

COMPORTAMENTO ELETROQUIMICO DO OURO NA PRESENÇA DE
ALCOÓIS ALQUÍLICOS E AMILXANTATO DE POTÁSSIO.

Rosa Maria Díaz Peñafiel

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Dr^a. Marisa Bezerra de Mello Monte, D.Sc.

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Maurício Leonardo Torem, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2007

PEÑAFIEL, ROSA MARÍA DÍAZ

Comportamento eletroquímico do ouro na presença de alcoóis alquílicos e amilxantato de potássio [Rio de Janeiro] 2007

XIV 65 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Comportamento eletroquímico do ouro
2. Alcoóis butanol e hexanol
3. Amilxantato de potássio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais Luis e Lolita e aos meus irmãos Luis Cornélio, Gonzalo, Piedad, Miguel, Juan Carlos, Patrícia e Silvia Catalina.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de conhecer esta terra que me acolheu com os braços abertos para continuar com meu aprendizado e por ter colocado pessoas especiais em meu caminho.

Aos meus pais, Luis Felipe e Lolita Natividad, pelo amor, paciência e por estarem sempre do meu lado, me apoiando em todas as decisões e momentos da minha vida.

Aos meus irmãos Luis, Gonzalo, Olga, Miguel, Juan Carlos, Patricia e Silvia Catalina, por ser minha motivação de superação e desejo de cada dia ser melhor.

Aos meus tios Rosita Elena, Amable, Margarita e Fausto, pelas orações, preocupação diária e boas energias, que foram certamente bem orientadas, especialmente na conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, gostaria de agradecer pelas orientações e paciência que teve comigo no desenvolvimento e execução da tese.

À minha orientadora e amiga Dr. Marisa Bezerra de Mello Monte pelas orientações que foram cruciais no desenvolvimento e término da tese, assim como também gostaria de agradecer pela sua amizade, e especialmente pelo carinho da sua família, Fernanda, Bernardo, e a doce Vera, que fez da minha estadia no Brasil mais tranquila.

Ao Prof. José Farias de Oliveira, pelo suporte no laboratório de química de interface e sistemas coloidais/COPPE durante a execução dos experimentos de viscosidade, assim como também, pela sua amizade e a força diária que me faziam compreender o verdadeiro sentido de estudar, pensando no futuro.

Aos colegas do laboratório de eletroquímica/ COPPE, Carlos Roberto Falcão, e Iranildes Daniel Dosantos, pela ajuda prestada durante a realização do trabalho e a Mariana Brum pela amizade e contribuições.

Ao Centro de Tecnologia Mineral, na pessoa do seu diretor Dr. Adão Benvindo da Luz e toda a equipe técnica os quais colaboraram para a execução deste trabalho.

Ao pesquisador e amigo Luis Sobral pelas palavras de conforto, ensinamentos oportunos e constante preocupação durante o desenvolvimento da minha tese.

Aos meus amigos e colegas do laboratório de química de superfície do CETEM, Paulo Renato, José, Antonieta, Leonardo e Roberto pela amizade, carinho, apoio e suporte durante a jornada de trabalho.

Aos meus amigos brasileiros que fizeram possível uma convivência agradável neste país, Luzinete do Carmo, Valesca, Sirley, Roberto e Miquele.

Aos meus amigos equatorianos, Paola Villalón, Sandra Flores, Verónica Ramos, Verónica Rodriguez, Jorge Cazorla, Francisco Montenegro, Alex Valencia, Dr. Fernando Morante, Eng^o Gonzalo Sánchez, e Eng^o Wilfrido Haro, e à família Armijos Guillén, pelas mensagens de carinho, que sempre me fortaleceram para continuar, e quero agradecer, especialmente, a Juan Carlos Guerrero, meu irmão e amigo, com quem compartilhei momentos inesquecíveis neste Brasil querido.

Um agradecimento especial à minha querida amiga, Diana Alejandra Armijos Guillén, por ser minha força, suas palavras doces e delicadas e suas atitudes firmes e acertadas me fizeram considerá-la uma irmã.

Ao meu querido Felipe Ramalho Pombo, pela amizade incondicional, companheirismo no laboratório e especialmente, pelo tempo e preocupação dedicados a mim, dentro e fora da faculdade.

Aos meus queridos amigos, Ana Angélica, Milena, Fernanda, Carla, Iranildes, Ledjane, Cristiane, Celeste, Rogério, Clesianu, Nilson, Euler, Emanuel, Jefferson, Allyson, André e João, incentivo para continuar, obrigada pela amizade e amor de vocês.

A toda a minha família em especial, ao meu tio Pedro Peñafiel e a minha avózinha Carmen que são meus guias espirituais nesta caminhada terrena, aos meus sobrinhos, Carlita Ariana, Andreita Moserrathe, Carlitos Andrés, Cristopher, Luis Fernando, Aléxis e Kevin que são o amor e a felicidade da minha vida.

Ao Raymundo Alvarez pelas palavras de amor, carinho e amizade presentes mesmo à distância.

Ao Daniel Alejandro que tem sido meu companheiro, minha estrela guia e força interior, que me auxiliou muito nos momentos difíceis e foi o meu parceiro nos momentos felizes.

Ao CNPq pela bolsa integral concedida que foi fundamental para a minha permanência no curso.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, onde foi realizado este trabalho de tese. A todos os professores, pelos conhecimentos transmitidos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO OURO NA PRESENÇA DE
ALCOÓIS ALQUÍLICOS E AMILXANTATO DE POTÁSSIO.

Rosa Maria Díaz Peñafiel

Agosto/2007

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho apresentam-se os resultados dos estudos da eletro-oxidação dos alcoóis butanol e hexanol nas concentrações de 5×10^{-3} e 10^{-2} mol/L, bem como de suas misturas, nas proporções de 50:50 % v/v e 20:80 % v/v, na presença e ausência de 10^{-3} mol/L de amilxantato de potássio em superfícies de ouro. As técnicas de voltametria cíclica e de ângulo de contato com eletrodo polarizado bem como de espectroscopia no infravermelho foram utilizadas no presente estudo para avaliação do comportamento eletroquímico do ouro. As voltametrias cíclicas apresentaram picos de corrente anódica, atribuídos à formação dos óxidos de ouro, nos potenciais entre 200 e 900 mV (vs. ECS), para três valores de pH (6,0 9,0 e 11,0). O pico catódico que mostra a redução dos óxidos tende a desaparecer na presença dos alcoóis, devido a uma possível reação química com as espécies intermediárias formadas em potenciais mais baixos: 325 e 970 mV (vs. ECS) para aldeídos e ácidos carboxílicos, respectivamente. A eletro-oxidação do amilxantato de potássio no ouro ocorreu em potenciais próximos a 200 mV (vs. ECS). Porém, na presença dos alcoóis butanol e hexanol e/ou das suas misturas, a formação do diamildixantógeno tem lugar em potenciais mais baixos, entre 0 e 200 mV (vs. ECS). Para essa faixa de potencial, as medidas de ângulo de contato do ouro na proporção 50:50 % v/v e em pH 11 atingiram valores de 50° . Porém, com o aumento de potencial, o ângulo de contato passa para 70° evidenciando assim, um efeito positivo em potenciais mais anódicos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF GOLD IN THE PRESENCE OF ALQUILIC ALCOHOLS AND POTASSIUM AMYLXANTHATE.

Rosa Maria Díaz Peñafiel

August/2007

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work the results of studies of electrooxidation of butanol and hexanol in concentrations of 5×10^{-3} e 10^{-2} mol/L, as well as their mixtures in the proportions of 50:50 % v/v and 20:80 % v/v, with 10^{-3} mol/L of potassium amyloxanthate on gold's surface are presented. Cyclic voltammetry, contact angle with polarized electrode and infrared spectrometry techniques were used for evaluating the electrochemical behavior of gold. Cyclic voltammetry presented anodic current peaks due to the formation of gold oxides at potentials between 200 and 900 mV (*vs.* SCE) for three pH values (6,0 9,0 and 11,0). The cathodic peak corresponding to oxide reduction tends to disappear in the presence of the alcohols due to a chemical reaction with intermediary species formed at lower potentials: 325 and 970 mV (*vs.* SCE) for aldehyde and carboxylic acid respectively. Electrooxidation of potassium amyloxanthate on gold occurred in potentials around 200mV (*vs.* SCE). However, in the presence of butanol and hexanol and/or their mixtures, diamyldioxanthogen formation takes place at lower potentials, between 0 and 200 mV (*vs.* SCE). For this potential range, contact angle measurements of gold in the hexanol/butanol mixed solution (50:50 % v/v proportion) at pH 11, reached values around of 50°. However, with increased potentials, the contact angle reached values as high as 70°. This clearly shows the positive effect of increased anodic potentials.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xiv
I Introdução	1
II Revisão da Literatura	4
II.1 Comportamento eletroquímico dos metais nobres	4
II.2 Eletro-oxidação de alcoóis primários em superfícies metálicas	10
II.3 Análise de superfície por espectrometria no infravermelho dos alcoóis primários	14
II.4 Eletro-oxidação do coletor xantato nas superfícies metálicas	18
II.5 Análise de superfície por espectrometria no infravermelho	21
III Materiais e Métodos	24
III.1 Reagentes	24
III.2 Ensaio de voltametria cíclica	24
III.3 Determinação da viscosidade cinemática	26
III.4 Medidas de ângulo de contato	27
III.5 Análise de superfície por espectrometria no infravermelho	28
IV Resultados e Discussão	30
IV.1 Voltametria cíclica	30
IV.1-1 Comportamento voltamétrico do ouro	30
IV.1-2 Comportamento voltamétrico de alcoóis alquílicos	34
IV.1-3 Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio	46
IV.2 Ângulo de contato com eletrodo de ouro polarizado	54
IV.3 Ensaio de espectrometria no infravermelho para ouro, na presença de amilxantato de potássio e dos alcoóis alquílicos	57
V Conclusões	59
VI Trabalhos Futuros	61
VII Referências Bibliográficas	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Micrografia de flocos de ouro (TEAGUE <i>et al.</i> , 1999).	2
Figura II.1	Série de voltametrias cíclicas para um eletrodo de ouro, na solução 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ em T= 288 K e $v = 50$ mV/s (TREMILIOSI-FILHO <i>et al.</i> , 2005).	6
Figura II.2	Voltamograma cíclico do ouro, na solução 1,0 mol/L de NaOH, em atmosfera de nitrogênio, em $v = 40$ mV/s e 25 °C (BURKE e McRANN, 1981).	7
Figura II.3	Voltametria cíclica para Au(533) em nitrogênio saturado, na concentração de 0,1 mol/ de NaOH e $v = 50$ mV/s (STRBAC e ADZIC, 1996).	8
Figura II.4	Voltamograma do eletrodo de disco rotatório de ouro, em soluções de 2,5 mmol/L de NaOH + 0,1 de LiClO ₄ . (ABU-RABI <i>et al.</i> , 2007).	9
Figura II.5	Diagrama simplificado de Pourbaix para ouro em água em 298 K adaptado por BOTT, (1998).	10
Figura II.6	Mecanismo de oxidação dos alcoóis primários proposto por (LI e SUN, 1997).	13
Figura II.7	Espectro no infravermelho <i>in-situ</i> de um eletrodo de platina imerso em solução de 0,1 mol/L de butanol, em meio ácido, na faixa de potencial entre 0,0 e 0,4 V (ECS) (LI e SUN, 1997).	17
Figura II.8	Espectro no infravermelho <i>in-situ</i> de um eletrodo de platina imerso em solução de 0,1 mol/L de butanol, em meio ácido, na faixa de potencial entre 0,4 e 1,2 V (ECS) (LI e SUN, 1997).	17
Figura II.9	Voltamogramas de ouro, em solução de 0,05 mol/L de tetraborato de sódio, com e sem etilxantato de potássio (EXP) (LEPPINEN <i>et al.</i> , 1991).	22
Figura II.10	Espectro no IVRD do eletrodo de ouro polarizado em soluções de 2×10^{-4} mol/L de etilxantato de potássio (EXP) em diferentes potenciais (LEPPINEN <i>et al.</i> , 1991).	22
Figura II.11	Espectro IVRD de partículas de ouro na ausência do coletor (a) e espectro diferencial quando acondicionadas em solução 0,1 mmol/L	23

