at 175.9 ppm can be attributed to the carbonyl carbon (C_1) of the amide group. At 129.9 to 130.2 ppm, the signals of C_9 and C_{10} olefinic carbons can be observed. The methylenic groups of the $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ portions were noted at 50.7 and 52.4 ppm for C_{19} / C_{22} and 60.9 and 61.6 ppm for C_{20} / C_{23} .

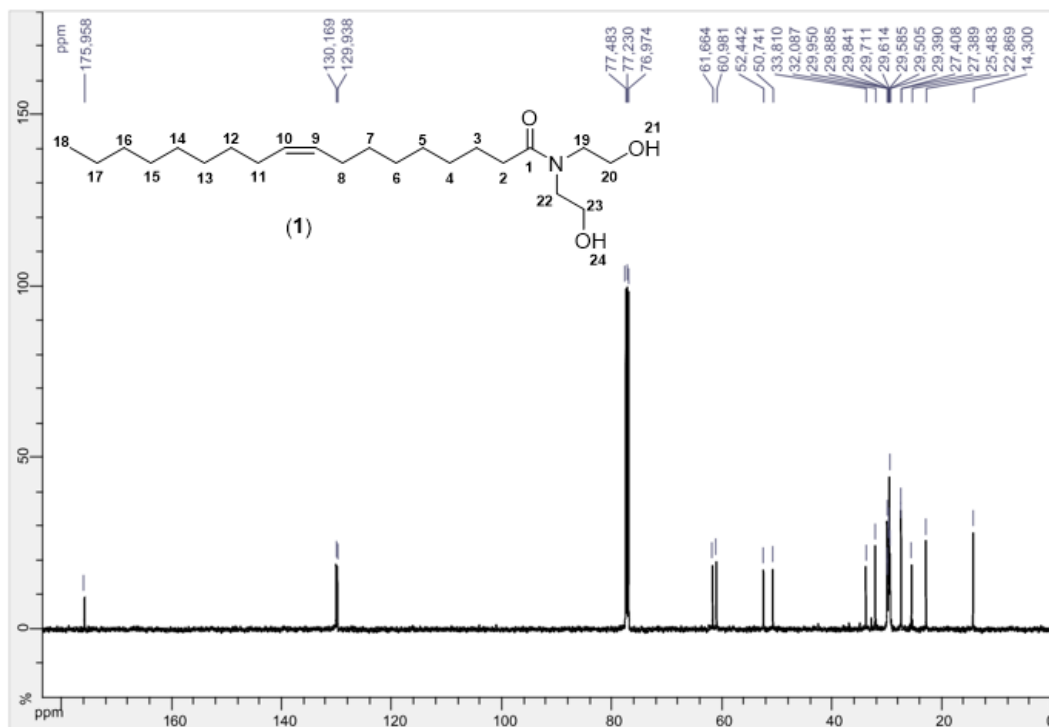


Figure 6. ^{13}C NMR spectrum of compound (1) (CDCl₃, 125 MHz).

3.2.3 Critical micellar concentration (CMC)

Figure 7 shows the changes in surface tension of the collector solution with concentration. The data shows a strong action at the liquid-gas interface, reducing the surface tension significantly even at small concentrations. The collector pre-micellar concentration (PMC) can be determined at 10 mg/L, indicating the concentration at which the begin the interaction within the liquid phase, forming hemimicelles. The critical micellar concentration (CMC) was reached at approximately 70 mg/L, the point from which there is no significant further reduction in surface tension, and the beginning of micelle formation within the solution [37].

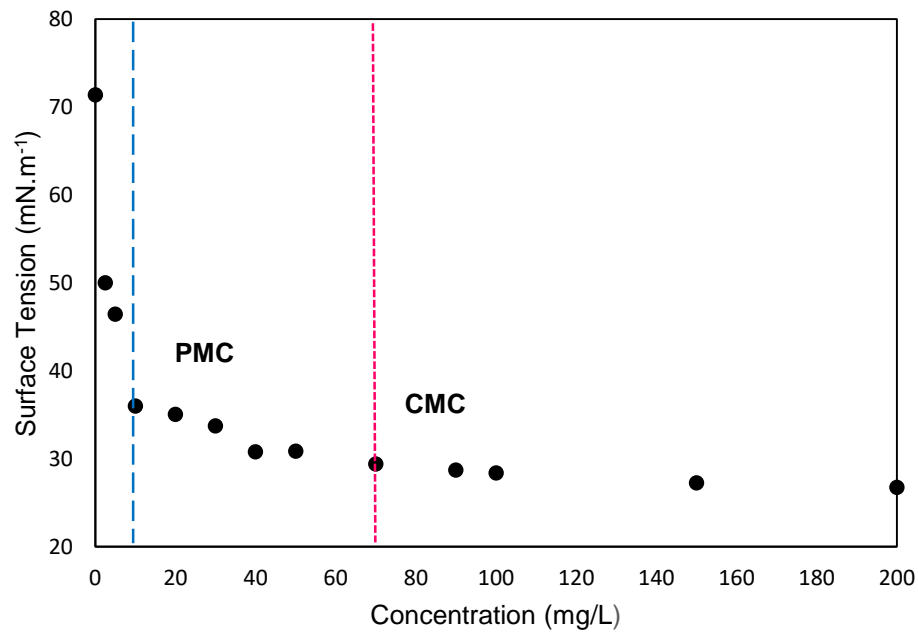


Figure 7 . Surface tension of BHOA solution as a function of concentration at pH 10.

Recent research presents CMC results of alternative collectors with potentials for application in reverse cationic flotation of iron ore. Rocha (2021) evaluated the surface tension reduction of amide-amine and found its CMC at a concentration of 100 mg/L, a value 8 times lower than etheramine (7100) [38]. Matos *et al.* (2022) evaluated the surface tension reduction in ethermonoamine and etherdiamine solutions, which are widely used in iron ore processing [19]. Both achieved CMC at high concentrations, being above 1000 mg/L for a final surface tension of approximately 30 mN/m.

3.3 Microflotation tests using single mineral samples

The parameters of the microflotation tests were determined in preliminary tests in order to evaluate the performance of the new BHOA collector at pH 10, since the pH range between 9.8 and 10.7 is commonly used in iron ore flotation [7, 39]. Figure 8 shows the recovery of the minerals present in dolomitic iron ore at different collector concentrations.

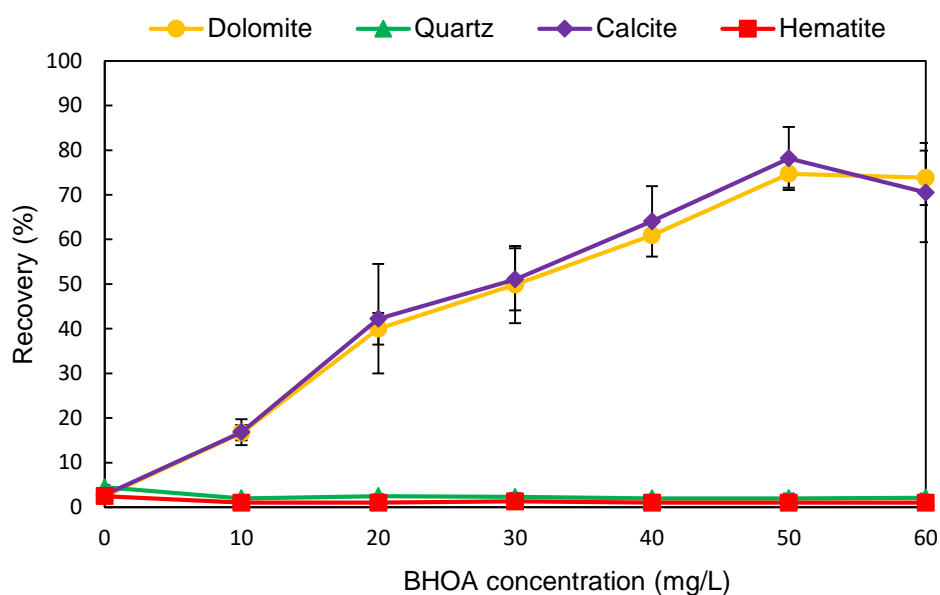


Figure 8. Floatability of hematite, calcite, dolomite and quartz at pH 10, as a function of BHOA concentration.

As the BHOA concentration is increased in an alkaline system, the floatability of the carbonate minerals increases. Maximum recovery was reached at 50 mg/L, being 74.7% for dolomite and 78.1% for calcite. At the 60 mg/L, it was possible to observe a slight decrease in the floatability of these minerals. This decrease in recovery can be explained by the dosage of amido-diol in the system already approaching its CMC. The quartz and hematite samples did not float at any concentration investigated, indicating the selectivity of the BHOA collector towards carbonates in comparison to hematite and quartz. After identifying the concentration of maximum floatability for dolomite and calcite, the effect of pH was also evaluated to improve selectivity.

Figure 9 shows a high performance of the BHOA collector in the recovery of calcite and dolomite (approximately 80%) at acidic, neutral and alkaline pH, with a slight decrease in floatability from pH 10 to 11. The quartz sample displayed similar floatability to that of the carbonates only at acid to mildly acid pH conditions, whereas hematite presented 56.7% and 94.1% recoveries at pH 8 and 6, respectively, which decreased to 35% at pH 4.

