

CARACTERIZAÇÃO DE HEMATITA E AMIDO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

CHARACTERIZATION OF HEMATITE AND STARCH BY RAMAN SPECTROSCOPY

Rebecca Rodrigues Matos

Aluna de Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas 10º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2017
rmatos@cetem.gov.br

Marisa Bezerra de Mello Monte

Orientadora, Eng. Química, D.Sc.
mmonte@cetem.gov.br

RESUMO

O amido é um polímero natural com propriedades físico-químicas únicas, com diversas aplicações, em particular, na depressão de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) durante o processo de flotação catiônica de minérios de ferro. A espectroscopia vibracional Raman fornece informações de composição e orientação das moléculas e está baseada na análise da dispersão inelástica da luz incidida na amostra. A mudança de frequência entre o raio incidente e a luz dispersa é associada a modos de vibração específicos de uma ligação química. Esta técnica pode ser útil na identificação dos minerais de ferro bem como dos compostos adsorvidos quimicamente nos mesmos, durante a etapa de condicionamento dos reagentes de flotação. Neste trabalho, as superfícies de hematita, amido em pó e gelatinizado foram investigadas por espectroscopia vibracional Raman. Foi observado que amostra de hematita adquirida é $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os espectros dos polissacarídeos estudados indicaram que o amido em pó apresentou cristalinidade maior que o amido gelatinizado. Não foi observada excitação de fluorescência com a utilização do laser de He-Ne, a 623 nm. Dessa forma, os resultados deste trabalho indicam a potencialidade da técnica para estudar adsorção dessa molécula orgânica em sistemas minerais. Esse estudo servirá de base para aprofundar o entendimento sobre a interação entre amido e hematita por espectroscopia Raman que será a continuidade deste trabalho.

Palavras chave: Espectroscopia Raman, hematita, amido de milho.

ABSTRACT

Starch is a natural polymer which has unique physicochemical properties with diverse applications, in particular, in the hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) depression during the cationic flotation process of iron ore. Raman vibrational spectroscopy provides information on composition and orientation of the molecules and is based on the inelastic dispersion of incident light analysis on the sample. The frequency change between the incident ray and the scattered light is associated with specific vibration modes of a chemical bond. This technique is useful in identifying the iron minerals as well as the chemically adsorbed compounds therein during the conditioning step of the flotation reagents. In this work, the surfaces of hematite, powdered starch and in gel form were investigated by Raman vibrational spectroscopy. It was observed that the acquired hematite sample is $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The polysaccharides spectra indicated that the powdered starch presented higher crystallinity than the gelatinized starch. Also, no fluorescence excitation was observed with the use of the He-Ne laser at 623 nm. Thus, the results of this work indicate the potential of the technique to study adsorption of this organic molecule in mineral systems. This study will serve as a basis to deepen the understanding of the interaction between starch and hematite by Raman spectroscopy that will be the continuity of this work.

Keywords: Raman spectroscopy, hematite, corn starch.

1. INTRODUÇÃO

O amido é um biopolímero de estrutura complexa, formada por ligações glicosídicas e composta por uma mistura de amilose e amilopectina. Esse polissacarídeo apresenta propriedades funcionais que o tornam importante para indústria de papel, têxtil, alimentícia e metalúrgica (ALMEIDA *et al.*, 2010). Neste último caso, o amido de milho gelatinizado é usado como depressor de hematita na flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos. Partículas coloidais de amido gel possuem caráter de carga global negativa, enquanto que, juntamente com forças eletrostáticas e de van der Waals descrevem a interação atrativa com a superfície da hematita (PEÇANHA *et al.*, 2016).

A literatura é extensa e consolidada no que diz respeito à flotação catiônica de itabiritos utilizando amido gelatinizado como depressor. Entretanto, o estudo de adsorção entre hematita e amido por espectroscopia Raman não é relatada na literatura. A partir dessa técnica pode-se obter informações diretas acerca da estrutura de um dado material bem como de uma nova interação química formada, visto que, a espectroscopia Raman é governada pelas massas dos átomos e as constantes de força entre eles: os modos vibracionais.

A aplicação da microscopia vibracional Raman tem sido observada para inúmeros estudos sobre amido, principalmente por ser uma técnica não destrutiva, de rápida execução e normalmente não precisam de protocolos especiais para preparo de amostra. Almeida *et al.* (2010) utilizaram essa técnica para determinar o teor de amilose e amilopectina em amostras nativas de amido de milho e de mandioca. Outros pesquisadores estudaram a gelatinização, cristalização após a gelatinização (retrogradação) e outros processos de modificação de amido por espectroscopia Raman (DUPUY & LAUREYNS, 2002; FECHNER *et al.*, 2005). Em relação à caracterização de óxidos de ferro, a espectroscopia Raman tem sido usada há muitas décadas. Esta técnica analítica fornece as assinaturas das fases de um óxido (magnetita, hematita, goethita, entre outras) bem como determina o grau de cristalinidade dos mesmos (JUBB & ALLEN, 2010).