de amilxantato de potássio (b), em pH = 10 (MONTE, 1998).

- Figura II.12** Espectro IVRD do amilxantato de potássio (MONTE, 1998). 23
- Figura III.1** Fotografia da célula eletroquímica usada nas voltametrias cíclicas. 26
- Figura III.2** Fotografia da célula eletroquímica usada nas medidas de ângulo de contato de equilíbrio. 29
- Figura III.3** Fotografia do conjunto experimental célula, goniômetro e potenciostato para as medidas de ângulo de contato de equilíbrio. 29
- Figura IV.1** Comportamento voltamétrico do ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 31
- Figura IV.2** Comportamento voltamétrico do ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 32
- Figura IV.3** Comportamento voltamétrico do ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 11 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 32
- Figura IV.4** Comportamento voltamétrico do butanol na concentração de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 35
- Figura IV.5** Comportamento voltamétrico do butanol na concentração de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 35
- Figura IV.6** Comportamento voltamétrico do butanol na concentração de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 11 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 36
- Figura IV.7** Comportamento voltamétrico do hexanol na concentração de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 37
- Figura IV.8** Comportamento voltamétrico do hexanol na concentração de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 38
- Figura IV.9** Comportamento voltamétrico do butanol na concentração de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 11 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm. 39

- Figura IV.10** Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol na 41
concentração 10^{-2} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF,
em pH 6 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.11** Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol na 42
concentração 10^{-2} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF,
em pH 9 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.12** Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol na 43
concentração 10^{-2} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF,
em pH 11 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.13** Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol em função 45
das proporções 50:50 e 20:80 % v/v e concentração total de 10^{-2}
mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v =$
 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.14** Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol em função 45
das proporções 50:50 e 20:80% v/v e concentração total de 10^{-2}
mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9 com $v =$
 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.15** Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol em função 46
das proporções 50:50 e 20:80% v/v e concentração total de 10^{-2}
mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 11 com $v =$
 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.16** Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) 47
no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 100$
mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.17** Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) 48
no ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9 com $v = 100$
mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.18** Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) 49
no ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 11 com $v = 100$
mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.19** Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) 50
em contato com soluções de butanol, na concentração de 5×10^{-3} no
ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 20, 50$ e

100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.

- Figura IV.20** Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) 51 em contato com soluções de butanol e hexanol, nas proporções 50:50 e 20:80 % v/v e concentração total de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.21** Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) 51 em contato com soluções de butanol e hexanol, nas proporções 50:50 e 20:80 % v/v na concentração total de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.
- Figura IV.22** Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) 53 em contato com soluções de butanol e hexanol, na proporção 50:50 % v/v na concentração de 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 500, 700, 900$ e 1200 rpm.
- Figura IV.23** Gráfico de Levich para um eletrodo de disco rotatório de ouro. 53
- Figura IV.24** Medidas de ângulo de contato de ouro em função do potencial, na 55 presença e ausência dos álcoois butanol e hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L e na presença da solução de 10^{-3} mol/L de amilxantato de potássio, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 6.
- Figura IV.25** Medidas de ângulo de contato de ouro em função do potencial, na 56 presença e ausência dos álcoois butanol e hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L e na presença da solução de 10^{-3} mol/L de amilxantato de potássio, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 9.
- Figura IV.26** Medidas de ângulo de contato de ouro em função do potencial, na 57 presença e ausência dos álcoois butanol e hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L e na presença da solução de 10^{-3} mol/L de amilxantato de potássio, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 11.
- Figura IV.27** Espectros de infravermelho: a) ouro na ausência do coletor, (b) na 58 presença da solução 0,1 mol/L de AXP e (c) na presença da mistura butanol: hexanol, na proporção de 20:80% v/v em pH 8.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1	Bandas de absorção no infravermelho da eletro-oxidação de 1-butanol (LI e SUN, 1997)	16
Tabela III.1	Pureza e procedência dos reagentes utilizados	24
Tabela IV.1	Mecanismo de adsorção dos grupos hidroxila na superfície de ouro (WEN e LI, 1997)	33

I - INTRODUÇÃO

A flotação é uma técnica com ampla aplicação na indústria mineral e, apesar de centenária, ainda enfrenta alguns desafios tecnológicos. Dentro do contexto do processo de flotação, poderiam ser destacados, entre outros: i) melhorar a recuperação das partículas finas; ii) maior entendimento dos mecanismos de adsorção dos reagentes; iii) promover a ação sinérgica entre os diversos surfatantes; iv) desenvolver células de flotação com maior desempenho hidrodinâmico v) promover novos arranjos nos circuitos de flotação.

Em relação às limitações do processo poderiam ser citadas entre outras, a recuperação ineficiente de finos, sendo que a principal razão é a pequena massa dessas partículas e a grande área de superfície das mesmas. Pequenas massas acarretam baixas probabilidades de colisão com uma bolha e na adesão a esta (prejudicando assim a cinética do processo), na heterocoagulação e no arraste de partículas superfinais indesejáveis na espuma. Uma partícula com uma maior superfície específica aliada a uma maior atividade interfacial pode acarretar, por exemplo, em excessivo consumo de reagentes, menor seletividade na adsorção dos coletores, aumento na dissolução e oxidação de sua superfície e na adesão indesejável de partículas de ganga ultrafinas sobre as partículas de interesse.

As reações químicas e a adsorção de íons nas interfaces sólido/líquido e líquido gás constituem em um dos principais temas do processamento pela técnica de flotação. Interações intermoleculares entre as soluções aquosas e a fase sólida assumem um papel crucial na determinação dos mecanismos de adsorção na interface. Devido à alta polaridade e constante dielétrica da água, compostos iônicos ou polares são solvatados no interior da solução. Assim, substâncias adsorvidas nas superfícies dos minerais, como os surfatantes, conferem características suficientes para que possam ser

transferidas às outras interfaces como, líquido/gás e sólido/líquido, produzindo o que chamamos de flotação eficiente. Mas, como todos os minerais tem comportamentos diferentes nas interfaces envolvidas, é de sumo interesse estudar o comportamento dos mesmos em cada interface.

As partículas de ouro livre são naturalmente hidrofílicas, mas tornam-se hidrofóbicas na presença de contaminantes orgânicos. Em geral, encontram-se na natureza sob diversas formas e usualmente apresentam superfícies rugosas. Um exemplo é mostrado na Figura I.1 (TEAGUE *et al.*, 1999). Os formatos heterogêneos, porosidade, além da textura áspera, fazem com que essas partículas não possam se aderir às bolhas do ar, especialmente, quando há presença de barreiras como partículas de sulfeto minerais, íons férricos e ácidos húmicos em solução aquosa (TEAGUE *et al.*, 1999).

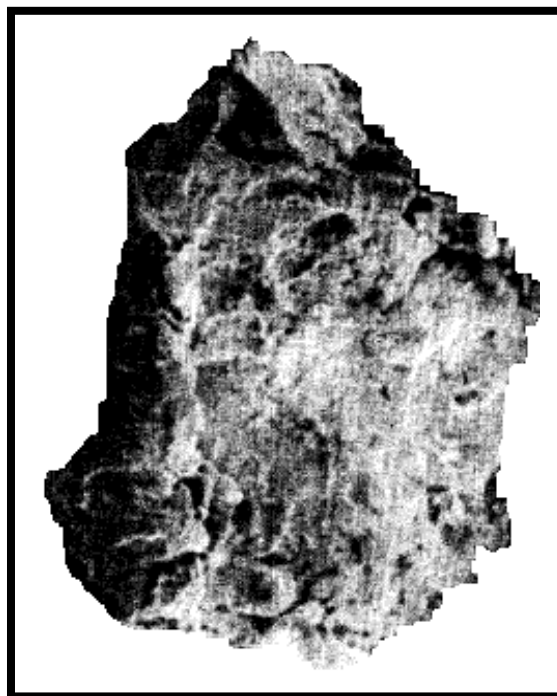


Figura I.1 – Micrografia de flocos de ouro (TEAGUE *et al.*, 1999)

Comumente na flotação do ouro empregam-se tio-coletores, podendo ser citados os xantatos, ditiolfosfatos, ditiocarbamatos e mercaptobenzotiazóis. Os xantatos são

considerados os mais energéticos e de ampla aplicação. Para que o processo de flotação seja completo, é necessário acrescentar substâncias tensioativas como alcoóis alifáticos de cadeia longa, com o objetivo de diminuir a tensão interfacial para manter o tamanho e a estabilidade das bolhas (PERES e ARAUJO, 2006).