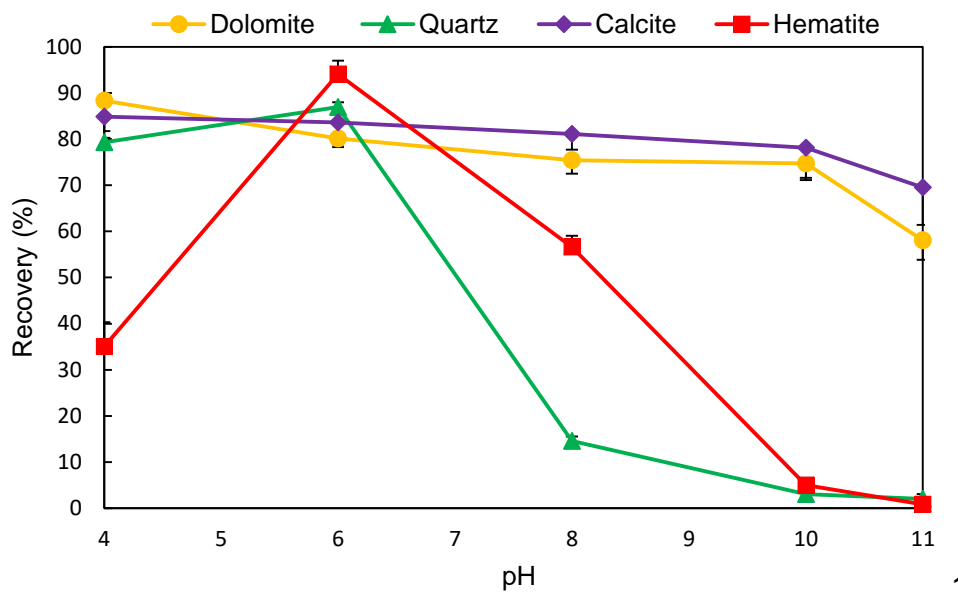


Figure 9. Floatability of hematite, calcite, dolomite and quartz using 50 mg/L of BHOA at different pH conditions.

After evaluating these results, it was possible to identify an optimal selectivity window at pH 10, at which the 50 mg/L BHOA collector solution shows high recovery of dolomite and calcite and no influence on the hydrophobicity of hematite and quartz.

3.4 Zeta Potential

The collector charge in acidic, neutral, and alkaline media was indirectly evaluated studying the zeta potential of micelles at different pH values (4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10). This approach has been used to investigate the adsorption of anionic and cationic surfactants, proving to be a useful tool to investigate adsorption on mineral particles [40]. The BHOA micelles displayed a positive charge between pH 4 and 6.3. Under pH conditions above 6.4, the micelles charge was found to be negative. Regarding the charges generated in the collector as a function of pH, it can be predicted that at low pH values, the oxygen atoms of the hydroxyl and carbonyl groups must be protonated, developing positive charges on these atoms, whereas at high pH values, the hydroxyl groups must be deprotonated, leading to negative charges on the oxygen atoms. Therefore, interactions between the collector and mineral particles could be through hydrogen bonds and electrostatic interactions.

The zeta potential of the calcite, dolomite, hematite, and quartz samples in 10^{-3} M NaCl and 10^{-3} M NaCl + collector solutions, at different pH conditions, are shown in Figures 10 to 13.

According to previous studies, the isoelectric point (IEP) of hematite should be observed at approximately pH 6, with slight variations between 5 and 8 [38, 41]. In this work, as observed in Figure 10, the hematite IEP is indicated to be between pH 4 and 6, which is consistent with the literature. After adsorption of the collector, hematite had its IEP shifted to pH values ranging from 6 to 9.

At alkaline pH, the high negative charge on the mineral surface and no significant change after conditioning with BHOA corroborates with the microflotation results since hematite reaches its minimum floatability. At acidic pH, the positive surface charge on the surface of hematite can be explained by the protonation of the mineral oxide sites, which could then interact with the collector polar group via hydrogen bonding. The changes in the sample zeta potential after conditioning of hematite with collector at pH 6 and 4, and no significant variation at pH 8, along with the results from Figure 9, show that adsorption occurs at both negative and positive surface charge, with or without charge reversal, but still showing significant floatability. At pH 8, where hematite recovery (approximately 57%) confirmed the collector adsorption, the zeta potential results indicated that the adsorbed collector species are not in the ionic form and the adsorption at the hematite surface had not a coulombic component. At pH 4 and 6, the zeta potential changes indicate the presence of cationic collector species, leading to changes in zeta potential. The increase in the zeta potential values, along with a decrease in the floatability (94.1% at pH 6 to 35% at pH 4), also suggest that a coulombic component could positively affect recovery at pH 6, where hematite shows a negative zeta potential, but negatively impact recovery at pH 4, where hematite particles are already positive before conditioning.

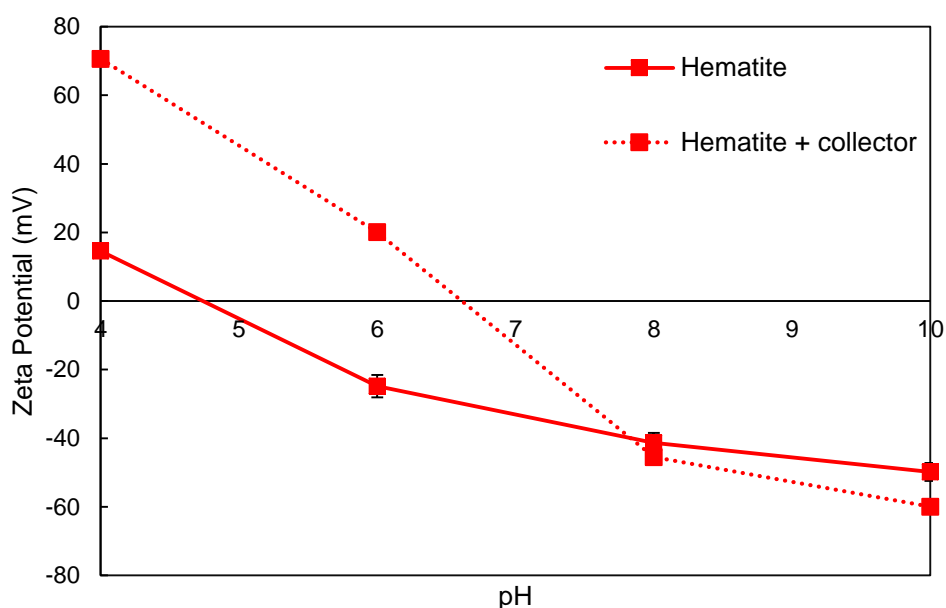


Figure 10. Zeta potential of hematite before and after conditioning with BHOA collector.

The quartz zeta potential curve did not present an IEP when conditioned only with 10^{-3} M NaCl solution, as shown in Figure 11. According to results from previous studies, the isoelectric point of quartz should be observed near pH 2. The literature data on the electrokinetic properties of this silicate indicate a narrow pH range in acidic condition, where the net surface charge is positive, and an extensive pH range above pH 2 where an increasingly negative net surface charge is observed, which is consistent with the results observed in Figure 11 [42, 43].

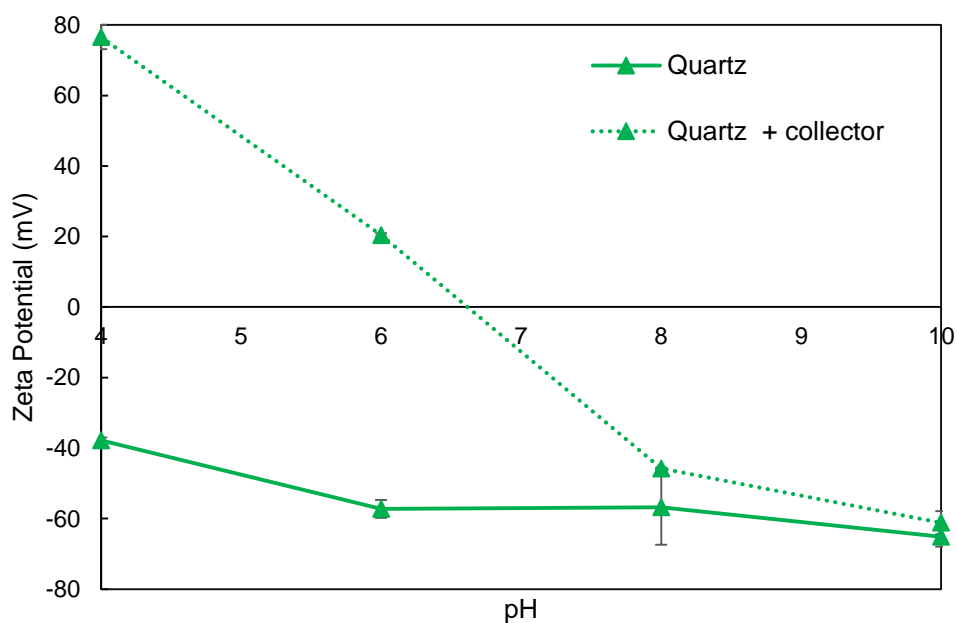


Figure 11. Zeta potential of quartz before and after conditioning with BHOA collector.

The change in the zeta potential of quartz after adsorption of the BHOA collector and the microflotation results (Figure 9) reveal extra information on the collector adsorption mechanism. As the zeta potential of quartz in 10^{-3} M NaCl solution is similar at pH 6 and 8, but a significant change in zeta potential is only observed for pH 6, as well as floatability (Figure 9), the collector adsorption should be strongly affected by its speciation. At pH 4, where the hematite zeta potential is positive before adsorption, a decrease in microflotation recovery was observed in comparison to pH 6, even with similar zeta potential change after collector adsorption (approximately 50 mV). Comparatively, quartz, which shows a zeta potential of approximately -40 mV at pH 4, presented a much greater zeta potential change (approximately 120 mV) after adsorption, and maintained the high floatability displayed at pH 6. These observations highlight the presence of cationic collector species at more acidic conditions and that a coulombic (nonspecific) component should play a role in the adsorption of BHOA molecules.

