

## **ESTUDO DO MECANISMO DE INTERAÇÃO AMIDO-HEMATITA POR ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO**

**MOREIRA, G. F. <sup>1</sup>, PEÇANHA, E. R. <sup>2</sup>, MONTE, M. B. M. <sup>2</sup>, LEAL FILHO, L. S. <sup>1</sup>, STAVALE, F. <sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico Vale - ITV, Avenida Juscelino Kubitschek 31, Ouro Preto. [gabriela.moreira@itv.org](mailto:gabriela.moreira@itv.org)

<sup>2</sup> Laboratório de Química de Superfície, Coordenação de Processos Mineraiis – CETEM, Avenida Pedro Calmon 900, Rio de Janeiro. [mmonte@cetem.gov.br](mailto:mmonte@cetem.gov.br)

<sup>3</sup> Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/MCTI, Rua Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro. [stavale@cbpf.br](mailto:stavale@cbpf.br)

### **RESUMO**

Diversos trabalhos na literatura sugerem que moléculas de polissacáridos adsorvem preferencialmente por meio de interações tipo ácido-base em minerais de ferro. No entanto, no que se refere sobre a natureza dessa interação, como fraca ou forte, assim como evidências experimentais desse mecanismo, estão ainda em discussão na literatura. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo geral a elucidação dos mecanismos de interação presente na flotação reversa do quartzo entre os minerais e os reagentes ao utilizar técnicas de espectroscopia de infravermelho, como o DRIFTS e o ATR. Os resultados obtidos sugerem que a interação entre os mesmos é forte e que há a formação de um complexo químico na superfície do mineral. Além disso, os dados de adsorção indicam que a mesma ocorre entre os oxi-hidróxidos de ferro formados na superfície da hematita em pH alcalino e os grupos hidroxila e carboxílicos do amido expostos e inseridos após gelatinização do mesmo com NaOH.

**PALAVRAS-CHAVE:** hematita; amido; ATR-FTIR; DRIFTS.

### **ABSTRACT**

Polysaccharides are some of the most widely employed flotation reagents in the mineral processing industry. Among several, starch is of particular importance for reverse flotation of iron ores. It is known to behave as an efficient depressant for hematite and, therefore, its interaction is of great relevance. In this paper, we investigate the surface chemistry of starch adsorbed onto hematite by Fourier transform infrared spectroscopy. Our results indicate that starch undergoes an important oxidation process under industrial gelatinization conditions, which favors the binding of starch molecules. Meanwhile, the oxide surface is subjected to full hydroxylation, leading to strong polysaccharide-metal hydroxide interaction. Previously proposed starch interaction mechanisms are discussed, and the importance of acid-base interactions is underscored.

**KEYWORDS:** hematite; starch; ATR-FTIR; DRIFTS.

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo dos mecanismos de adsorção de moléculas orgânicas em superfícies de óxidos e hidróxidos metálicos são de importância significativa em uma variedade de processos industriais de separação, principalmente os relacionados à separação de minerais no conhecido processo de flotação.

As espécies adsorvidas podem interagir na superfície do óxido metálico de diferentes maneiras, incluindo interações eletrostáticas, hidrofóbicas, adsorção química ou até mesmo formar um complexo químico na superfície. Dessa forma, uma melhor compreensão dos fenômenos de superfície que ocorrem no processo de flotação e dos mecanismos envolvidos é importante para aprimoramento do processo e delimitação das melhores condições de operação das usinas (Laskowski *et al.*, 2007; Filippov *et al.*, 2013).

O presente trabalho pretende estudar a interação da hematita com um dos depressores orgânicos mais utilizados no processo de concentração de minério de ferro: o amido de milho. A adsorção de amido em óxidos de ferro é de grande interesse, uma vez que representa um agente de separação barato, biodegradável, não tóxico, além de atuar como um depressor muito eficaz para diferentes minerais, como os sulfetos e minérios fosfáticos.