Devido à demanda por surfatantes mais seletivos no processo de flotação, o tema das interações entre os mesmos, em particular, alcoóis alifáticos e tio-coletores, constitui-se de considerável interesse teórico e prático. As interações entre surfatantes podem, em maior ou menor grau, afetar a estabilidade da espuma, distribuição do tamanho de bolhas, drenagem, taxa de colapso e, sobretudo, a seletividade em relação às partículas de ouro. Além disso, reações eletroquímicas na superfície dos metais nobres podem ocorrer na presença dos alcoóis alifáticos, interagindo sobremaneira com as espécies hidrofílicas presentes na interface metal/solução. Sendo um tema relativamente novo, pouca informação a este respeito foi encontrada na literatura específica de físico-química de superfícies aplicada à flotação. Este mecanismo poderia favorecer as reações de formação dos ditiolatos, responsáveis pela hidrofobização das partículas de ouro.

O objetivo deste estudo é estabelecer e quantificar os efeitos da interação de tio-coletores e álcoois primários na hidrofobicidade de superfícies metálicas em partículas de ouro, pelos princípios da eletroquímica e físico-química de interfaces, aplicando as técnicas voltametria cíclica aliadas a medidas de ângulo de contato e espectroscopia no infravermelho. O desafio é caracterizar o efeito das interações nas interfaces metal/solução e gás/solução para posteriormente elucidar os possíveis mecanismos que possam estar envolvidos.

II.- REVISÃO DA LITERATURA

II.1- Comportamento eletroquímico dos metais nobres.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA *et al.* (1987) apresentaram um estudo detalhado das diversas etapas de formação de compostos na superfície do ouro, durante o processo de eletro-oxidação. O processo de formação de uma monocamada de óxido na superfície metálica é influenciado pelas espécies aniônicas presentes do meio aquoso (eletrólito), as quais se adsorvem na superfície metálica. Além disso, a variação do pH da solução desempenha função importante no mecanismo de hidrólise dos óxidos em geral. No caso da oxidação de um metal, associada à transferência de dois elétrons, as reações podem ser representadas por:



onde: M representa a superfície do metal; MO representa o óxido formado e MOH representa o hidróxido formado na superfície metálica.

As teorias mais recentes apresentam dois mecanismos principais de eletro-oxidação de metais nobres divalentes em meio ácido (XIA e BIRSS, 2000). O primeiro mecanismo envolve a presença de grupos hidroxila (OH_{quim}) e água molecular adsorvida à superfície metálica, conforme mostram as reações (II.4) e (II.5):



O segundo mecanismo leva em consideração a transferência entre as cargas parciais negativas dos grupos hidroxila e/ou do oxigênio molecular adsorvido e a superfície positiva do metal ($M^{\delta+} - OH^{\delta-}$ e $M^{\delta+} - O^{\delta-}$), conforme apresentado nas reações (II.6) e (II.7):



Onde $M^{\delta+}$ é a carga parcial positiva na superfície do ouro e $O_{quim}^{\delta-}$ a carga parcial negativa do oxigênio quimicamente adsorvido.

TREMILIOSI-FILHO *et al.*(2005) estudaram a formação de camadas de óxidos na superfície metálica, em soluções aquosas de 0,5 mol/L de H₂SO₄, a partir das seguintes condições experimentais de polarização do eletrodo de ouro: potencial aplicado entre 1,45 e 2,00 V (*vs.* EPH), tempo (0 e 10⁴ s) e temperatura (278 e 328K). A resposta da varredura catódica, ou seja, a ocorrência de picos de corrente de redução dos óxidos formados foi avaliada bem como calculadas as densidades de carga dos óxidos (q_{ox}), os quais foram formados durante a polarização anódica. Para valores de potencial $E_p = 1,77$ V (*vs.* EPH), a 288 K, com variação do tempo de polarização (t_p) de 10 a 10⁴s, os voltamogramas revelaram que, um aumento no tempo de polarização de 10¹ até 10⁴ resulta num incremento da densidade de carga (q_{ox}) nos picos de corrente catódica, de 830 até 1840 $\mu C/cm^2$. Este fenômeno foi atribuído a um maior crescimento da monocamada interna de óxido (AuO), até um limite de três monocamadas, em soluções ácidas, quando o tempo de polarização anódica aumenta, antes da formação do Au₂O₃ (Figura II.1). Por outro lado, os autores observaram um pequeno aumento da densidade de carga (de 275 até 335 $\mu C/cm^2$) com o aumento da temperatura de 278 para 378K, para o valor de potencial, $E_p = 1,60$ V (*vs.* EPH).

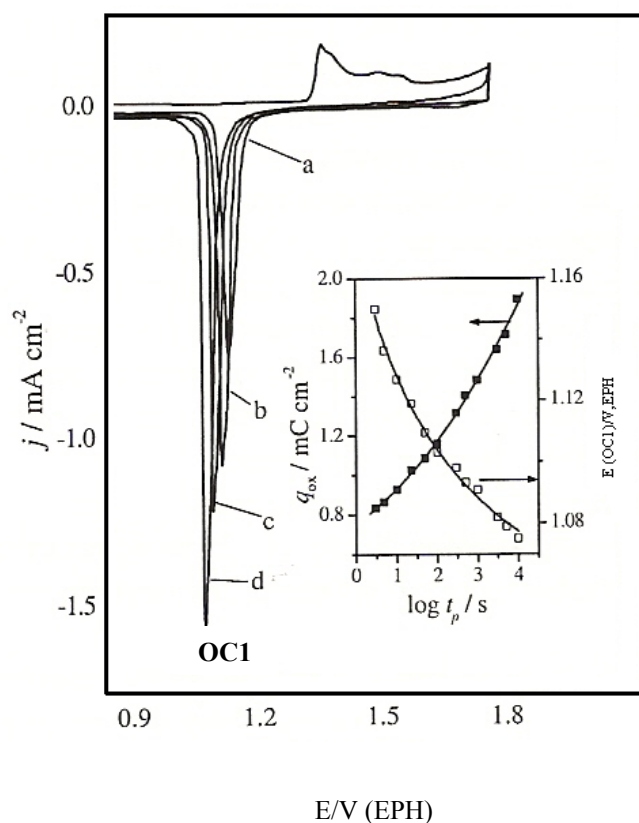


Figura II.1 - Série de voltametrias cíclicas para um eletrodo de ouro em 0,5 mol/L H_2SO_4 em $T = 288\text{ K}$ e taxa de varredura = 50 mV/s. As voltametrias apresentam a influência do incremento de t_p no crescimento do óxido em $E_p = 1,77\text{ V}$ (vs. EPH). No quadrado de lado é apresentada a densidade de carga do óxido q_{ox} , e o potencial do pico OC1, $E_{pico}\text{ (OC1)}$, como função de t_p , as curvas a-d em $t_p = 10^1, 10^2, 10^3$ e 10^4 s, respectivamente (TREMILIOSI-FILHO *et al.*, 2005).

BURKE e McRANN (1981) estudaram o crescimento do óxido do ouro em meio alcalino. Os resultados voltamétricos mostraram a presença de três ondas anódicas, nas faixas de potencial compreendidas entre: i) e 0,3 V; ii) 0,3 e 0,7 V e iii) 0,7 e 1,3 V (vs. EPH), as quais foram atribuídas aos grupos hidroxila adsorvidos na superfície metálica. O pico de corrente anódica obtido em valores de potencial próximos a 1,4 V (vs EPH), foi atribuído à conversão do composto ($Au-OH_{quim}$) a óxido áurico (Au_2O_3) ou ainda a hidróxido áurico [$Au(OH)_3$]. Na varredura reversa, um pico de corrente catódica foi

obtido em potenciais próximos a 1,00 V (vs. EPH), correspondente à redução dos hidróxidos ou dos óxidos formados, conforme mostrado na Figura II.2.

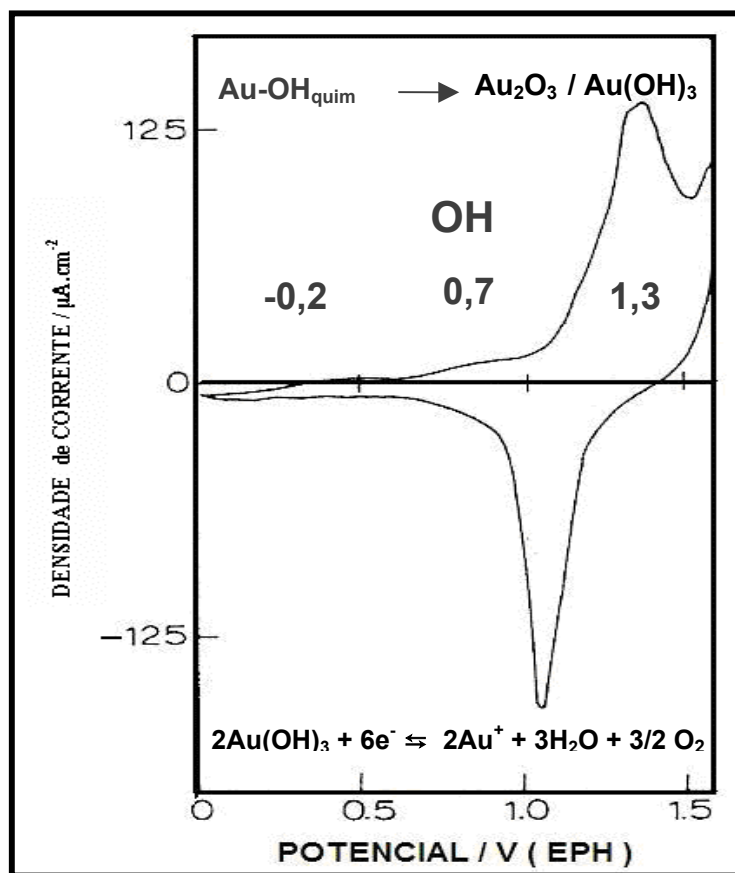


Figura II.2.- Voltamograma cíclico para o ouro em 1,0 mol/L NaOH, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de varredura 40 mV/s e em 25 °C (BURKE e McRANN, 1981).