The surface of quartz is formed by tetrahedral bonds between silicon and oxygen and when it goes through comminution processes, *e.g.*: milling and crushing, the covalent bonds between silicon and oxygen is broken [44, 45]. In an aqueous system, the formation of silanol occurs, where the hydroxyl binds with the silicon atom present at the surface of quartz, which will adsorb the H^+ present in the acidic medium. In this context, under low pH conditions, the quartz surface will have hydroxyl groups available and under alkaline conditions it will have free oxygen atoms [46, 47]. Therefore, the positive surface charge observed on the surface after BHOA adsorption may be related to the interaction of the amide cations (protonated oxygen) of the molecule with the available hydroxyl groups at the mineral surface and to the existence of hydrogen bonding between the hydroxyl groups of the amidediol and the surface [17, 38, 48].

The zeta potential curve of dolomite is shown in Figure 12. It was not possible to evaluate the zeta potential at pH conditions lower than 6, due to the high solubility of the mineral in acidic systems [49, 50]. In the pH range evaluated, from 6 to 10, the results did not show the isoelectric point (IEP) of the dolomite sample, as the zeta potential remained positive the presence 10^{-3} M NaCl in all pH conditions. Although

the isoelectric point of dolomite is commonly found between pH 6 and 8 [51-53], Kasha *et al.* (2015) and Qin *et al.* (2022) obtained similar results to that found in this work, in which dolomite remained positively charged in the pH range between 4 and 10 and reversed the charge at approximately pH 12. Santos (2022) found negative zeta potential values for dolomite between pH 4 and 11 and a point of zeta potential reversal close to pH 12 [54]. In acidic media the dissolution of calcium ions is more pronounced due to an imbalance of charges which produces $\text{Mg}(\text{OH})^+$, $\text{Ca}(\text{OH})^+$, and HCO_3^- species [51, 55]. The Ca^{2+} and Mg^{2+} from dolomite dissolution may undergo hydrolyzation as a function of pH, producing metal complexes and hydroxides which can adsorb at the mineral-solution interface, reversing the dolomite zeta potential at alkaline conditions [56]. The differences in the IEP of the mineral may also be related to the purity of the sample, the deposit of origin and the preparation methodology [10, 32].

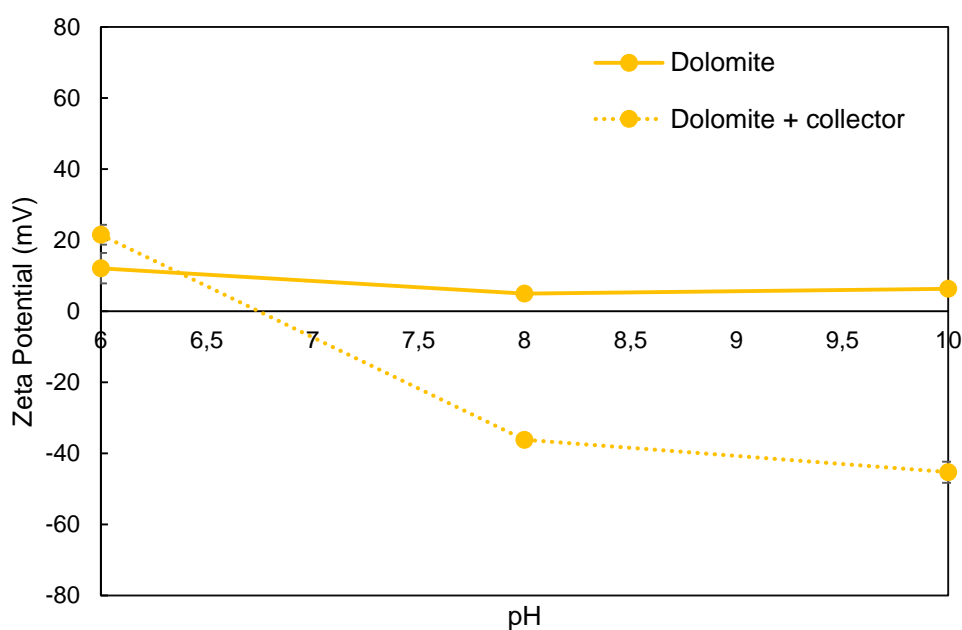


Figure 12. Zeta potential of dolomite before and after conditioning with BHOA collector.

After adsorption with the BHOA collector, the dolomite particles showed significant changes in zeta potential at alkaline conditions, displaying charge reversal to negative values. This indicated that the collector presents anionic species which could adsorb specifically onto the positively charged dolomite, unlike hematite and quartz, which showed negative zeta potential and lower floatability above pH 8. In a mildly acidic condition (pH 6), however, no significant change in zeta potential is observed, whereas the dolomite recovery is as high as at pH 8 and 10. This is consistent with the collector

micelle IEP = 6.3, and indicates a non-coulombic mechanism also playing a role in the collector adsorption onto the dolomite surface.

The zeta potential results for calcite are shown in Figure 13. In 10^{-3} M NaCl solution, the calcite particles showed similar behavior to that presented in previous investigations [10, 57-59], although the IEP was not determined in this study due to the high solubility of the mineral in acidic suspensions, as occurred for dolomite. Pierre *et al.* (1990) and Dong *et al.* (2021) presented similar IEP values for calcite near pH 10 [59, 60]. It should be noted that the calcite surface behavior after the adsorption of the collector is similar to that of dolomite, showing an increasingly negative zeta potential as the pH of the suspension increases. Similarly to dolomite, calcite is a slightly soluble mineral for which, in an aqueous system, a diffusion of ions can take place from the crystalline network of the mineral into the water.

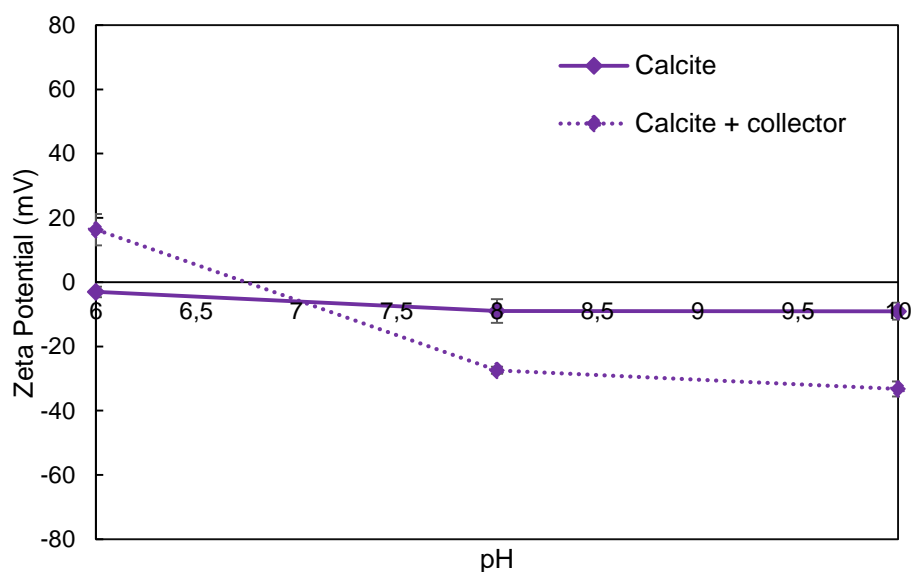


Figure 13. Zeta potential of calcite before and after conditioning with BHOA collector.

3.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The infrared spectra for the hematite, quartz, dolomite, and calcite samples before and after conditioning with the collector were obtained in the wavenumber range between 300 cm^{-1} to 3800 cm^{-1} . The technique allows the evaluation of the adsorption of the collector onto the mineral surface at a given specific condition, being extensively used in the study of reagents in mineral processing [61, 62]. As the microflotation results

indicated a selective separation of carbonates from hematite at pH 10, the spectra were evaluated at this pH condition.

The infrared spectra of hematite before and after conditioning with the collector is shown in Figure 14. The characteristic hematite peaks are present in the stretching vibrations indicated at 459 cm^{-1} and 434 cm^{-1} [63, 64]. The spectrum obtained after conditioning with BHOA shows no significant difference to that conditioned without collector, indicating that the collector did not adsorb on the surface of the mineral. This is evidenced in the microflotation tests, which displayed no significant recovery of hematite with the collector at pH 10, and the zeta potential measurements.