A interação do amido com óxidos de ferro torna a superfície dos mesmos mais hidrofílica, além de evitar a adsorção de outras moléculas presentes no processo da flotação reversa do quartzo, como os diferentes tipos de amina por exemplo. Os primeiros estudos consideravam que a interação entre o amido e a hematita era de natureza não específica e que a mesma ocorria por meio de ligações tipo ponte de hidrogênio (Balajee e Iwasaki, 1969). No entanto, diversos estudos sugerem que as moléculas de polissacarídeos adsorvem preferencialmente por meio de interações tipo ácido-base como detalhado recentemente por Laskowski *et al.* (2007). Estudos baseados particularmente em espectroscopia de infravermelho, indicam o importante papel da superfície hidroxilada dos óxidos metálicos no mecanismo de interação, em particular o de Weissenborn *et al.* (1995). No qual os autores sugerem que deslocamentos nas bandas de vibração infravermelho relacionadas ao grupo do anel glicopirranose e da deformação de C-H ocorre devido à ligação de dois átomos de carbono a uma superfície de hematita. Este modelo concorda com o proposto anteriormente por Liu, Zhang e Laskowski (2000), que sugerem a formação de um complexo de anel polissacarídeo-metal entre a molécula orgânica e a superfície de óxido. Porém, a questão essencial sobre se o tipo de interação que se manifesta como sendo uma fraca ou forte interação química, bem como evidências experimentais da natureza da ligação estão ainda em discussão na literatura.

Neste contexto, em busca de aperfeiçoar o nosso entendimento sobre a natureza dessa interação o presente trabalho investiga a superfície de uma hematita natural ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) após condicionamento em solução alcalina e após adsorção de amido gelatinizado com NaOH (em pH 10) por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS).

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAIS**

Para o estudo utilizou-se uma hematita natural de alta pureza (~ 97% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) proveniente do Estado de Minas Gerais e o amido de milho de alta pureza fornecido pela VETEC Ltda. Foram analisados três conjuntos de amostras de hematita: (1) hematita pura, (2) hematita agitada em solução com pH 10 e, (3) hematita agitada em solução com amido gelatinizado com NaOH também em pH 10. As amostras foram preparadas agitando as partículas de hematita por 60 min em temperatura ambiente, respectivamente, em solução de NaOH com pH 10 e em solução de amido preparada na concentração de 550  $\mu\text{g/L}$  e pH 10. O amido gelatinizado foi preparado por meio de adição de NaOH na proporção amido/NaOH 5:1 e por aquecimento sem adição de NaOH. As suspensões foram filtradas e secas em um dessecador com vácuo em torno de 12 horas para as medidas de FTIR.

### **2.2 Potencial Zeta**

As medidas de potencial zeta foram realizadas individualmente no equipamento Malvern–Zetasizer (modelo nanosizer ZS). Foi utilizada uma concentração mineral de 1 g/L e solução de NaCl  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  como eletrólito indiferente. O pH foi ajustado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH. A avaliação dos perfis de potencial zeta para as superfícies de hematita foi realizada antes e após a interação com amido gelatinizado.

### **2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para os estudos espectrais utilizando o infravermelho, empregou-se medidas de Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) e de Reflectância Total Atenuada (ATR) usando um Espectrofotômetro IRPrestige-21 Shimadzu com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . O acessório DRIFTS foi aplicado para as amostras em pó e as medições foram realizadas utilizando 10% de massa da amostra diluída numa matriz de KBr. O acessório de ATR foi utilizado para os filmes dos amidos gel formados após secagem em dessecador com vácuo.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1 apresenta as curvas de potencial zeta para amido gelatinizado com NaOH, hematita pura e hematita após adsorção de amido em diferentes concentrações. O perfil de curva do amido gelatinizado indica que o mesmo é carregado negativamente para toda a faixa de pH, aproximando-se de um potencial igual a zero entre pH 3 e 1. De acordo com um estudo anterior de Tang e Liu (2012), a carga superficial negativa origina-se da dissociação de prótons dos grupos funcionais, como os álcoois (COH) e principalmente dos ácidos carboxílicos (COOH). Inicialmente, considera-se que os grupos alcoólicos estão presentes na molécula de amido em oposição aos grupos carboxílicos, que são introduzidos durante a gelatinização com NaOH.