Os resultados dos voltamogramas cíclicos obtidos por STRBAC e ADZIC (1996) em solução de 0,1 mol/L de NaOH revelaram o surgimento de uma onda anódica que começa em $-0,4$ V (vs. Hg/HgO, OH⁻), a qual foi atribuída aos grupos OH⁻ adsorvidos quimicamente na superfície metálica, em soluções alcalinas. Em valores mais positivos de potencial, os autores observaram a presença de um pico anódico em 0,2 V (vs. Hg/HgO, OH⁻), atribuído à formação do óxido de ouro. Na varredura de potencial catódica, a redução do óxido foi associada a um pico negativo em 0,1V (vs. Hg/HgO, OH⁻). A seguir, a dessorção dos íons OH⁻ aparecem na faixa de potencial

catódico entre $-0,2$ e $-0,4\text{V}$ (vs. $\text{Hg}/\text{HgO},\text{OH}^-$), confirmando a adsorção desses íons observada na varredura positiva (ver Figura II.3).

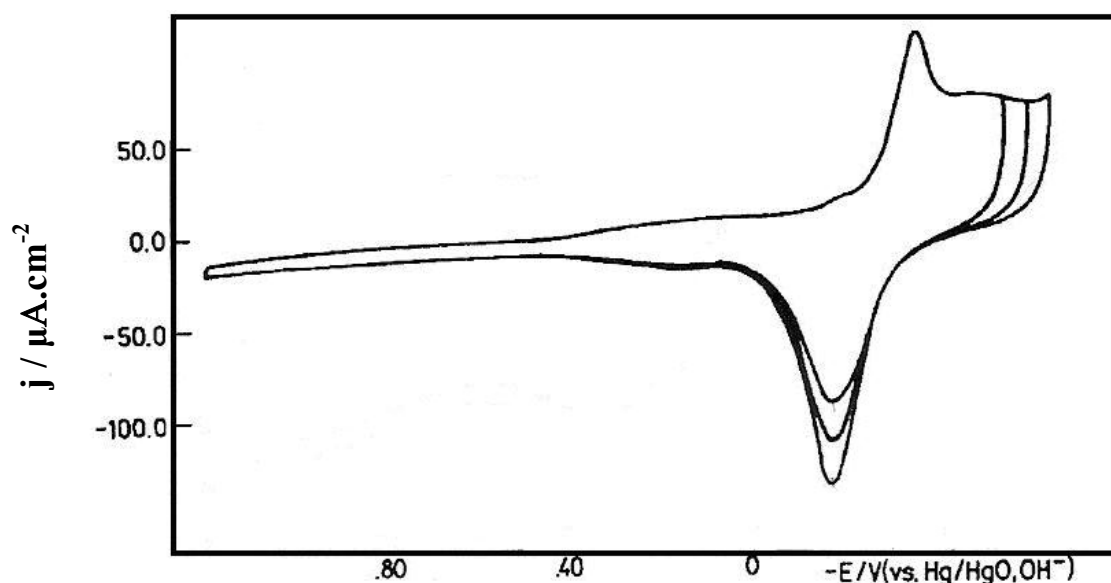


Figura II.3.- Voltametria cíclica para Au(533) em nitrogênio saturado, na concentração $0,1 \text{ mol/L}$ NaOH e $v = 50 \text{ mV/s}$ (STRBAC e ADZIC, 1996)

Os voltamogramas obtidos a partir de um eletrodo de disco rotatório de ouro em solução eletrolítica contendo $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de NaOH e $0,1 \text{ mol/L}$ de KClO_4 são apresentados na Figura II.4 (ABU-RABI *et al.*, 2007). Observa-se que em potenciais menores que -1V (vs. ECS) ocorre um aumento da densidade de corrente, fato atribuído à geração de hidrogênio (reação II.8). A faixa de potencial correspondente à adsorção dos grupos OH^- pode ser observada em potenciais entre $-1,07$ e $0,17 \text{ V}$ (vs. ECS). A formação do óxido na superfície metálica ocorre para valores acima de $0,17 \text{ V}$ (vs. ESC), acompanhada pela geração do oxigênio, em valores de potencial acima de $0,75 \text{ V}$ (vs. ECS) (reação II.9). As diferentes velocidades de rotação ($5, 10, 15, 20$ e 30 rps) permitiram identificar a faixa de potencial que ocorre a geração de oxigênio gasoso, em valores de potencial, no patamar, entre 1 e $1,4 \text{ V}$ (vs. ECS), conforme a reação (II.10).

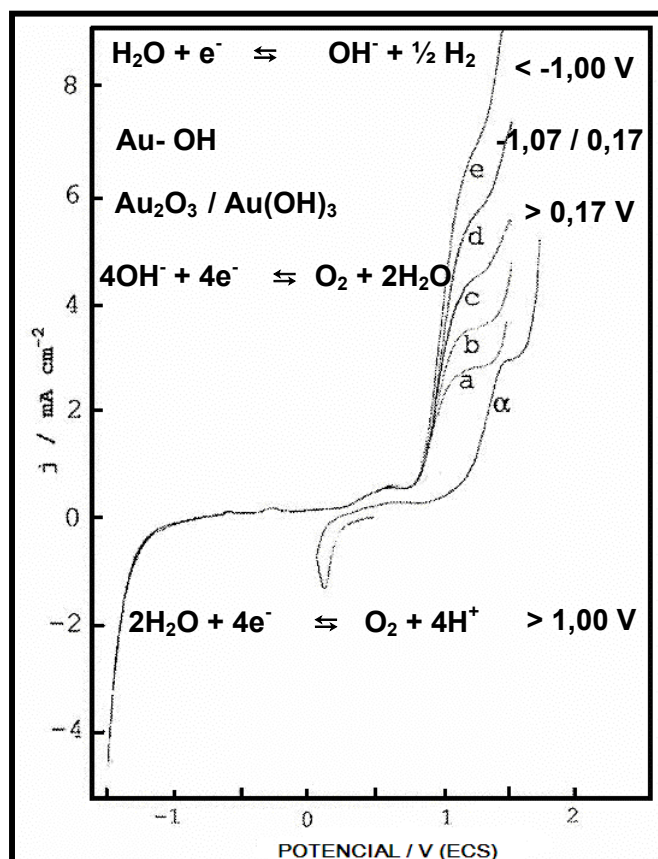


Figura II.4- Voltamograma do eletrodo de disco rotatório de ouro em solução de 2,5 mmol/L NaOH + 0,1 mol/L LiClO₄. A serie de voltamogramas a, b, c, d e e, velocidade de rotação de 5, 10, 15,20 e 30 rps, respectivamente, em uma faixa de potencial entre 0 e 1,7 V (vs. ECS) e taxa de varredura de 50 mV/s (ABU-RABI *et al.*, 2007).

BOTT (1998) referenciou o diagrama simplificado de Pourbaix para ouro em água em 298 K, com o objetivo de identificar as diferentes espécies do ouro que se formam em função do potencial e do pH, conforme mostrado na Figura II.5. Nesse diagrama pode ser observado três regiões distintas, de acordo com os valores de pH e de potencial: a imunidade, corrosão e passivação. Em pH= 6 e para uma faixa de potencial

entre 0,0 e 1,3 V (vs. EPH), o ouro apresenta-se na forma de Au(0), Au(I) e Au(III). Em potenciais maiores que 1,0 V (vs. EPH), as espécies predominantes seriam AuOH, Au₂O₃ ou Au(OH)₃. Na superfície do ouro metálico, na região de imunidade, predominam os grupos OH⁻ ou O²⁻ adsorvidos. Para valores de pH entre 9 e 11, a superfície metálica Au(0) apresenta uma maior concentração de grupos hidroxila adsorvidos, permitindo a formação do hidróxido (AuOH), em potenciais mais baixos (0,5 V em pH=9 e 0,2V em pH= 11).

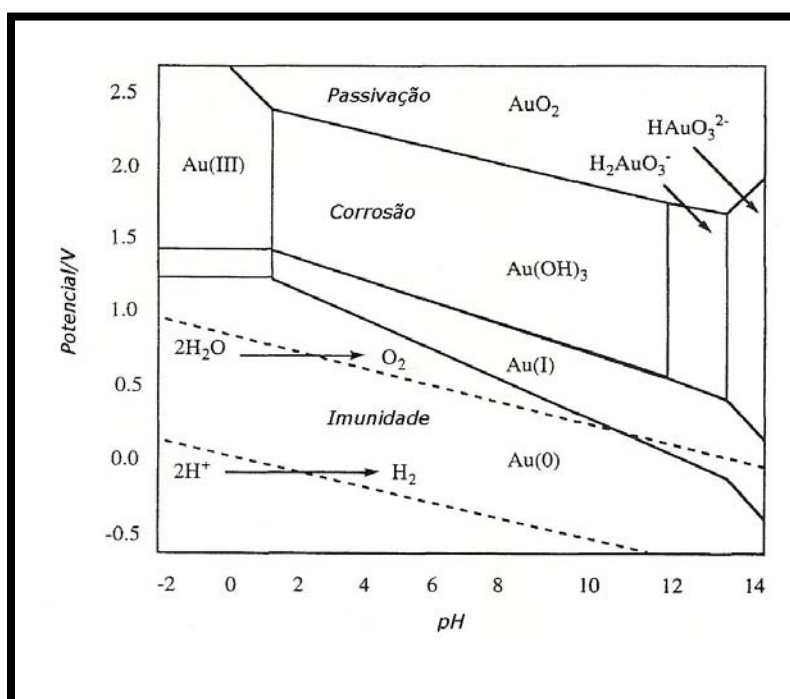


Figura II.5- Diagrama simplificado de Pourbaix para ouro em água em 298 K adaptado por BOTT, (1998).

II.2- Eletro-oxidação de alcoóis primários em superfícies metálicas.

A oxidação de substâncias orgânicas, em particular, em eletrodos de platina e de ouro em meios ácidos ou alcalinos, tem sido objeto de intensas pesquisas. O interesse nas propriedades catalíticas de metais nobres em processos eletroquímicos está relacionado ao desenvolvimento de eletrodos de grafita porosa e de cerâmica contendo

pequenas proporções desses metais para serem aplicados em células a combustível. Entre os metais utilizados para a eletro-oxidação de compostos orgânicos, a platina e o ouro apresentam uma melhor atividade eletrocatalítica (BELTOWSKA-BRZEZINSKA *et al.*, 1997). O ouro apresenta uma melhor atividade eletrocatalítica em meios alcalinos, devido ao fato dos íons OH^- estarem quimicamente adsorvidos e, também, em função da geração das cargas residuais ($M^{\delta+} - \text{OH}^{\delta-}$).