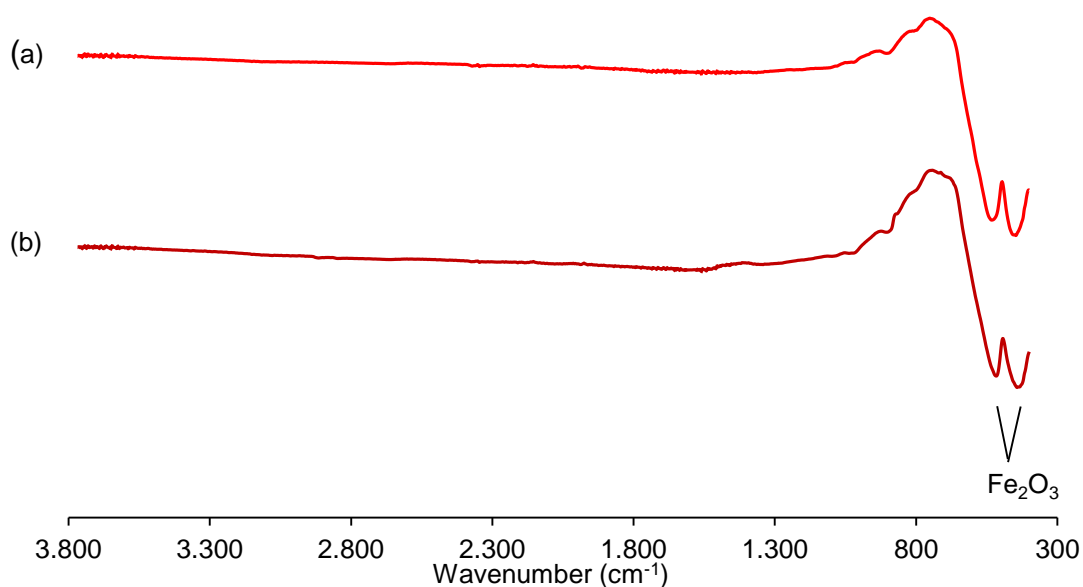


Figure 14. FTIR spectra of hematite (a) before and (b) after conditioning with BHOA.

According to the infrared spectra of quartz (Figure 15), stretching vibrations are indicated by the bands at 1143 , 1054 , 780 , 776 and 452 cm^{-1} . These stretching vibrations are characteristic bands of the Si-O and Si-O-Si bonds and correspond to the standard quartz spectrum [61, 63]. As observed for the hematite sample, no significant band appeared after conditioning with the collector, also indicating that the collector did not adsorb at the quartz particles. This fact is consistent with the microflotation tests at pH 10, where no significant recovery of quartz was observed, and the zeta potential data, which shows no significant change in the surface charge of the quartz particles.

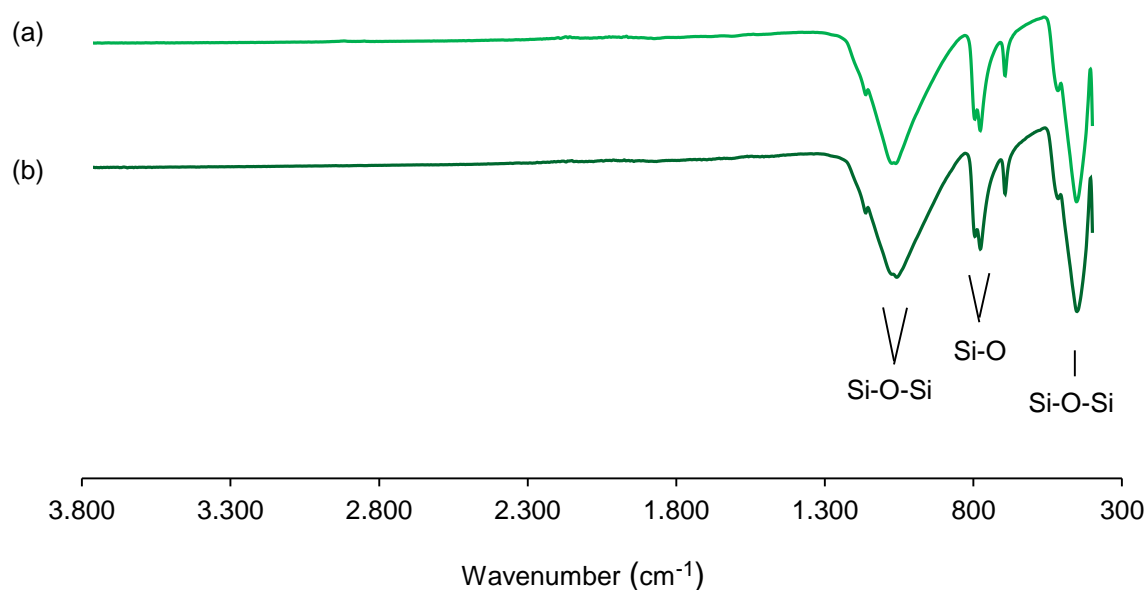


Figure 15. FTIR spectra of quartz (a) before and (b) after conditioning with BHOA.

The main characteristic FTIR bands of dolomite are shown in Figure 16. The most intense peaks at 1401 cm^{-1} , 837 cm^{-1} , and 728 cm^{-1} correspond to the vibrational unfolding of the carbonates (CO_3) present in the structure of the sample [65, 66]. At 1800 cm^{-1} , the carbonate group (CO_3) present in the spectrum is observed even at low intensity. The adsorption of the BHOA collector on the surface of the dolomite was effective, as shown in Figure 16 (b). It is possible to observe the presence of peaks at 2914 cm^{-1} and 2853 cm^{-1} assigned to the (C-H) group of the collector at the surface of the mineral. These results are consistent with the zeta potential and microflotation tests, highlighting the presence of BHOA adsorbed onto dolomite particles, which led to the recovery of the carbonate.

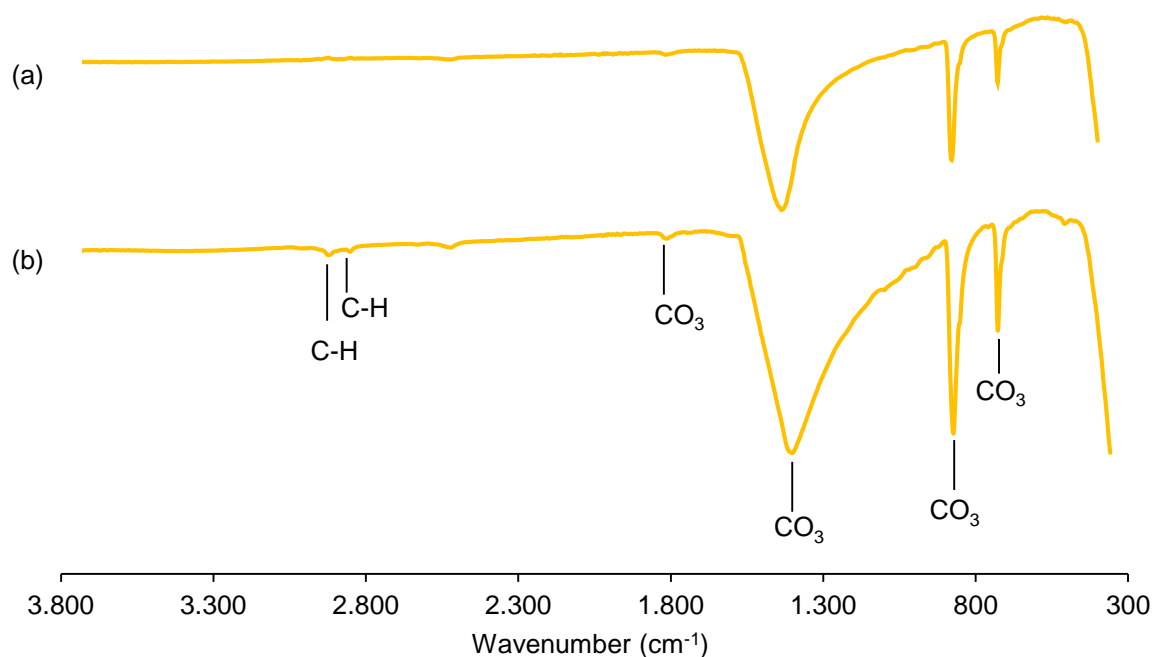


Figure 16. FTIR spectra of dolomite (a) before and (b) after conditioning with BHOA.

The spectrum of the calcite sample before and after adsorption of the collector is shown in Figure 17. As described by Povarennykh (1978), the characteristic carbonate bands are found in regions similar to those identified in Figure 16 (b) [63]. Reig (2002) performed quantitative FTIR analyses of calcium carbonate and silica of different mineral samples. The results obtained in the calcite spectrum are similar to those obtained in this work, showing the same characteristic bands at 875 cm^{-1} and 712 cm^{-1} [61]. As shown in Figure 17(b). It is possible to observe the presence of peaks at 2913 cm^{-1} and 2849 cm^{-1} attributed to the (C-H) group of the collector on the mineral surface, showing that the adsorption of BHOA on the calcite surface occurred at pH 10, corroborating with the microflotation tests.

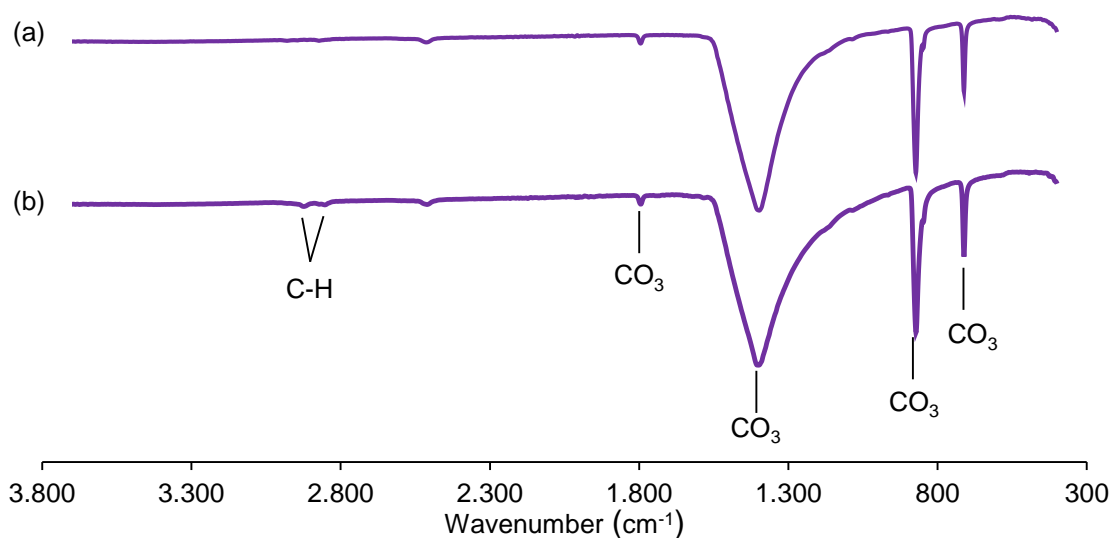


Figure 17. FTIR spectra of calcite (a) before and (b) after conditioning with BHOA.