2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva caracterizar amostras naturais de hematita e de amido, em pó e gelatinizado, pela técnica de espectroscopia Raman.

3. METODOLOGIA

As amostras minerais de hematita de alta pureza utilizadas neste trabalho são oriundas de Minas Gerais. Três unidades deste mineral, de cerca de 1x1x2 cm de tamanho, foram selecionadas e encaminhadas para serem fixadas em resina epóxi (1g de resina EpoFixHardener para 0,12g de catalisador). As amostras foram lixadas e polidas no equipamento StruersTegramin 20. Posteriormente, foram lavadas em ultrassom por três minutos e imersas em solução de KOH 1M por 24 horas para limpeza da superfície.

O amido de milho foi fornecido pela VETEC. Foram estudados espectros de amido em pó e gelatinizado. Para a gelatinização, a concentração de amido em água foi de 40%. Agitou-se a suspensão a 80°C em placa de aquecimento.

Os espectros Raman foram investigados utilizando o espectrômetro Jobin Ivon (Horiba Group) LABRAM, com laser He-Ne a 632.8 nm, acoplado ao microscópio de luz polarizada OLYMPUS BX40. Foi utilizada objetiva de 100x U.L.W.D. (abertura numérica 0.80) em baixa potência de radiação (cerca de 15 mW). Para os amidos foram realizadas seis leituras de 40 segundos, e para a hematita, 10 leituras de 5 segundos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modos vibracionais da hematita estão representados na Equação 1.

$$\Gamma_{vib} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad [1]$$

Exceto pelos modos A_{1u} e A_{2g} , que são opticamente silenciosos, os modos simétricos (g) são ativos no Raman e os assimétricos (u) em espectros de infravermelhos.

Na Tabela 1 observam-se os comprimentos de onda obtidos no espectro Raman da hematita em estudo (ver Figura 1). O espectro da Figura 1 exhibe sete assinaturas para a hematita e estão de acordo com os obtidos por outros autores (JUBB & ALLEN, 2010). Uma delas refere-se ao modo assimétrico óptico longitudinal (LO) que se mostra ativo, próximo a 660 cm^{-1} . Esta banda refere-se a uma desordem na rede cristalina deste mineral. Estes resultados comprovam que a amostra adquirida é $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e nenhuma outra fase de óxido de ferro foi identificada. Os espectros Raman, para o amido em pó e o gelatinizado, podem ser observados na Figura 2 enquanto que as atribuições às bandas estão resumidas na Tabela 2. A região entre 1.200 e 800 cm^{-1} é característica do estiramento C-O e C-C e modos de deformação C-O-C, referindo-se a uma ligação glicosídica presente na estrutura do amido. Essa região também é conhecida como a impressão digital ou região anomérica. As vibrações na região de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às deformações C-C-O e C-C-C (ALMEIDA, *et al.* 2010). É importante ressaltar que não foram observadas mudanças significativas nos espectros Raman obtidos para o amido em pó e o gelatinizado.

Tabela 1: Comprimentos de onda referentes à hematita obtidos neste trabalho por espectroscopia Raman.

Comprimento de onda Raman (cm^{-1})
226 (A_{1g}), 247 (E_g), 297 (E_g), 411(E_g), 495 (A_{1g}), 644 (E_g), 658 (LO E_u).

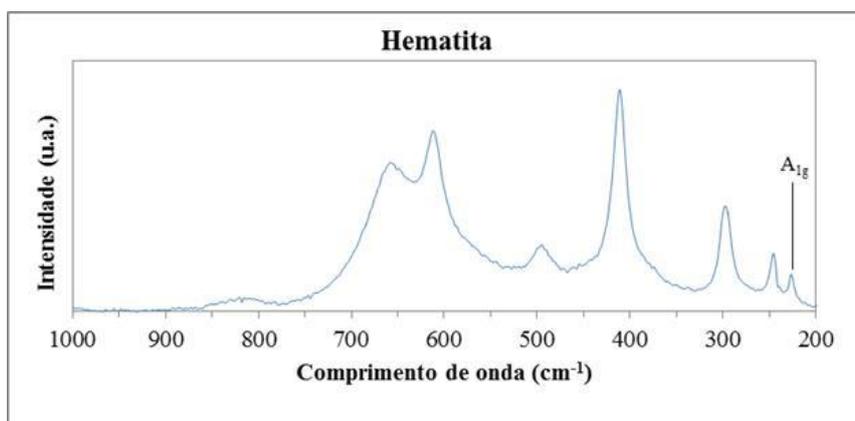


Figura 1: Espectro Raman obtido para hematita natural de alta pureza.