Por outro lado, a atividade eletrocatalítica da platina acentua-se em meio ácido, podendo ser creditada à presença de espécies intermediárias ($M^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$), precursoras da formação de óxidos e hidróxidos metálicos, como PtO, PtOH e $\text{Pt}(\text{OH})_2$, em valores menores que 1,0 V (vs. ECS), que são consideradas espécies ativas para a oxidação das moléculas orgânicas (LUCZAK, 2007).

WEN e LI (1997) estudaram o comportamento de um eletrodo de ouro, na presença e na ausência de compostos orgânicos, em soluções de hidróxido de potássio, na concentração de 1 mol/L. Os experimentos de voltametria cíclica revelaram que o surgimento das primeiras camadas de óxidos de ouro (III) ocorre em potenciais próximos a 0,2 V (vs. Ag/AgCl), e na varredura catódica, a redução dos óxidos, acontece em potenciais próximos a 0,1 V (vs. Ag/AgCl). Na varredura anódica, a geração de oxigênio tem lugar no eletrodo de ouro puro em 0,6 V (vs. Ag/AgCl). A morfologia do eletrodo de ouro foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que evidenciou a presença de superfícies lisas com estruturas compactas. Na presença do álcool benzílico, a adsorção inicial dos grupos hidroxila na superfície metálica propicia a oxidação do álcool em potenciais anódicos entre -0,8 e 0,2 V (vs. Ag/AgCl). O benzaldeído e o etanol, que também foram avaliados, apresentaram respectivamente, as seguintes faixas de potencial de oxidação: -0,6 e 0,2

e $-0,2$ e $0,2$ (vs. Ag/AgCl). Isto indica que os compostos aromáticos devem ser mais facilmente adsorvidos na superfície do ouro.

A eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas na superfície de metais nobres, especialmente alcoóis contendo entre um e três átomos de carbono na cadeia apolar, tem sido estudada extensivamente, pelo interesse na aplicação em células a combustível. A capacidade energética bem como o fácil armazenamento tem servido de estímulo a essa pesquisa, sendo o metanol o mais estudado nos últimos anos (MARUYAMA *et al.*, 1999., MARKIEWICZ *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2006; HERNÁNDEZ *et al.*, 2006).

LI *et al.*(1997) estudaram a eletro-oxidação de moléculas de alcoóis primários (metanol, etanol, propanol e butanol) em eletrodos de platina combinado com a técnica de espectroscopia de raios – X por fotonelétrons (XPS). O espectro de XPS revelou a presença dos hidróxidos e óxidos PtOH, Pt(OH)₂ e PtO, após a polarização do eletrodo a potenciais menores que $1,0$ V (vs. ECS). A potenciais maiores que $1,0$ V (vs. ECS), os compostos identificados, Pt(OH)₃ e PtO₂, foram considerados inibidores da reação de oxidação dos alcoóis.

Os eletrodos de ouro também apresentam essas características, com relação as espécies formadas, a potenciais acima de $1,15$ V (vs. ECS), pois os alcoóis primários tornam-se inativos, como é o caso do n-propanol, cujos resultados de voltametria cíclica não apresentaram picos ou ondas anódicas características do processo de eletro-oxidação (PASTOR *et al.*, 1993).

LI e SUN (1997) propuseram um mecanismo para a eletro-oxidação dos alcoóis primários em superfícies de metais nobres, considerando duas reações paralelas: a desidrogenação das moléculas do álcool e, posteriormente, a oxidação do álcool,

formando ácidos carboxílicos, em valores de pH maiores que 7. A Figura II.6 sintetiza o mecanismo de oxidação dos alcoóis primários. Conforme pode ser observado nessa Figura, as moléculas do álcool podem ser dissociadas, formando CO e alcanos (como espécies intermediárias). A seguir, considera-se a desidratação, como uma reação de formação de alqueno, a qual acontece em meios ácidos. Uma segunda reação de eletro-oxidação é a oxidação direta para ácido carboxílico, ou ainda, a oxidação intermediária formando aldeídos. A partir da quebra das ligações C-C tem-se a produção de dióxido de carbono, para valores de potencial maiores que 1,2V (vs. ECS).

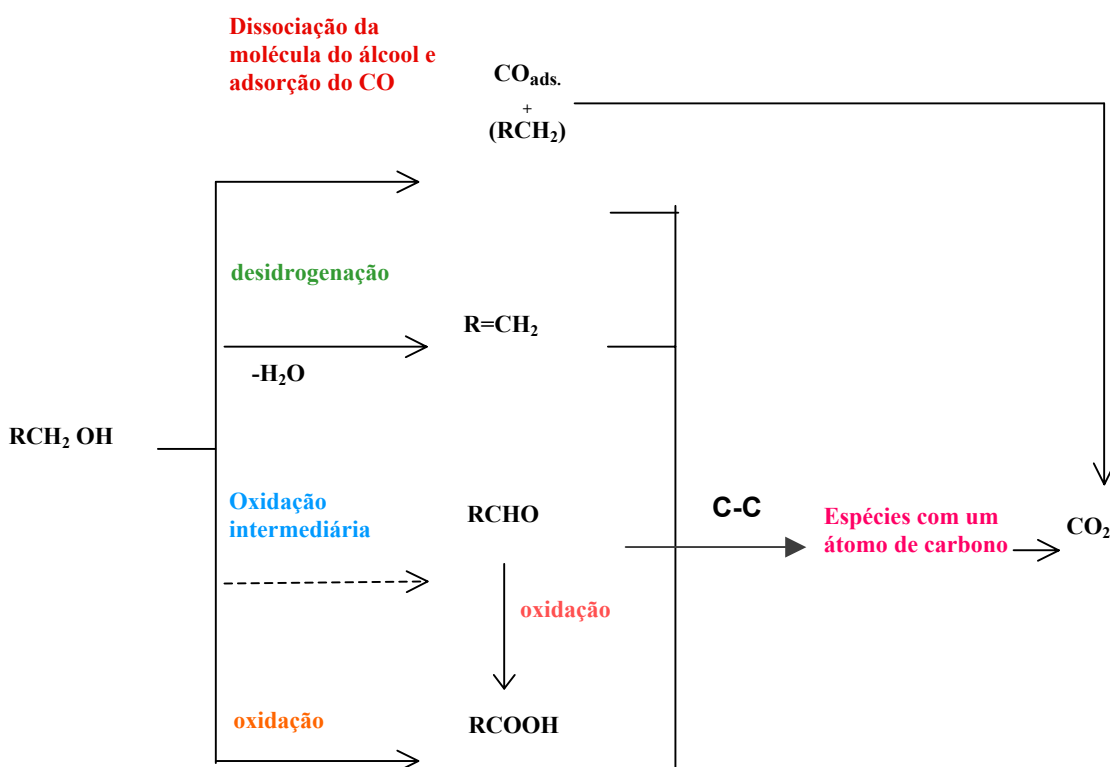
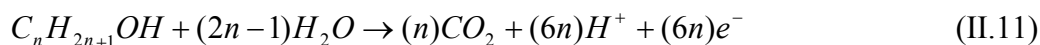


Figura II.6- Mecanismo de oxidação dos alcoóis primários proposto por (LI e SUN, 1997).

A equação geral da oxidação dos alcoóis é apresentada na equação (II.11).



HITMI *et al.* (1994) reportaram que o etanol e os alcoóis de cadeia hidrocarbônica mais longa são oxidados a aldeídos, em potenciais menores que 0,6 V, e a ácidos carboxílicos, para valores de potencial próximos a 0,8 V (*vs.* EPH). A Figura II.7 mostra a seqüência de reações relacionadas ao mecanismo citado.

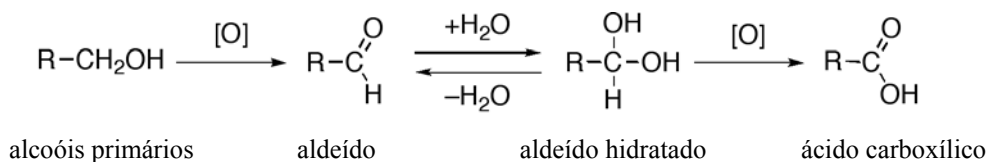


Figura II.7. Mecanismo de oxidação dos alcoóis primários em ácidos carboxílicos

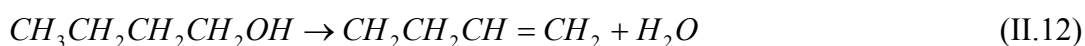
(HITMI *et al.*, 1994).

YÁÑEZ *et al.* (2001) reportaram que as espécies resultantes da eletro-oxidação dos alcoóis primários, os aldeídos e ácidos carboxílicos, reagem quimicamente com as espécies hidrofílicas (óxidos e grupos OH/H₂O) adsorvidas na superfície dos metais nobres em meio aquoso, reduzindo significativamente a formação dos óxidos na superfície metálica. Os autores também observaram que os alcoóis contendo cadeias apolares mais longas apresentaram uma maior formação de espécies intermediárias. A concentração dos alcoóis foi outro parâmetro avaliado. Os pesquisadores observaram que picos de corrente anódica apresentavam maiores intensidades na medida em que a concentração do álcool aumentava. Por outro lado, a posição do pico de corrente anódico independe do tamanho da cadeia hidrocarbônica. Em geral, os valores de potencial de oxidação dos alcoóis coincidem com os atribuídos aos de formação dos óxidos na superfície do metal.