3.5 Microflotation tests using mixed minerals and corn starch depressant

The selectivity window obtained from Figures 8 and 9 indicated that the optimum conditions to selectively float carbonates from hematite is obtained with 50 mg/L at pH 10. The microflotation tests with mixed minerals (hematite, quartz, calcite, and dolomite) were performed at these conditions. In this second scenario, the tests sought to evaluate the performance of BHOA as a collector in a heterogeneous system, under influence soluble ions and the addition of cornstarch as depressant.

The concentrate mineral grade and recovery for the tests with collector only and with collector and corn starch in different concentrations are shown in Figure 18.

The tests with collector only, but no depressant, show that the concentrate (non-floated) is mostly composed of hematite and quartz, being 41.82% and 42.71% respectively. This result can be related to the microflotation results with pure minerals (Figures 8 and 9), where quartz and hematite showed no flotability in the presence of the BHOA collector. In this experiment, the concentrate (non-floated product) showed calcite and dolomite in smaller contents, 7.1% and 10.89%, respectively. The use of depressant, however, led to an increase in the proportion of carbonates in the concentrate, as displayed in Figure 18.

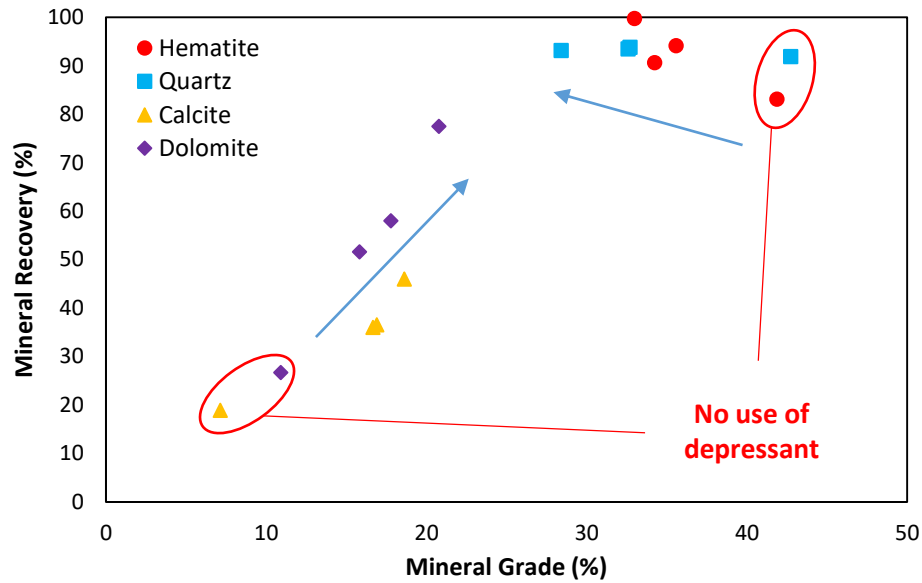


Figure 18. Concentrate grade and mineral recovery of microflotation tests with mixed minerals, in the presence and absence of corn starch. Arrows indicate the increase in corn starch concentration.

The arrows indicate the effect of increasing corn starch concentration on the recoveries and grade of hematite, quartz, dolomite, and calcite. While hematite and quartz showed little increase in recovery at a cost of grade decrease, from approximately 42% down to 28%, the carbonates benefited from an increase in both grade (7.12% up to 18.61% for calcite, and 10.89% to 20.77 for dolomite) and recovery (18.91 up to 46% for calcite, and 26.26% to 77.46% for dolomite). The application of starch as a carbonate depressant has already been evaluated in various flotation scenarios. Sis and Chander (2003) present a review of depressants applied in carbonate-containing systems, and highlights starch, sodium silicate, polysaccharides and hydrofluoric acid as the main carbonate depressants [67]. Leal Filho *et al.* (2000), evaluated the performance of starch in the microflotation of calcite and apatite minerals in the presence of sodium oleate. Starch concentrations higher than 15 mg/L were enough to depress more than 90% of the calcium carbonate [68].

As shown in figure 18, the use of corn starch showed good recovery results, although the hematite content did not reach 50% under the best conditions. This is because cornstarch acts as a depressant for carbonates. In phosphate flotation, starch is commonly used to depress the carbonate gangue minerals present in the ore [67, 69, 70]. Lou *et al.* (2015) evaluated the removal of carbonates in a system involving the minerals present in iron ore, and for best results, suggested initially removing the carbonates since they harmed the results of the process when not removed in the first

stage [12]. Therefore, a third scenario was evaluated with a mixture of minerals, changing the order in which the reagents were added to the system. Figure 19 shows the microflotation results for mixed minerals, initially using BHOA to adsorb on the surface of the carbonates, followed by corn starch to hydrophilize the hematite particles and then amine to adsorb onto the surface of quartz.

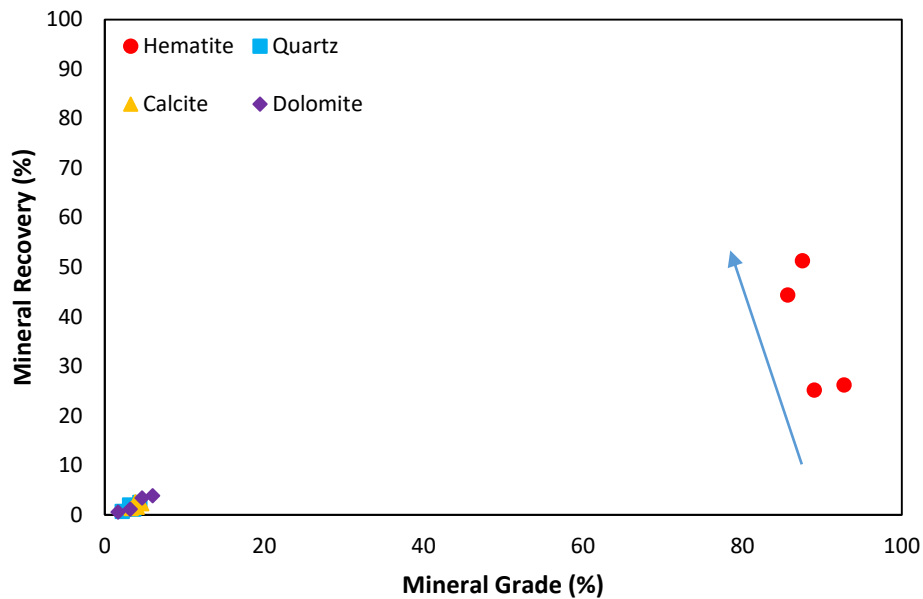


Figure 19. Concentrate grade and mineral recovery of microflotation tests with mixed minerals, in the presence of BHOA collector, corn starch and amine.

By changing the reagent addition strategy, it was possible to confirm the effect of starch as a carbonate depressant in this system. The *N,N*-bis(2 hydroxyethyl)oleamide added first caused the carbonates to float, which improved the quality of the concentrate. And consequently, with the increase in the depressant concentration after the addition of BHOA, it was possible to increase the hematite recovery in the concentrate up to 51.28%, with a 87.55% grade. In this scenario, the quartz, calcite and dolomite grades obtained were 3.11%, 4.64% and 4.71% respectively. In this scenario, the increase in starch concentration was beneficial for the system, leading to an increase in the hematite recovery from 25.19% to 51.28%, albeit with a slight decrease in mineral grade from 92.8% to 87.55%.

These results indicate the importance of researching new flotation reagents, adapting the current iron ore flotation flowsheet when processing more complex lithologies with the presence of carbonate gangue minerals.

4. Conclusions

This work conducted the synthesis and characterization of a BHOA collector and evaluated its application on the flotation of hematite, quartz, dolomite and calcite. The synthesis produced a high purity surfactant, with CMC of approximately 70 mg/L. The collector displayed high performance in microflotation tests with single and mixed mineral samples. Under acidic to neutral conditions, all minerals showed significant recovery, with no selectivity window. The best results were obtained at pH 10 using 50 mg/L solutions. In tests with single mineral in this condition, the reagent was able to adsorb specifically on calcite and dolomite, promoting 71.8% and 74.7% of recovery, respectively, whereas quartz and hematite showed no significant floatability. The adsorption was evidenced in zeta potential and FTIR data, confirming the presence of groups (C-H) belonging to the hydrocarbon chain of the collector on the surfaces of calcite and dolomite. The tests with collector and mixed minerals confirmed the preference for carbonates, leading to a concentrate with 41.86% and 42.71% grade for hematite and quartz, respectively, and recoveries close to 85%. The use of corn starch depressant prior to BHOA collector significantly increased the recovery of carbonates, with little improvement on hematite recovery but a strong decrease in its grade. Although the BHOA collector was not able to float quartz, the reagent showed potential to be used in combination with etheramines to concentrate transition iron ore types with high silica and carbonate content.