As características da curva do potencial zeta para a hematita são típicas de uma hematita natural, com ponto isoelétrico (IEP) de 4,5. Sendo que após a adsorção de amido, observou-se uma alteração substancial de seu IEP, de 3,1 para 12 mg / L e

3,5 para 25 mg / L de amido em solução. Esse comportamento sugere uma interação específica entre as moléculas de amido e a superfície do óxido, uma vez que o IEP é drasticamente deslocado para valores de pH mais baixos (Fuerstenau, 2005).

Ademais, em pH 10 tanto o amido como a hematita estão carregados negativamente, o que sugere que a interação entre os mesmos não se baseia em interação puramente eletrostática.

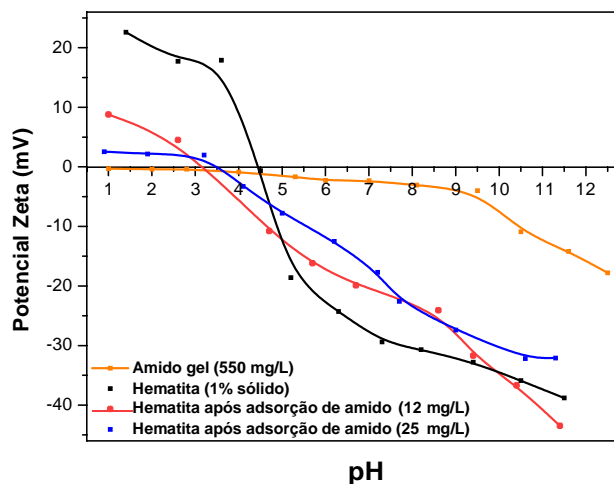


Figura 1 – Potencial Zeta em função do pH da hematita, do amido gelatinizado com NaOH e do mesmo adsorvido na hematita em diferentes concentrações.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR do amido antes e depois da gelatinização com NaOH e por aquecimento (~75 °C). Os espectros mostram diferenças significativas entre amido original e após a gelatinização.

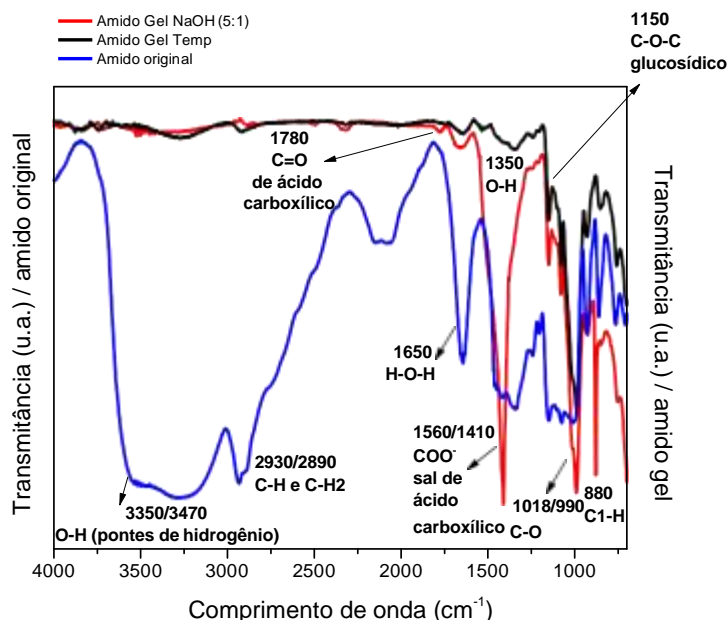


Figura 2 – Espectro de DRIFTS do amido em pó (original) e espectro de ATR dos filmes de amido gelatinizado por adição de NaOH e por aquecimento (após secagem a vácuo).