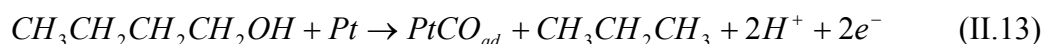
II.3.- Análise de superfície por espectrometria no infravermelho dos alcoóis primários

LI e SUN (1997) utilizaram a técnica de espectrometria no infravermelho (IV) para identificar as espécies dos alcoóis adsorvidas em eletrodos de platina, após as reações de

eletro-oxidação. O eletrodo de platina, imerso em soluções de 1- butanol foi polarizado em diferentes faixas de potencial e os espectros obtidos *in situ*. Os resultados demonstraram que o 1-butanol reage formando um alqueno, em soluções ácidas do álcool. A absorção na região do infravermelho da ligação C=C observada, caracterizada pela banda larga em 1600 cm^{-1} , confirmou a ocorrência da desidratação do 1-butanol, segundo a seguinte reação (II.12):



Em potenciais menores que $0,3\text{V}(\text{vs ECS})$, foi observada uma banda próxima de 2.060 cm^{-1} , atribuída à adsorção do monóxido de carbono no eletrodo de platina, segundo a reação (II.13):



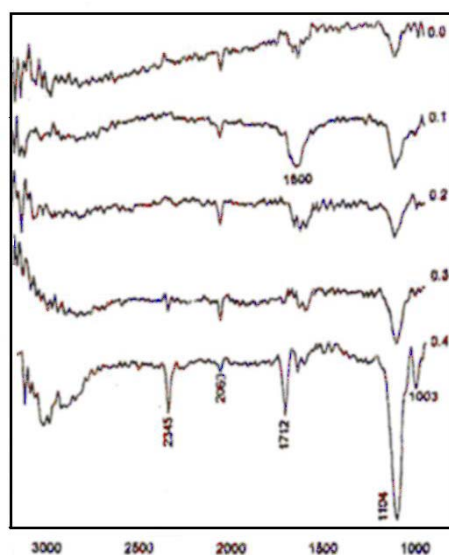
A Tabela II.1 apresenta as bandas que predominam nos espectros, após a polarização do eletrodo de platina imerso na solução de 1-butanol (LI e SUN, 1997). Como pode ser observado, em valores de potencial menores que $0,3\text{V}(\text{vs. ECS})$, as bandas importantes podem ser atribuídas à adsorção do monóxido de carbono adsorvido no eletrodo. Com o aumento do valor do potencial, um pico de intensidade forte em 1.712 cm^{-1} , atribuído ao grupo funcional C=O, evidencia a formação da espécie intermediária (aldeído). A reação de formação do ácido carboxílico na superfície do eletrodo poderia ser confirmada pelo pico de intensidade média em 1.396 cm^{-1} .

As Figuras II.7 e II.8 apresentam os espectros obtidos em função do potencial aplicado ao eletrodo imerso em solução de 1-butanol. As intensidades das bandas em 1.712 e 2.375 cm^{-1} intensificaram-se à medida que o valor do potencial foi aumentando. Por outro lado, o pico característico do monóxido de carbono, em 2.060 cm^{-1} ,

desaparece em valores de potencial maiores que 0,4V(vs. ECS) , comportamento atribuído à oxidação completa a CO₂.

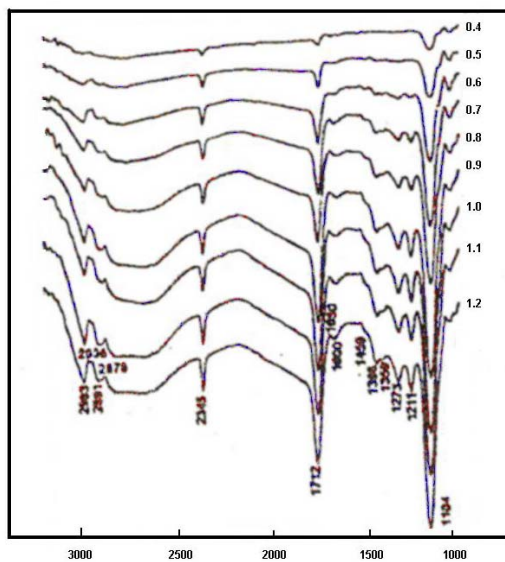
Tabela II.1- Bandas de absorção no infravermelho da eletro-oxidação do 1-butanol (LI e SUN, 1997).

Potencial vs. (ECS)	Comprimento de onda ν (cm ⁻¹)	Intensidade da vibração	Identificação dos grupos funcionais e ligações
$\leq 0,30V$	≈ 2900	fraca	C-H estiramento
	≈ 2060	fraca	CO adsorção linear
$\geq 0,30V$	≈ 2983	média	CH ₃ estiramento
	≈ 2891	média	CH ₂ estiramento
	≈ 1712	muito forte	C=O estiramento
	≈ 1650	média	H ₂ O deformação
	≈ 1600	média (larga)	C=C estiramento
	≈ 1459	fraca	CH ₃ deformação assimétrica
	≈ 1359	fraca	CH ₃ deformação simétrica
	≈ 1396	fraca	C-OH deformação em plano (COOH)
	≈ 1273	forte	OH deformação axial
	≈ 1211	forte	C-O estiramento



Número de ondas cm^{-1}

Figura II.7- Espectro no infravermelho *in-situ* de um eletrodo de platina imerso em solução de 0,1 mol/L de butanol, em meio ácido, na faixa entre 0,0 e 0,4 V/ECS (LI e SUN, 1997).



Número de ondas cm^{-1}

Figura II.8- Espectro no infravermelho *in-situ* de um eletrodo da platina imerso em solução de 0,1 mol/L de 1-butanol, em meio ácido, na faixa entre 0,4 e 1,2 V/ECS (LI e SUN, 1997).

II.4- Eletro-oxidação do coletor xantato nas superfícies metálicas.

O mecanismo de adsorção de tio-coletores na superfície de metais nobres tem recebido a atenção de diversos pesquisadores (WOODS E GARNERD, 1974; WALKER e RICHARDSON, 1986; MARSDEN e HOUSE, 1993; WOODS, 1996; GOTHELF, 2000; HOPE. *et al.*, 2005). A maioria destes trabalhos aborda as interações eletroquímicas entre o metal, o oxigênio e os íons xantato. A oxidação anódica do xantato pode envolver diferentes sub-processos, tais como a formação de um composto de xantato do metal, a adsorção química do íon xantato e a oxidação catalítica do íon xantato, levando à formação do dixantógeno na superfície, o qual, adsorvendo-se na mesma, torna-a hidrofóbica. Neste último caso, a superfície do sólido fornece a transferência de elétrons dos sítios anódicos para os catódicos, mas necessariamente não participa propriamente da reação. Dessa forma, para o processo de hidrofobização é necessário o controle do pH e do potencial.

WOODS (1971) propôs um mecanismo de adsorção de etilxantato em metais nobres, a partir de experimentos de voltametria cíclica. Uma cobertura hidrofóbica seria formada na superfície metálica por dois processos eletroquímicos simultâneos e independentes (reações (II.14) e (II.15)):

i) Oxidação anódica do xantato;



ii) Redução catódica do oxigênio.



Dessa forma, a transferência de elétrons se dá através do sólido e a reação completa, cujo potencial reversível pode ser calculado, seria (reação (II.16)):



O potencial reversível, E_r , do par xantato/dixantógeno é dado pela Equação de Nerst a seguir:

$$E_r = -0,057 - 0,0591 \log(X^-) \quad (\text{II.17})$$

Onde (X^-) é a concentração molar do xantato. Os íons xantato são oxidados na superfície do ouro na forma neutra (dixantógeno), o que demonstra que o comportamento da superfície do ouro requer a formação do dixantógeno (MARSDEN e HOUSE, 1993). As equações (II.18) a (II.20) apresentam as principais reações eletroquímicas envolvendo etilxantato e amilxantato em meio aquoso.



Experimentos de voltametria cíclica em eletrodos da platina e de ouro demonstraram que os potenciais na faixa de -0,46 a 0,0 V (vs. EPH) foram devido à adsorção e dessorção do hidrogênio (WOODS, 1971). Na região de potencial maior que 0,0V (vs. EPH) ocorre a adsorção e dessorção do oxigênio. As duas espécies adsorvidas na superfície metálica seriam obtidas do processo de transferência de carga das moléculas de água. Foi ainda observado que, na presença do coletor (etilxantato de potássio), a adsorção das duas espécies hidrogênio e oxigênio foram inibidas. A inibição da adsorção do hidrogênio deve-se à adsorção dos íons xantato, sem transferência de carga em potenciais mais negativos. Em potenciais maiores que 0,2V (vs. EPH), a presença de um pico relevante foi atribuída à formação do dixantógeno, produto da

oxidação do xantato. Na varredura reversa, a redução do dímero foi observada em potenciais menores que 0,0V (*vs.* EPH).

Os resultados de voltametria cíclica em platina e ouro obtidos por AHLBERG e BROO (1996) confirmaram os dados alcançados por WOODS (1971). Na ausência do xantato, os picos de adsorção de hidrogênio foram observados. Porém, a adição do etilxantato inibiu a geração de hidrogênio no eletrodo de metal, bem como a formação dos óxidos do metal. O xantato é oxidado na faixa entre 400 e 800 mV (*vs.* Ag/AgCl). Na varredura reversa, um pico catódico foi observado em aproximadamente -300 mV (*vs.* Ag/AgCl), correspondente à redução dos óxidos formados na varredura positiva. Este comportamento evidencia a forte adsorção do xantato na superfície metálica, inibindo os processos de oxidação. Pode-se dizer que esse mecanismo assemelha-se ao comportamento dos ácidos carboxílicos em potenciais em torno de 0,8 V (*vs.* ECS), durante sua adsorção na superfície metálica.

WOODS e GARNERD (1974), numa investigação eletroquímica e de medidas de ângulo de contato, na presença de alquilxantatos em superfícies de ouro e platina polarizadas, concluíram que o grau de hidrofobicidade do metal nobre depende da quantidade de dixantógeno adsorvido. O valor do ângulo depende das camadas de dixantógeno formadas na superfície do metal. Dessa forma, multicamadas têm que ser formadas antes de se atingir o ângulo máximo, o que é característico da adsorção dos ditiolatos. Assim neste estudo, o ângulo encontrado para o eletrodo de platina foi reportado como sendo abaixo de 68°, um valor muito próximo ao encontrado para o ouro.

II.5- Análise de superfície por espectrometria no infravermelho.

LEPPINEN *et al.* (1991) utilizaram a técnica de infravermelho para identificar as espécies de etilxantato adsorvidas em eletrodos de ouro polarizados, em pH 9,2. Para potenciais mais positivos, as intensidades das bandas, que identificam o dímero, foram maiores. De fato, a presença do dietildixantógeno adsorvido foi mais evidenciada pela presença das bandas em 1.270, 1.248, 1.112, 1.044 e 1.030 cm^{-1} , para potenciais acima de 300 mV (*vs.* EPH). Os autores observaram que os íons xantato são descompostos durante a polarização catódica em -700 mV (*vs.* EPH). As Figuras II.9 e II.10 apresentam os resultados experimentais obtidos no estudo mencionado.