Acknowledgements

The authors are grateful for all the financial support received from CAPES, CNPq (project 408884/2021-5) and FAPEMIG (project APQ-02697-21) during the execution of this work. The authors would also like to thank the support from Pró-Reitoria de Pesquisa of the Universidade Federal de Minas Gerais (PRPq UFMG) and the Graduate Program in Metallurgical, Materials and Mining Engineering (PPGEM).

References

- [1] Lu L. Iron ore: mineralogy, processing and environmental sustainability. Elsevier.2021:840.
- [2] World Steel Association. Statistical Yearbook 2020 concise version. <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/Steel-Statistical-Yearbook-2020-concise-version.pdf>; 2020 [accessed 15 June 2023].
- [3] U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2022, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>; 2022 [accessed 12 June 2023].
- [4] Rosière C, Spier C, Rios F and Suckau V. The itabirite from the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade ores: an overview. Reviews in Economic Geology.2008;
- [5] Silva K, Filippov LO, Piçarra A, Filippova IV, Lima NP, Skliar A, Faustino LM and Leal Filho LdS. New perspectives in iron ore flotation: use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. Minerals Engineering.2021;170:1-21.
- [6] Jr CARFC. Itabirites e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. Geonomos.2001;8:27-43.
- [7] Veloso CH, Filippov LO, Filippova IV, Ouvrard S and Araujo AC. Investigation of the interaction mechanism of depressants in the reverse cationic flotation of complex iron ores. Minerals Engineering.2018;125:133-39.
- [8] Silva K, Filippov LO, Piçarra A, Filippova IV, Lima N, Skliar A, Faustino L and Filho LL. New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. Minerals Engineering.2021;170:107004.
- [9] Lelis DF, Fernandes Lima RM, Rocha GM and Leão VA. Effect of Magnesium Species on Cationic Flotation of Quartz from Hematite. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review.2022;43 (3):339-45.
- [10] Kasha A, Al-Hashim H, Abdallah W, Taherian R and Sauerer B. Effect of Ca²⁺, Mg²⁺ and SO₄²⁻ ions on the zeta potential of calcite and dolomite particles aged with stearic acid. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.2015;482:290-99.

- [11] Scott JL and Smith RW. Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite. *Minerals Engineering*.1993;6 (12):1245-55.
- [12] Luo X, Wang Y, Wen S, Ma M, Sun C, Yin W and Ma Y. Effect of carbonate minerals on quartz flotation behavior under conditions of reverse anionic flotation of iron ores. *International Journal of Mineral Processing*.2016;152:1-6.
- [13] Wu Z, Huang H, Shao H, Tao D, Tao Y. An Investigation of Approaches for Enhanced Reverse Flotation of Refractory Hematite Ore. *Preprints* <https://www.preprints.org/manuscript/202306.1208/v1>; 2023 [accessed 14 July 2023].
- [14] Araujo A, Viana P and Peres AEC. Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*.2005;(18):219-24.
- [15] Filippov LO, Severov VV and Filippova IV. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*.2014;127:62-69.
- [16] Zhang W, Liu S, Ren Q, Tu R, Qiu F, Xu S, Sun W and Tian M. Proposing a novel factor influencing flotation collector abilities to collect minerals by comparing two cationic collectors N,N-bis(2-hydroxy-3-chloropropyl) dodecylamine and dodecylamine. *Applied Surface Science*.2023;640:158284.
- [17] Liu W, Liu W, Zhao Q, Shen Y, Wang X, Wang B and Peng X. Design and flotation performance of a novel hydroxy polyamine surfactant based on hematite reverse flotation desilication system. *Journal of Molecular Liquids*.2020;301:112428.
- [18] Sun H, Wang Y, Yao J, Yin W, Yang S and Su D. Investigation into the Adsorption Mechanism of a Novel Collector Cetyl Trimethyl Ammonium Chloride on the Surface of Hematite and Quartz. *Minerals* 2023;(13):1283.
- [19] Eney de Matos V, Nogueira SdCS, Kowalczyk PB, Silva GRd and Peres AEC. Differences in Etheramines Froth Properties and the Effects on Iron Ore Flotation. Part I: Two-Phase Systems. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.2022;43 (2):209-16.
- [20] Rocha GM, da Cruz MVM, Lima NP and Lima RMF. Reverse cationic flotation of iron ore by amide-amine: bench studies. *Journal of Materials Research and Technology*.2022;(18):223-30.
- [21] Papini RM, Brandão PRG and Peres AEC. Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. *Mining, Metallurgy & Exploration*.2001;18 (1):5-9.

- [22] Matos VE, Nogueira SCS, Silva GR and Peres AEC. Effects of surfactants combination on iron ore flotation. *Minerals Engineering*.2022;190:107910.
- [23] Eney de Matos V, Nogueira SCS, Silva G, Kowalczyk PB and Peres AEC. Differences in Etheramines Froth Properties and the Effects on Iron Ore Flotation. Part II: Three-Phase Systems. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.2022;43 (2):243-50.
- [24] Sun H, Han F, Yin W-z, Hong J and Yang B. Modification of selectivity in the flotation separation of magnesite from dolomite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.2020;606:125460.
- [25] Pinazo A, Manresa MA, Marques AM, Bustelo M, Espuny MJ and Pérez L. Amino acid–based surfactants: New antimicrobial agents. *Advances in Colloid and Interface Science*.2016;228:17-39.
- [26] Luo B, Zhu Y, Sun C, Li Y and Han Y. Flotation and adsorption of a new collector α -Bromodecanoic acid on quartz surface. *Minerals Engineering*.2015;77:86-92.
- [27] Yang B, Zhu Z, Yin W, Sun Q, Sun H, Han H, Sheng Q and Yao J. Selective adsorption of an eco-friendly and efficient depressant PBTCA onto dolomite for effective flotation of fluorapatite from dolomite. *Chemical Engineering Journal*.2020;400:125780.
- [28] Pattanaik A and Venugopal R. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. *Colloid and Interface Science Communications*.2018;25:41-65.
- [29] Liu W, Tong K, Ding R, Liu W, Zhao P, Sun W, Zhao Q and Zhao S. Synthesis of a novel hydroxyl quaternary ammonium collector and its selective flotation separation of quartz from hematite. *Minerals Engineering*.2023;200:108109.
- [30] Muniandy A, Lee C, Lim W, Pichika M and Mak K-K. Hyperbranched poly(glycerol esteramide): A biocompatible drug carrier from glycerol feedstock and dicarboxylic acid. 2020;
- [31] Da Silva G, Espiritu ER, Mohammadi-Jam S and Waters K. Surface Characterization of Microwave-treated Chalcopyrite. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*.2018;555:407-17.
- [32] Henrique Santos L, Mércia Alves Santos A, Fernandes de Magalhães L, Fonseca de Souza T, Rodrigues da Silva G and Eduardo Clark Peres A. Synergetic effects of fatty acids in amazon oil-based collectors for phosphate flotation. *Minerals Engineering*.2023;191:107932.

- [33] Bicalho, LS. Flotação de Minério de Ferro Dolomítico. Masters dissertation in Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. <https://bit.ly/thesisFlotationofdolomiticironore>; 2019 [accessed 04 May 2023].
- [34] Silverstein RM and Bassler GC. Spectrometric identification of organic compounds. 1962;39 (11):546.
- [35] Lage FAP, Bassi JJ, Corradini MCC, Todero LM, Luiz JHH and Mendes AA. Preparation of a biocatalyst via physical adsorption of lipase from *Thermomyces lanuginosus* on hydrophobic support to catalyze biolubricant synthesis by esterification reaction in a solvent-free system. *Enzyme and Microbial Technology*.2016;84:56-67.
- [36] Lima RMF, Brandao PRG and Peres AEC. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. *Minerals Engineering*.2005;18 (2):267-73.
- [37] Cao Q, Cheng J, Wen S, Li C, Bai S and Liu D. A mixed collector system for phosphate flotation. *Minerals Engineering*.2015;78:114-21.
- [38] Macedo Rocha G, Silva J, da Silva Ramos K and Lima R. Selective Flotation of Quartz from Hematite by Amide-Amine: Fundamental Studies. *Mining, Metallurgy & Exploration*.2021;38
- [39] Lima NP, Valadão GES and Peres AEC. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore. *Minerals Engineering*.2013;45:180-84.
- [40] Paruchuri VK, Nguyen AV and Miller JD. Zeta-potentials of self-assembled surface micelles of ionic surfactants adsorbed at hydrophobic graphite surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.2004;250 (1-3):519-26.
- [41] Albuquerque M, Peçanha E, Simão R, Leal Filho L and Monte M. Curvas de forças entre hematita e quartzo por afm e seu efeito na seletividade do processo de flotação de minério de ferro / Force curves between hematite and quartz by afm and their effect on the selectivity of the iron ore flotation process. *Brazilian Journal of Development*.2021;7:41357-67.
- [42] Yuhua W and Jianwei R. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. *International Journal of Mineral Processing*.2005;77 (2):116-22.
- [43] Fuerstenau DW and Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*.2005;114-115:9-26.