Inicialmente, uma das principais diferenças observadas está associada à grande diminuição das bandas de O-H correspondentes às ligações de hidrogênio

intramolecular ( $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ ) entre as cadeias de amido e à correspondente à banda de deformação no plano do O-H ( $1420-1200\text{ cm}^{-1}$ ) acoplado com C-H (deformação). Estas modificações podem ser atribuídas ao processo de amorfização do amido durante a sua gelatinização (Filippov *et al.*, 2013; Weissenborn *et al.*, 1995). No mais, foram também identificadas mudanças na região do estiramento do grupo C-OH acopladas ao C-C ( $1080-900\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas  $1015\text{ cm}^{-1}$  e  $990\text{ cm}^{-1}$  tornaram-se mais nítidas e intensificadas após a gelatinização, este aumento pode também estar relacionado com uma estrutura mais amorfa das cadeias de amido (Capron, 2007). Além de evidenciar os grupos alcoólicos (C-OH) após transição para a fase gel, o processo de amorfização ocorre para as duas metodologias de gelatinização.

No entanto, para o amido gelatinizado a partir da adição de NaOH observou-se também o surgimento de novas bandas, situadas a  $1560\text{ cm}^{-1}$  (ombro) e  $1410\text{ cm}^{-1}$ , indicando a inserção de grupos carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ) durante o processo (Max e Chapados, 2004; Szymanski e Erickson, 1970). Logo, é possível inferir que para esta metodologia a mudança estrutural das cadeias de amido está vinculada também à uma modificação química de sua estrutura, que sofre uma pequena oxidação (Tang e Liu, 2012; Ragheb, Abdel-Thalouth e Tawfik, 1995).

Os espectros de DRIFTS da hematita e da mesma após agitação em solução alcalina (pH 10) estão apresentados na Figura 3, assim como o espectro da diferença após tratamento em pH = 10. O espectro da hematita é caracterizado pelas bandas a  $580\text{ cm}^{-1}$  e  $490\text{ cm}^{-1}$  relacionadas com os modos vibracionais Fe-O, conforme relatado extensivamente na literatura (Rendon e Serna 1981). Além disso, as duas bandas proeminentes em  $915$  e  $783\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas em vários estudos às vibrações de flexão de Fe-O-H para a fase de goethita (Rendon e Serna 1981; Salama, Aref e Gaupp, 2015). À medida que a hematita é agitada em pH = 10, as duas bandas relacionadas com goethita mostram-se mais intensas e com maior definição em  $908$  e  $793\text{ cm}^{-1}$ . E no mais, um novo ombro se forma a  $700\text{ cm}^{-1}$  que pode estar relacionada com a deformação fora do plano do grupo -OH.

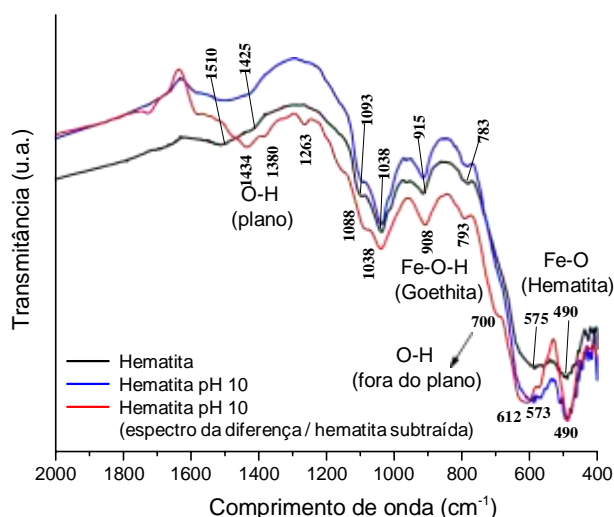
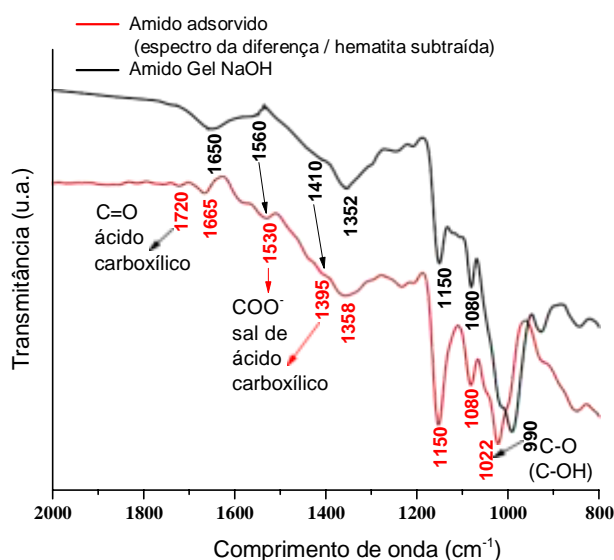


Figura 3 – Espectros de DRIFTS da hematita, hematita agitada em solução alcalina com pH 10 e o espectro da diferença da hematita em pH 10 (espectro da hematita pura foi subtraído).