MONTE (1998) obteve espectros no infravermelho por reflectância difusa a partir da interação de amil xantato de potássio com pó de ouro metálico, como pode ser observado na Figura II.11. No espectro (a) da Figura II.11 observa-se o espectro típico do ouro metálico, demonstrando que não ocorre absorção no infravermelho. No espectro (b), para o pó de ouro imerso em soluções de 0,1 mmol/L de amil xantato de potássio, em pH 10, foram identificados os picos em 1.020 e 1.064 cm^{-1} , creditados à vibração de estiramento do grupo C=S e as raiais em 1.089, 1.158 e 1.209 cm^{-1} , às vibrações simétrica e assimétrica do grupo C-O-C do amilxantato de potássio. A banda de adsorção em 1.047 cm^{-1} , no entanto, foi atribuída à vibração do estiramento assimétrico do grupo C-O-C do dixantógeno. A Figura II.12 apresenta o espectro no infra-vermelho por reflectância difusa obtido para o amil xantato de potássio, para efeitos de referência.

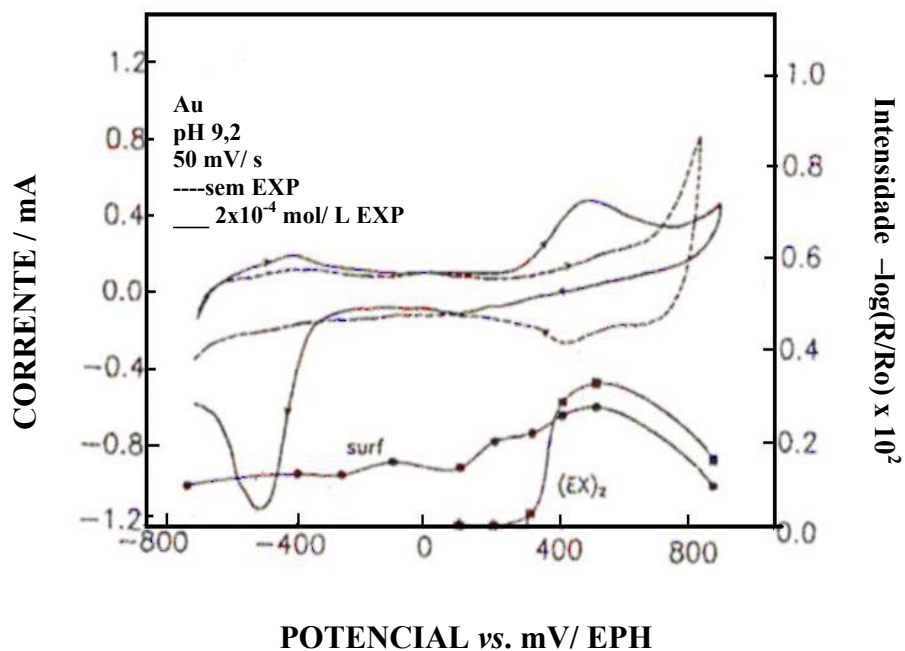


Figura II.9- Voltamogramas de ouro, em 0.05 mol/L de tetraborato de sódio na presença e ausência de soluções 2×10^{-4} mol/L de etilxantato de potássio (EXP), comparado com as intensidades das espécies adsorvidas em 1200 e 1270 cm^{-1} (LEPPINEN *et al.*, 1991).

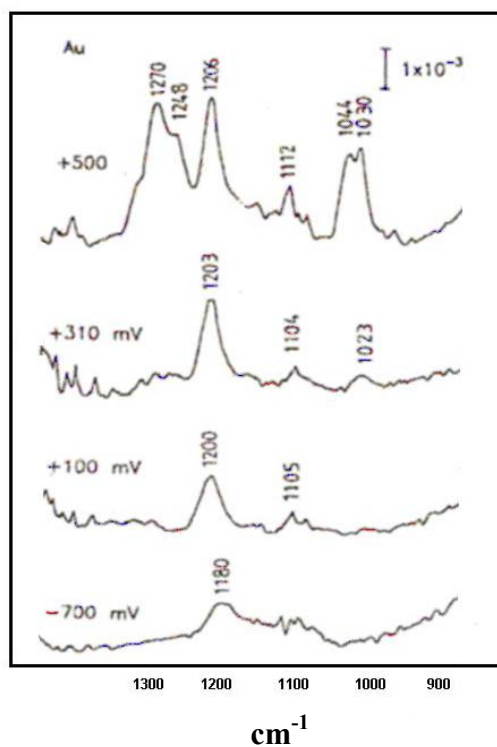


Figura II.10- Espectro no IVRD do eletrodo de Au polarizado em soluções de 2×10^{-4} mol/L de amilxantato de potássio em diferentes potenciais (LEPPINEN *et al.*, 1991).

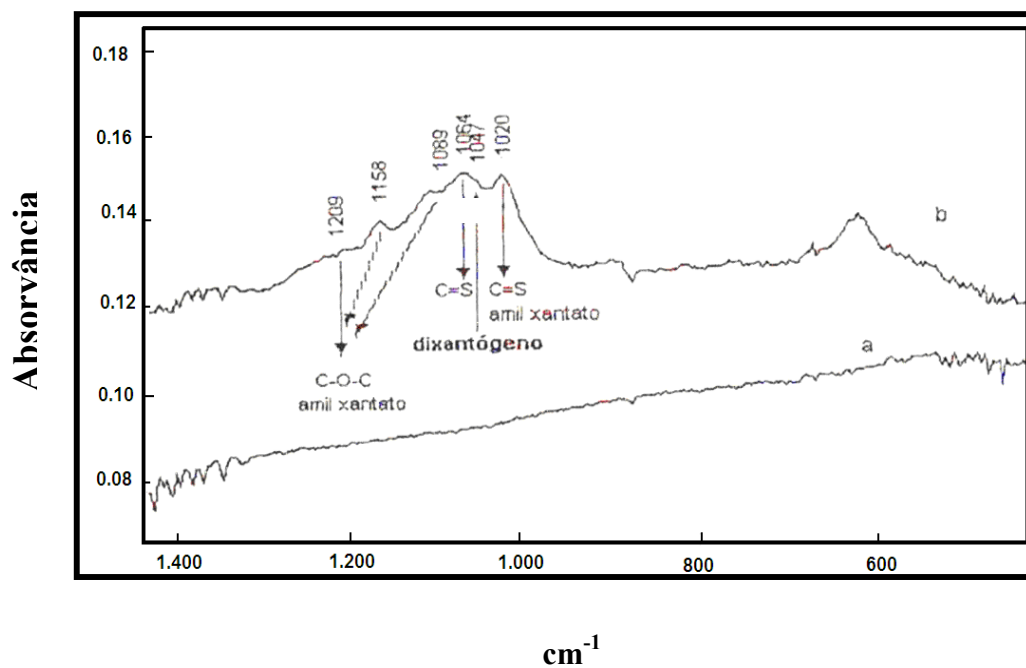


Figura II.11.-Espectro IVRD de partículas de ouro na ausência do coletor (a), e espectro diferencial quando acondicionadas em solução 0,1 mmol/L de amilxantato de potássio (b) e em pH 10 (MONTE, 1998).

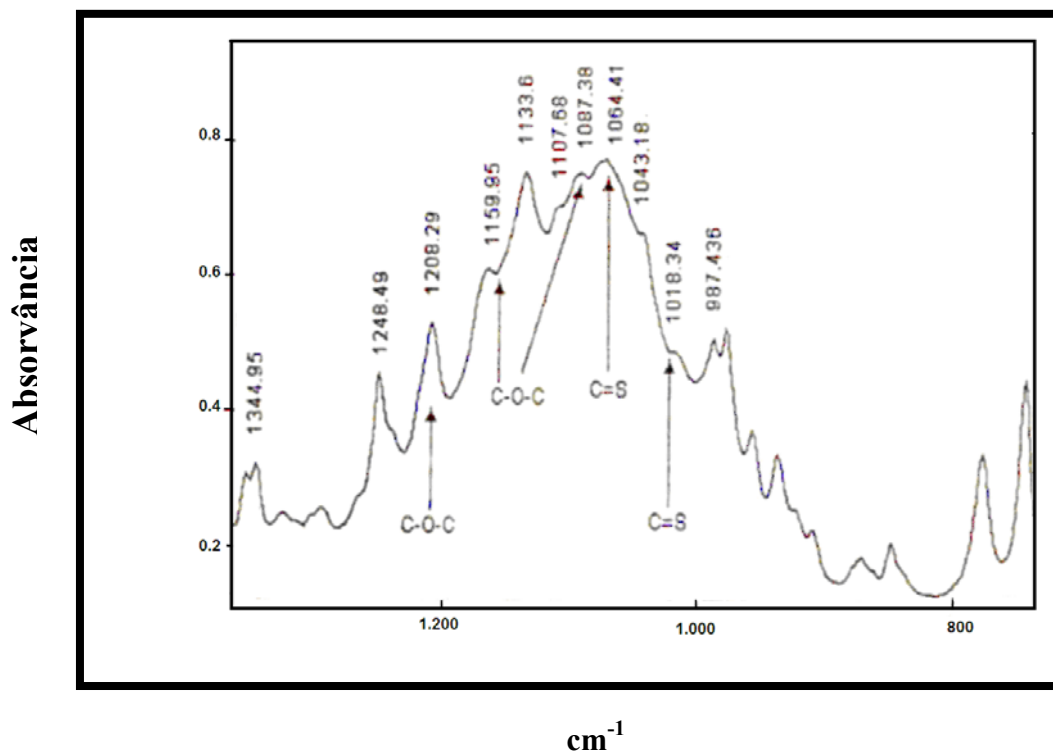


Figura II.12.-Espectro IVRD do amilxantato de potássio (AXP) (MONTE, 1998)

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1- Reagentes

Todos os reagentes utilizados no presente trabalho foram de grau analítico. A Tabela III.1 apresenta os principais reagentes e solventes utilizados no presente estudo, assim como os respectivos graus de pureza. No preparo das soluções foi utilizada água Milli-Q, cuja condutividade é de 18 M Ω .cm. Todas as soluções foram preparadas para serem imediatamente utilizadas.

Tabela III.1.- Pureza e procedência dos reagentes utilizados.