- [44] Duan H, Liu W, Wang X, Liu W and Zhang X. Effect of secondary amino on the adsorption of N-Dodecylethylenediamine on quartz surface: A molecular dynamics study. *Powder Technology*.2019;351:46-53.
- [45] Liu A, Fan J-c and Fan M-q. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*.2015;134:1-10.
- [46] Huang Z, Zhong H, Wang S, Xia L, Zhao G and Liu G. Gemini trisiloxane surfactant: Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals. *Minerals Engineering*.2014;56:145-54.
- [47] Nakhaei F and Irannajad M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.2017;39:1-36.
- [48] Smith RW and L Scott J. Mechanisms of Dodecylamine Flotation of Quartz. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.1990;7 (2):81-94.
- [49] Horta D, de Mello Monte MB and de Salles Leal Filho eL. The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*.2016;146:97-104.
- [50] Pearson C. *Conservation of Marine Archaeological Objects*. 1 st ed. Elsevier.1998:360
- [51] Gence N and Ozbay N. pH dependence of electrokinetic behavior of dolomite and magnesite in aqueous electrolyte solutions. *Applied Surface Science*.2006;252 (23):8057-61.
- [52] Pokrovsky OS, Schott J and Thomas F. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.1999;63 (19):3133-43.
- [53] Chen GL and Tao D. Reverse Flotation of Magnesite by Dodecyl Phosphate from Dolomite in the Presence of Sodium Silicate. *Separation Science and Technology*.2005;39 (2):377-90.
- [54] Santos LH, dos Santos GO, Magalhães LF, Silva GR, Peres AEC. Application of andiroba oil as a novel collector in apatite flotation. *Minerals Engineering*.2022;185:107678.

- [55] Qin W, Hu J, Zhu H, Jiao F, Jia W, Han J and Chen C. Effect of depressants on flotation separation of magnesite from dolomite and calcite. *International Journal of Mining Science and Technology*.2023;33 (1):83-91.
- [56] Chen G and Tao D. Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite. *International Journal of Mineral Processing*.2004;74 (1):343-57.
- [57] Somasundaran P and Agar GE. The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*.1967;24 (4):433-40.
- [58] Oliveira Pd, Mansur H, Mansur A, Silva Gd and Clark Peres AE. Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector. *Journal of Materials Research and Technology*.2019;8 (5):4612-19.
- [59] Pierre A, Lamarche JM, Mercier R, Foissy A and Persello J. CALCIUM AS POTENTIAL DETERMINING ION IN AQUEOUS CALCITE SUSPENSIONS. *Journal of Dispersion Science and Technology*.1990;11 (6):611-35.
- [60] Dong L, Jiao F, Qin W and Wei Q. Utilization of iron ions to improve the depressive efficiency of tartaric acid on the flotation separation of scheelite from calcite. *Minerals Engineering*.2021;168:106925.
- [61] Reig FB, Adelantado JVG and Moya Moreno MCM. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta*.2002;58 (4):811-21.
- [62] Cases JM and De Donato P. FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena. *International Journal of Mineral Processing*.1991;33 (1):49-65.
- [63] Povarennykh AS. The use of infrared spectra for the determination of minerals. *American Mineralogist*.1978;63 (9-10):956-59.
- [64] Busca G, Cotena N and Rossi PF. Infrared spectroscopic study of micronised geothite. *Materials Chemistry*.1978;3 (4):271-83.
- [65] Gunasekaran S and Anbalagan GJBoMS. Thermal decomposition of natural dolomite. 2007;30:339-44.
- [66] Karimi Shahraki B, Mehrabi B and Dabiri R. Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran). *Journal of Mining and Metallurgy, Section B : Metallurgy*.2009;45
- [67] Sis H and Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*.2003;16 (7):577-85.

- [68] Filho LSL, Seidl PR, Correia JCG and Cerqueira LCK. Molecular modelling of reagents for flotation processes. *Minerals Engineering*.2000;13 (14):1495-503.
- [69] Hao H, Fan G, Yu J, Cao Y, Liu J and Das S. Adsorption changes of starch on minerals in carbonate-containing iron ore flotation by introducing amino radicals. *Journal of Molecular Liquids*.2021;343:117511.
- [70] Albuquerque R, Peres AEC, Aquino J, Praes P and Pereira C. Pilot Scale Direct Flotation of a Phosphate Ore with Silicate-Carbonate Gangue. *Procedia Engineering*.2012;46:105–10.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho realizou a síntese e caracterização de um coletor N,N-bis(2-hidroxietil)oleamida e avaliou a sua aplicação na flotação de hematita, quartzo, dolomita e calcita.

- A síntese produziu um tensoativo de elevada pureza, com CMC de aproximadamente 70 mg/L.
- O coletor apresentou um elevado desempenho em testes de microflotação com amostras minerais puras e mistas. Em condições ácidas a neutras, todos os minerais apresentaram uma recuperação significativa, sem janela de seletividade. Os melhores resultados foram obtidos em pH 10, utilizando soluções de 50 mg/L. Nos ensaios com minerais simples nesta condição, o reagente foi capaz de adsorver especificamente sobre a calcita e a dolomita, promovendo 71,8% e 74,7% de recuperação, respetivamente, enquanto o quartzo e a hematita não apresentaram flotabilidade significativa.
- A adsorção foi evidenciada nos dados de potencial zeta e FTIR, confirmando a presença de grupos (C-H) da cadeia hidrocarbônica do coletor nas superfícies da calcita e dolomita.
- Os ensaios com coletor e minerais mistos confirmaram a preferência pelos carbonatos, levando a um concentrado com teores de 41,86% e 42,71% para hematita e quartzo, respetivamente, e recuperações próximas a 85%.
- O uso de amido de milho aumentou significativamente a recuperação de carbonatos, mas uma forte diminuição no seu teor.

Embora o coletor N,N-bis(2-hidroxietil)oleamida não tenha sido capaz de flotar o quartzo, o reagente mostrou potencial para ser utilizado em combinação com éteraminas para processar tipos de minério de ferro de transição, entre o itabirito silicioso e itabirito dolomítico.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento da pesquisa na área de novos reagentes aplicados no processamento mineral tem crescido rapidamente nos últimos anos devido à exaustão dos depósitos de minérios de alto teor e com a necessidade de beneficiar mineralogias complexas. O presente trabalho deu início ao estudo de uma molécula sintetizada e avaliou seu potencial como reagente coletor de minerais presentes no itabirito dolomítico.

Os resultados obtidos com os minerais puros demonstraram grande potencial coletor para os carbonatos em meio alcalino e desempenho mínimo para os demais. Nesse sentido, cabe um estudo detalhado dos seguintes pontos:

- Estudo detalhado da adsorção do coletor sobre a superfície dos minerais, principalmente dos carbonatos, utilizando técnicas como a microscopia de força atômica (AFM) e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).
- Avaliação do desempenho do coletor BHOA em ensaios de microflotação com mistura de minerais juntamente com éteraminas comerciais. Posteriormente, avaliar o desempenho dos coletores juntamente com o uso de amido de milho.
- Realização de ensaios de flotação de bancada avaliando desempenho do coletor BHOA, juntamente com éteramina e amido, na flotação de amostras de itabirito dolomítico.

REFERÊNCIAS

- [1] Ash, S. and N.M.I. Center, Mineral Commodity Summaries 2019. 2019, US Geological Survey Reston, VA.
- [2] Roeser, H.M.P. and P.A. Roeser, O Quadrilátero Ferrífero-MG, Brasil: aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. Geonomos, 2010. 18: p. 5.
- [3] Houot, R., Beneficiation of iron ore by flotation — Review of industrial and potential applications. International Journal of Mineral Processing, 1983. 10(3): p. 183-204.
- [4] Zhang, X., et al., Flotation of Iron Ores: A Review. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019. 42(3): p. 184-212.
- [5] Macedo Rocha, G., et al., Selective Flotation of Quartz from Hematite by Amide-Amine: Fundamental Studies. Mining, Metallurgy & Exploration, 2021. 38.
- [6] Costa, J.C.V., Caracterização do itabirito dolomítico da Mina de Conceição, visando aproveitamento como matéria-prima na siderurgia, in Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. 2013, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS p. 90.
- [7] RASO, E.F., F.S. LAMEIRAS, and R.O. ALBUQUERQUE, Beneficiamento de itabirito dolomítico por separação magnética. 2019: p. 8.
- [8] Correa, A.S., Efeito da dolomita na flotação catiônica reversa de minério de ferro com o coletor amida-amina. 2022, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP): Ouro Preto. p. 107.
- [9] Bicalho, L.S., Flotação de Minério de Ferro Dolomítico in Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. 2019, UFMG: Belo Horizonte. p. 118.
- [10] Cruz, D.G.d., Estudos de complexação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na flotação catiônica de minério de ferro, in Escola de Minas. 2020, UFOP: Ouro Preto p. 142.
- [11] Lu, L., Iron ore: mineralogy, processing and environmental sustainability. 2 ed. 2015: 2015.

- [12] Association, W. Worldsteel Association, Steel Statistical Yearbooks 1980 to 2020. [cited 2023 <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook.html>].
- [13] Lu, L., Iron ore: mineralogy, processing and environmental sustainability. Elsevier, 2021: p. 840.
- [14] Ash, S., Mineral Commodity Summaries 2022, U.S.D.o.t. Interior, Editor. 2022: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>.
- [15] Ash, S., Mineral Commodity Summaries 2019. US Geological Survey Reston, VA.
- [16] Australian Department of Industry, Science, Energy and Resources. 2021 [cited 2023 <https://www.industry.gov.au/topic/data-and-publications-0>].
- [17] Rosière, C., et al., The itabirite from the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade ores: an overview. Reviews in Economic Geology, 2008.
- [18] NOCE, C.M., Geocronologia dos eventos magmáticos, sedimentares e metamórficos na região do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais, in Instituto de Geociências. 1995, USP: São Paulo. p. 128.
- [19] Raso, E.F., Rota de processo para concentração de minério de ferro dolomítico, da mina de conceição- MG, in Programa de Pós – Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. 2018, UFMG: Belo Horizonte. p. 187.
- [20] Bezerra, D.P., Quadrilátero Ferrífero – MG: Fatores Condicionantes Do Relevo, in Programa de Pós-Graduação em Geografia 2014, UFMG: Belo Horizonte. p. 148.
- [21] Mapa Quadrilátero Ferrífero-Minas Gerais. 2005: Instituto Brasileiro de Geografia Estatística (IBGE), Atlas nacional do Brasil digital, 2. ed. Rio de Janeiro
- [22] Rosière, C., A. and F. Chemale Jr, Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do quadrilátero ferrífero – Uma visão geral e discussão. Geonomos, 2000. 8 p. 27-43.
- [23] Jr, C.A.R.F.C., Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. Geonomos, 2001. 8: p. 27-43.