Porém as bandas de Fe-O da fase hematita se mantêm com a mesma intensidade e somente com um pequeno alargamento. Os resultados assim sugerem que há a

formação de uma fase tipo goethita somente na superfície do óxido de ferro, uma vez que o alargamento é conhecido por se pronunciar pelo aumento da quantidade de óxido de ferro sub-estequiométrico (Kustova *et al.*, 1992). Adicionalmente, as bandas na faixa de 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas com a deformação da água H-O-H e do agrupamento hidroxila (OH) aumentam significativamente após agitação de hematita em solução alcalina. Esse comportamento foi confirmado recentemente por espectroscopia de foto-elétrons de Raios-X, onde observamos a formação de oxi-hidróxidos na superfície da hematita. (Moreira *et al.*, 2017)

A Figura 4 apresenta uma comparação entre os espectros do amido gelatinizado (NaOH) e do amido gel adsorvido na hematita em pH = 10 (no qual o espectro da hematita pura foi descontado para melhor visualização dos modos de vibração do amido adsorvido), no qual foi possível observar algumas modificações espectrais relacionadas com a adsorção das moléculas de polissacarídeo à superfície.



**Figura 4 - Espectro de ATR do filme de amido gelatinizado por adição de NaOH e espectro de DRIFTS da diferença do amido gel (NaOH) adsorvido na hematita em pH 10 (espectro da hematita pura foi subtraído).**

Os modos de vibração relacionados ao estiramento do grupo C-OH deslocam-se de 1015  $\text{cm}^{-1}$  e 990  $\text{cm}^{-1}$  para 1045  $\text{cm}^{-1}$  e 1022  $\text{cm}^{-1}$ . Também são visualizadas alterações nas bandas correspondentes ao grupo  $\text{COO}^-$  (de sal de ácido carboxílico), à medida que as mesmas alteram de 1560 para 1530  $\text{cm}^{-1}$  e de 1410 para 1395  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, as bandas localizadas a 1150 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  não se deslocam, atribuídas à ligação glicosídica. Portanto, as alterações mais pronunciáveis no amido adsorvido sobre a hematita estão ligadas aos modos de vibração correspondentes aos grupos C-OH e  $\text{COO}^-$  e assim indicam que a adsorção do amido pode ocorrer por meio destes.

Dessa forma, os resultados sugerem que a hematita em condições alcalinas sofre um processo de hidroxilação intensa em sua superfície, com formação de um óxido-hidróxido de ferro  $\text{FeO}(\text{OH})$  e/ou fases semelhantes (Jones *et al.*, 2000; Trainor *et al.*, 2004). Em trabalhos teóricos de Jones *et al.* (2000), Trainor *et al.* (2004), entre outros, os autores indicam que a superfície de hematita com alta hidroxilação resulta numa superfície altamente reativa (Ghose, Waychunas e Trainor, 2010; Yin, Ma e Ellis, 2007). Conseqüentemente, supõe-se que a formação de um oxi-hidróxido favoreça à

formação de um complexo químico com as moléculas de amido na superfície da hematita.

Adicionalmente, os espectros de FTIR indicam que a ligação glicosídica das moléculas de amido (C-O-C) persiste e grupos os álcoois (C-OH) e carboxílicos (COO<sup>-</sup>) modificam após adsorção sobre hematita. Dessa forma, é possível prever que provavelmente ocorre uma complexação química entre a molécula de amido levemente oxidada, visto que a mesma se mantém intacta uma vez que as ligações glicosídicas são preservadas, e a superfície hidroxilada da hematita.