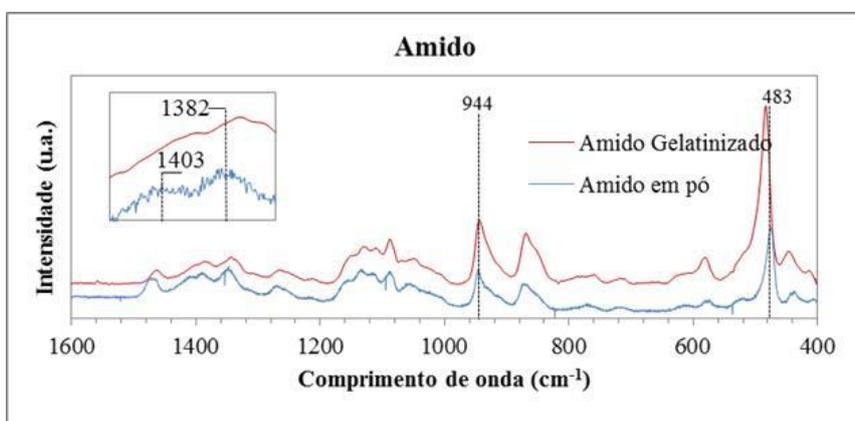


Figura 2: Espectro Raman do amido de milho obtido após gelatinização.

Tabela 2: Posição das bandas de Raman encontradas neste trabalho para o amido e seus respectivos modos vibracionais atribuídos (HOLDER, 2012).

Raman shift (cm ⁻¹)	Atribuição	Intensidade relativa
412 / 448	Deformação C-C-O, C-C-C	Fraco
483	Deformação C-C-C, torsão C-O	Muito forte
580	Deformação C-C-O, torsão C-O	Fraco
615 / 785	Deformação C-C-O	Fraco
869	C-C-H, deformação C-O-C	Forte
944	C-O-C, deformação C-O-H, estiramento C-O	Forte
1049 / 1086 / 1100 / 1131	C-O, estiramento C-C, deformação C-O-H	Forte
1213	C-C, estiramento C-O	Fraco
1265	C-C-H, C-C-H, deformação C-O-H	Médio
1341	Estiramento C-O, deformação C-O-H	Forte
1382	Deformação C-O-H	Forte
1403	Deformação C-H	Forte
1461	CH, CH ₂ , deformação C-O-H	Forte

A largura à meia altura (FWHM) de determinadas bandas no espectro Raman pode ser relacionada com a cristalinidade relativa de uma amostra (WANG *et al.*, 2017). Mutungi *et al.* (2012) observaram que, para amostras de amido, a banda simétrica e intensa próxima ao comprimento de onda em 480 cm⁻¹ parece ser mais indicada para este fim. Neste trabalho, a largura à meia altura encontrada no espectro obtido para amido em pó e na forma gel foi igual a 22,5 e 40,0, respectivamente. Isso indica que a cristalinidade da forma em pó é maior.

5. CONCLUSÕES

Pode ser comprovado por espectroscopia Raman que a amostra adquirida de hematita se caracteriza pela estrutura α -Fe₂O₃ e nenhum outro óxido de ferro foi identificado.

A largura meia altura encontrada neste trabalho para o amido em pó e amido gel na banda em 480 cm⁻¹ foi de, respectivamente, 22,5 e 40,0. Esses dados evidenciam que o amido em pó apresentou cristalinidade maior que o amido gelatinizado.

Não foi observada excitação de fluorescência com a utilização do laser de He-Ne, a 623 nm. Dessa forma, os resultados deste trabalho indicam a potencialidade da técnica para estudar adsorção dessa molécula orgânica em sistemas minerais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Marisa B. M. Monte e supervisoras Elayne Rohem Peçanha e Marta Albuquerque pela oportunidade de fazer uma Iniciação Científica no CETEM e por toda a ajuda. Meu agradecimento é extensivo ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica a mim concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. R.; ALVES, R. S.; NASCIMBEM, L. B.; STEPHANI, R.; POPPI, RJ, DE OLIVEIRA, LF. Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis. **Analytical Bioanalytical Chemistry**. v. 397, pp. 2693–2701, 2010.
- DUPUY, N.; LAUREYNS J. Recognition of starches by Raman spectroscopy. **Carbohydrate polymers**. v.49, p83-90, 2002.

- FECHNER, P.M.; WARTEWIG, S.; KLEINEBUDDE, P.; NEUBERT, R. Studies of the retrogradation process for various starches gels using Raman spectroscopy. **Carbohydrate Research**. v.340, p2563-2568, 2005.
- HOLDER, B. H. **Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy**. 2012. 64p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Pós Graduação, Universidade de Nebraska, Nebraska
- JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite. Thin Films Produced by Vapor Deposition. **Applied Materials & Interfaces**. v. 2, pp. 2804–2812, 2010.
- MUTUNGI, C.; PASSAUER, L.; ONYANGO, C.; JAROS, D.; ROHM, H. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**. v.87, p598-606, 2012.
- PEÇANHA, E. R.; SCHNEIDER, C. L.; MONTE, M. B. M. Interação entre amido e hematita e sua influência na flotação de minério de ferro. In: XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. 2016, Mendoza. **Libro de las Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales**. Mendoza: Universidad Nacional de Cuyo, 2016.
- WANG, S.; LI, P.; YU, J.; GUI, P.; WANG, S. Multi-scale structures and functional properties of starches from Indica hybrid, Japonica and waxy rice. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.102, p136-143, 2017.