- [24] Rosière, C.A., et al., Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology*, 2001. 23(9): p. 1429-1440.
- [25] Spier, C.A., Geoquímica e gênese das formações ferríferas bandadas e do minério de ferro da Mina de Águas Claras, Quadrilátero Ferrífero, MG, in Instituto de Geociências. 2005, Universidade de São Paulo São Paulo p. 323.
- [26] Azevedo, Ú.R.d., Patrimônio geológico e geoconservação no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais: potencial para a criação de um geoparque da UNESCO, in Instituto de Geociências 2007, Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte. p. 233.
- [27] Sousa, D.V.M.d., Estudo geoquímico-mineral das formações ferríferas bandadas do sinclinal Gandarela, Quadrilátero Ferrífero (MG). in Departamento de Geologia. 2016, Universidade Federal de Ouro Preto: Ouro Preto p. 109.
- [28] Spier, C., S. Oliveira, and C. Rosière, Geology and geochemistry of the Águas Claras and Pico Iron Mines, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Mineralium Deposita*, 2003. 38: p. 751-774.
- [29] Klein, C., Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, 2000. 95: p. 405-427.
- [30] Spier, C., et al., Mineralogy and trace-element geochemistry of the high-grade iron ores of the Águas Claras Mine and comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Mineralium Deposita*, 2008. 43: p. 229-254.
- [31] Napier-Munn, T.J. and B.A. Wills, Wills' Mineral Processing Technology (Seventh Edition), in Wills' Mineral Processing Technology (Seventh Edition), B.A. Wills and T. Napier-Munn, Editors. 2005, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. ix.
- [32] Araujo, A., P. Viana, and A.E.C. Peres, Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, 2005(18): p. 219-224.
- [33] Rao, S.R., Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: Fundamentals. 2003: Springer US.
- [34] Filippov, L.O., V.V. Severov, and I.V. Filippova, An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 2014. 127: p. 62-69.

- [35] Oliveira, G.L., Estudo de novos coletores comerciais para flotação de itabiritos compactos. . 2022, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG): Belo Horizonte. p. 98.
- [36] Filippov, L.O., I.V. Filippova, and V.V. Severov, The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering*, 2010. 23(2): p. 91-98.
- [37] Ma, M., Froth Flotation of Iron Ores. *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing*, 2012. 1: p. 56-61.
- [38] Ma, X., M. Marques, and C. Gontijo, Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. *International Journal of Mineral Processing*, 2011. 100(3): p. 179-183.
- [39] Bulatovic, S., *Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Flotation of Sulfide Ores*, 2007. 3.
- [40] Guedes, T.S., Estudo sobre coletores na flotação catiônica reversa de minérios de ferro itabiríticos, in *Especialização em Engenharia de Recursos Minerais 2012*, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte. p. 80.
- [41] NEDER, E.E., As aminas graxas e seus derivados: uma revisão da sua síntese, propriedades e utilização na flotação de minérios, in *Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP. 2005*, Universidade de São Paulo: São Paulo.
- [42] NEDER, E.E. and L.S. LEAL FILHO, O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. *Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Natal, RN, v1, 2005: p. 10.
- [43] FUERSTENAU, M.C., *Principles of flotation*. South Africa Institute Mining and Metallurgy, 1982.
- [44] Toutou, A.R., Efeito da dispersão na deslamagem e flotação de polpas de minérios hematíticos itabiríticos, in *Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas. 2010*, Universidade Federal de Ouro Preto-UFOP: Ouro Preto-MH. p. 96.
- [45] Neder, E.E. and L.d.S. Leal Filho, O USO DE AMINAS GRAXAS E SEUS DERIVADOS NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS BRASILEIROS. *HOLOS*, 2006. 1: p. 53-75.

- [46] Papini, R.M., P.R.G. Brandão, and A.E.C. Peres, Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2001. 18(1): p. 5-9.
- [47] Hanna, H.S. and P. Somasundaran, Flotation of salt-type minerals. *Flotation-- A. M. Gaudin Memorial*, 1976.
- [48] Oliveira, M.S., *Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental*. 2007, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG): Belo horizonte p. 223.
- [49] Peres, A.E.C. and M.I. Correa, Depression of iron oxides with corn starches. *Minerals Engineering*, 1996. 9(12): p. 1227-1234.
- [50] Kar, B., et al., Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. *Minerals Engineering*, 2013. 49: p. 1-6.
- [51] Pinto, C.L.L., A.C. de Araujo, and A.E.C. Peres, The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxi-minerals. *Minerals Engineering*, 1992. 5(3): p. 469-478.
- [52] PERES, A.E.C. and A.A. ARAÚJO, A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: Chaves, A.P. (org.) *Teoria e prática do tratamento de minérios: a flotação no brasil*. Vol. v.4. 2009, São Paulo. 484.
- [53] Leja, J., *Surface chemistry of froth flotation*. 1982: p. 205-339.
- [54] Parker, R. and S.G. Ring, Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science*, 2001. 34(1): p. 1-17.
- [55] MAPA, P.S., A.J.C. RESENDE, and M.G. VIEIRA, Utilização do amido de mandioca na flotação da Samarco Mineração S.A. In: *VIII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro da ABM*, Salvador – BA – Brasil, 2007.
- [56] Zhang, M., et al., Properties and potential application of ozone-oxidized starch for enhanced reverse flotation of fine hematite. *Minerals Engineering*, 2023. 198: p. 108084.
- [57] Tohry, A., et al., Tannin: An eco-friendly depressant for the green flotation separation of hematite from quartz. *Minerals Engineering*, 2021. 168: p. 106917.
- [58] Bordes, R. and K. Holmberg, Amino acid-based surfactants – do they deserve more attention? *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015. 222: p. 79-91.
- [59] WHITE, A.H., P.; SMITH, E.L, *Princípios de Bioquímica*. 5 ed. ed. 1976.

- [60] Faustino, C.M.C., A.R.T. Calado, and L. Garcia-Rio, Mixed micelle formation between amino acid-based surfactants and phospholipids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011. 359(2): p. 493-498.
- [61] Pinazo, A., et al., Amino acid-based surfactants: New antimicrobial agents. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016. 228: p. 17-39.
- [62] Czajka, A., G. Hazell, and J. Eastoe, Surfactants at the Design Limit. *Langmuir*, 2015. 31(30): p. 8205-8217.
- [63] Tripathy, S.K., et al., Comparative separation analysis of direct and reverse flotation of dolomite fines. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018. 39(5): p. 339-350.
- [64] Chen, G. and D. Tao, Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite. *International Journal of Mineral Processing*, 2004. 74(1): p. 343-357.
- [65] Pokrovsky, O.S., J. Schott, and F. Thomas, Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999. 63(19): p. 3133-3143.
- [66] Luo, X., et al., Effect of carbonate minerals on quartz flotation behavior under conditions of reverse anionic flotation of iron ores. *International Journal of Mineral Processing*, 2016. 152: p. 1-6.
- [67] Silva, K., et al., New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. *Minerals Engineering*, 2021. 170: p. 107004.
- [68] Tohry, A., et al. Effect of Ether Mono Amine Collector on the Cationic Flotation of Micaceous Minerals—A Comparative Study. *Sustainability*, 2021. 13, DOI: 10.3390/su131911066.
- [69] de Barros, L.A.F., L.S. Leal Filho, and A.E.C. Peres, Plant practice innovations in a phosphate concentrator. *Minerals Engineering*, 2001. 14(1): p. 117-121.
- [70] Santos, L.H., *Minérios Fosfáticos Ígneos com Ganga Carbonática: Estudos Fundamentais*. 2022, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG): Belo Horizonte. p. 134.
- [71] Yang, B., et al., Selective flotation separation of apatite from dolomite utilizing a novel eco-friendly and efficient depressant for sustainable manufacturing of phosphate fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, 2021. 286: p. 124949.

- [72] Chen, G.L. and D. Tao, Reverse Flotation of Magnesite by Dodecyl Phosphate from Dolomite in the Presence of Sodium Silicate. *Separation Science and Technology*, 2005. 39(2): p. 377-390.
- [73] Yin, W., et al., Effect of Ca selective chelator BAPTA as depressant on flotation separation of magnesite from dolomite. *Minerals Engineering*, 2019. 144: p. 106050.
- [74] Lelis, D.F., D.G. da Cruz, and R.M. Fernandes Lima, Effects of Calcium and Chloride Ions in Iron Ore Reverse Cationic Flotation: Fundamental Studies. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019. 40(6): p. 402-409.
- [75] de Souza Correa, A. and R. Malena Fernandes Lima, Effect of dolomite on cationic reverse flotation of iron ore with amide-amine. *Minerals Engineering*, 2023. 201: p. 108226.