#### **4. CONCLUSÕES**

O presente estudo demonstra que a gelatinização do amido com NaOH na proporção 5:1 (amido:soda) amorfiza, oxida e expõe grupos funcionais oxigenados como o CO e o COO<sup>-</sup>, que aparentemente são os mais reativos e assim favorecem a adsorção do amido sobre hematita. Os resultados de FTIR evidenciam que o amido adsorvido sofre modificações químicas e que o mesmo forma um complexo químico com os íons Fe na superfície hidroxilada da hematita. Assim a natureza dessas interações não está relacionada à interações eletrostáticas e sim a uma interação forte tipo ácido-base.

O mecanismo de adsorção possivelmente é uma competição entre complexação química e ligações tipo pontes de hidrogênio. Porém a interação amido-hematita é evidentemente forte, sendo assim, o modelo anteriormente proposto na literatura de formação de um anel polissacárido-metal é o mais provável de ocorrer. Mais importante no entanto, os resultados apontam para a importância de usar amido altamente oxidado como um meio para aumentar a complexação química com a hematita hidroxilada e dessa forma o amido gelatinizado utilizando NaOH é o mais adequado para a aplicação industrial.

#### **6. REFERÊNCIAS**

Balajee SR, Iwasaki I. *Trans. Soc. Min. Eng. AIME* 1969, 244, 401.

Capron I, Robert P, Colonna P, Brogly M, Planchot V, Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 2007, 68, 249–259.

Casu B, Reggiani M. *Infrared Spectra of Amylose and Its Oligomers. Journal of Polymer Science: Part C* 1964, 7, 171-185.

Filippov LO, Severov VV, Filippova IV. Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles. *Int. J. Miner. Process* 2013, 123, 120–128.

Fuerstenau DW, Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science* 2005, 114–115, 9–26.

Ghose SK, Waychunas GA, Trainor TP, Eng PJ. Hydrated goethite ( $\alpha$ -FeOOH) (1 0 0) interface structure: Ordered water and surface functional groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2010, 74, 1943–1953.

Jones F, Rohl AL, Farrow JB, Bronswijk W. Molecular modeling of water adsorption on hematite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 3209-3216.

Kustova GN, Burgina EB, Sadykov VA, Poryvaev SG. Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products. *Physics and Chemistry of Minerals* 1992, 18, 379-382.

Laskowski JS, Liu Q, O'Connor CT. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. *Int. J. Miner. Process* 2007, 84, 59–68.

Liu Q, Zhang Y, Laskowski JS. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *Int. J. Miner. Process* 2000, 60, 229–245.

Max JJ, Chapados C. Infrared Spectroscopy of Aqueous Carboxylic Acids: Comparison between Different Acids and Their Salts. *The Journal of Physical Chemistry A* 2004, 108, 3324-3337.

Moreira GF, Peçanha ER, Monte MBM, Leal Filho LS, Stavale F. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. *Minerals Engineering* 2017, 110, 96–103.

Ragheb AA, Abdel-Thalouth I, Tawfik S. Gelatinization of Starch in Aqueous Alkaline Solutions. *Starch/Stärke* 1995, 47, 338-345.

Rendon J, Serna CJ. IR Spectra of Powder Hematite: Effects of Particle Size and Shape. *Clay Minerals* 1981, 16, 375-381.

Salama W, Aref ME, Gaupp R. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 136, 1816–1826.

Szymanski HA, Erickson RE. *Infrared Absorption Bands*. Springer Science+Business Media New York, New York, 1970.

Tang M, Liu Q. The acidity of caustic digested starch and its role in starch adsorption on mineral surfaces. *Int. J. Miner. Process.* 2012, 112–113, 94–100

Trainor TP, Chaka AM, Eng PJ, Newville M, Waychunas GA, Catalano JG, Brown Jr. GE. Structure and reactivity of the hydrated hematite (0 0 0 1) surface. *Surface Science* 2004, 573, 204–224.

Weissenborn PK, Warren LJ, Dunn JG. Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1995, 99, 11-27.

Yin S, Ma X, Ellis DE. Initial stages of H<sub>2</sub>O adsorption and hydroxylation of Fe-terminated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0 0 0 1) surface. *Surface Science* 2007, 601, 2426–2437.