Reagentes/Solventes	Pureza(%)	Fornecedor
Amilxantato de Potássio	99,0	CEQ
Butanol	99,4	VETEC
Hexanol	98,0	VETEC
Ácido Clorídrico	99,5	Merck do Brasil S.A
Ácido Sulfúrico	99,5	Merck do Brasil S.A
Hidróxido de Potássio	99,5	Merck do Brasil S.A
Fluoreto de Sódio	99,4	QM

III.2- Ensaios de voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica tiveram como objetivo estudar a polarização do eletrodo do ouro, identificando picos de corrente e as possíveis reações associadas. O potencial foi controlado através de um potenciostato/galvanostato EG&G PAR, modelo 273 A, conectado a um microcomputador com um software M 270 para aquisição e análise dos dados obtidos. Utilizou-se a técnica do eletrodo de disco rotatório.

As medidas do potencial foram tomadas em relação ao eletrodo de referência, no caso eletrodo de calomelano saturado (ECS) **(a)**, cujo valor é 242 mV na escala padrão de hidrogênio (EPH). Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina espiralado **(b)**. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de vidro Pyrex com três compartimentos e com volume total de 400 mL **(A)**, como apresentado na Figura III. 1.

Em todos os ensaios foi usado como eletrólito de suporte o NaF de grau analítico **(d)**, na concentração de 2×10^{-2} mol/L, com a finalidade de diminuir a resistividade das soluções de alcoóis, pela sua alta solubilidade em água, e também, pela sua estabilidade em ampla faixa de potencial. Na primeira etapa dos trabalhos procederam-se aos experimentos usando-se apenas o eletrólito e variando-se os valores do pH, com velocidade de varredura de 100 mV/s. A velocidade de rotação do eletrodo de trabalho foi de 100 rpm e a área de contato, com a solução foi de $0,13 \text{ cm}^2$ **(c)**. Posteriormente, o valor de pH para cada experimento, 6,0; 9,0 e 11,0, foram corrigidos com soluções de H_2SO_4 e NaOH 1 mol/L, sendo que para cada valor de pH foram realizados ensaios a temperatura ambiente (cerca de 25°C), com as seguintes velocidades de varredura: 20, 50 e 100 mV/s. As velocidades de rotação foram de 500, 700, 900 e 1200 rpm, com a finalidade de avaliar se havia influência do transporte de massa na reação de oxidação do xantato.

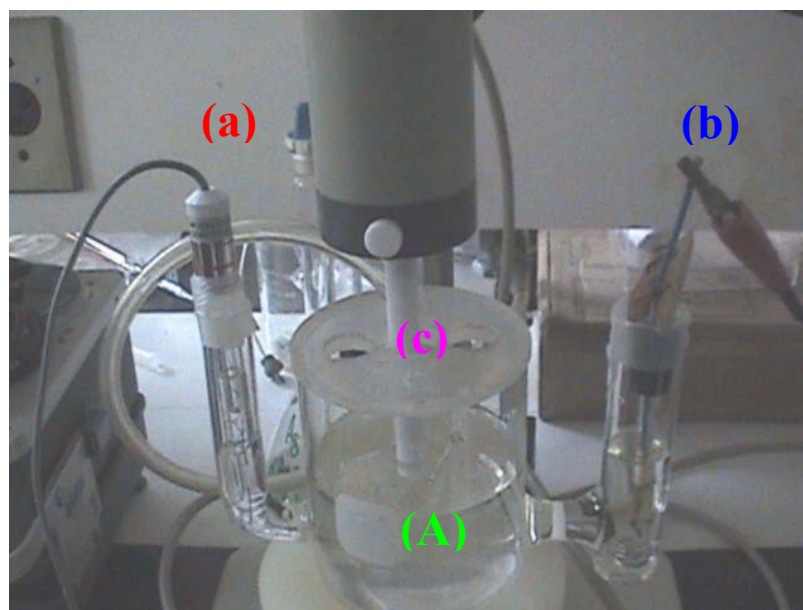


Figura III.1- Célula eletroquímica usada nas voltametrias cíclicas.

As faixas de potencial utilizadas nesses ensaios situaram-se entre -1000 e $+1000$ mV (vs. ECS). O monitoramento do pH foi feito por um medidor de pH (ORION). Em todos os experimentos a solução foi desareada com nitrogênio para manter uma atmosfera inerte, durante a realização dos experimentos.

As soluções utilizadas foram os alcoóis butanol e hexanol, em concentrações 5×10^{-3} e 1×10^{-2} mol/L, respectivamente, e 10^{-3} mol/L para o amilxantato de potássio.

III.3 - Determinação da viscosidade cinemática

A medida da viscosidade cinemática teve como objetivo avaliar as forças necessárias para promover o movimento chamado de cisalhamento, o qual ocorre sempre que o fluido é fisicamente movido ou distribuído em algum sistema. A viscosidade foi medida em um viscosímetro BROOKFIELD acoplado a um Software WINGATHER, utilizando-se uma célula cilíndrica metálica com um pêndulo, com um volume total de solução, de 20 mL. Foram testadas soluções dos alcoóis butanol e hexanol, na concentração total de 5×10^{-3} mol/L na proporção de 50:50 % v/v e o amilxantato de potássio na concentração de 1×10^{-3} mol/L. O eletrólito suporte utilizado

foi o NaF na concentração de 2×10^{-2} mol/L. As soluções foram preparadas com água Milli-Q e o valor do pH foi ajustado com soluções de 0,1 mol/L H₂SO₄ e 0,1 mol/L de NaOH.

III.4 – Medidas de ângulo de contato

Em uma parte dos experimentos foi avaliado o efeito sinérgico entre os alcoóis e o amil xantato de potássio variando-se o potencial, na faixa entre -800 mV e +800 mV (*vs* ECS), o que permitiu investigar as possíveis reações eletroquímicas. Após a avaliação dos dados das voltametrias cíclicas, foram realizadas medidas de ângulo de contato utilizando-se um goniômetro RAMÉ-HART MOD. 100-00 **(C)**, associado a uma célula eletroquímica, com o mesmo conjunto de eletrodos usados na técnica de voltametria (Figura III.2). Com o objetivo de polarizar uma placa de ouro (eletrodo de trabalho) com área de 1,87 cm², usou-se um potenciostato/galvanostato EG & G PRINCETON APPLIED RESEACH Modelo 366A **(D)**, aplicando-se os seguintes potenciais: -800,-600;-400;-200;+200,+400;+600 e +800 mV (*vs.* ECS). A placa de ouro foi cuidadosamente lixada com lixa 600, polida e lavada exaustivamente com água Milli-Q, antes de cada experimento. As soluções foram preparadas nas mesmas concentrações da voltametria cíclica, imediatamente antes do experimento. O conjunto experimental célula, goniômetro e potenciostato é apresentado na Figura III.3.

O estudo experimental consistiu das medidas de ângulo de contato de equilíbrio envolvendo bolhas de ar nas interfaces ouro/água. Após a limpeza da superfície, o eletrodo foi imerso na célula de acrílico com capacidade de 250 mL e com tampa removível **(B)**. A solução contida na célula corresponde, nos primeiros testes, ao eletrólito de suporte nos diferentes valores de pH. Posteriormente, foram realizados ensaios na presença dos alcoóis e de suas misturas, e finalmente as misturas dos alcoóis com o amilxantato de potássio, nos três valores de pH mencionados anteriormente. O

eletrodo foi polarizado por um tempo de 10 minutos nos diferentes valores de potencial, para avaliar o efeito das possíveis reações. Depois do tempo de polarização, procedeu-se à medida do ângulo de contato de equilíbrio. Este procedimento foi adotado em três diferentes locais da superfície do eletrodo de ouro, obtendo-se um valor médio do ângulo para três medições. A reprodutibilidade dos valores dos ângulos foi de $\pm 1^\circ$.

III.5- Análise de superfície por espectrometria no infravermelho.

O equipamento utilizado neste trabalho consistiu de um espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB 102, com transformada de Fourier e detetor DTGS (alanina dopada com sulfato de triglicina deuterada) e janelas de iodeto de césio (CsI). O método usado foi de reflectância difusa para a análise da superfície dos pós.

Meio grama de pó de ouro ($53 \mu\text{m}$) foi colocado em contato com 25 mL de uma mistura de alcoóis (butanol e hexanol), na concentração total de 10^{-2} mol/L, e amilxantato de potássio na concentração de 1×10^{-2} mol/L, em pH 8,0, ajustado com ácido sulfúrico. Após um tempo de contato de 2 horas, os pós foram separados por filtragem e secados a vácuo, por cerca de 12 horas, para serem analisados.

Nessas análises, 20 mg de cada amostra seca foram primeiramente homogeneizados com 200 mg de KBr e, então, 100 mg da mistura foram colocadas no recipiente do espectrômetro. Todos os espectros foram obtidos após 1000 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} . Antes de cada medida, a câmara da amostra foi purgada com gás nitrogênio de alta pureza durante, no mínimo, 60 minutos para remover CO_2 e H_2O . Os espectros obtidos com as misturas foram comparados com o padrão do ouro e do amilxantato de potássio.

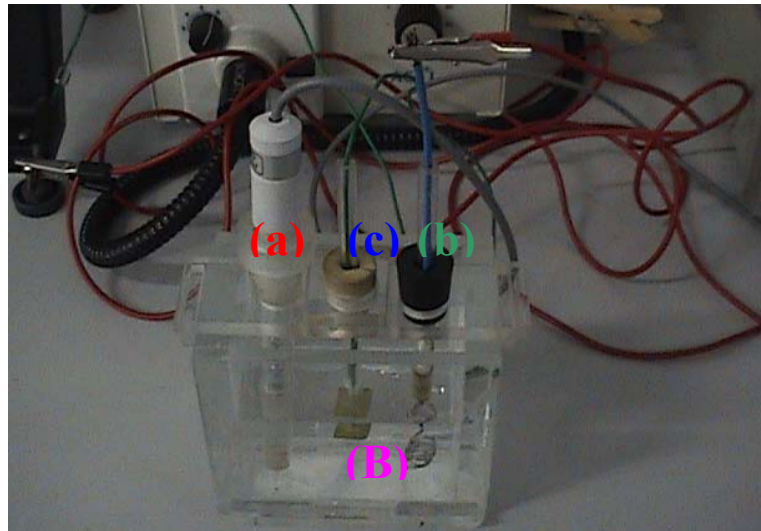


Figura III.2- Célula eletroquímica usada nas medições de ângulo de contato de equilíbrio.

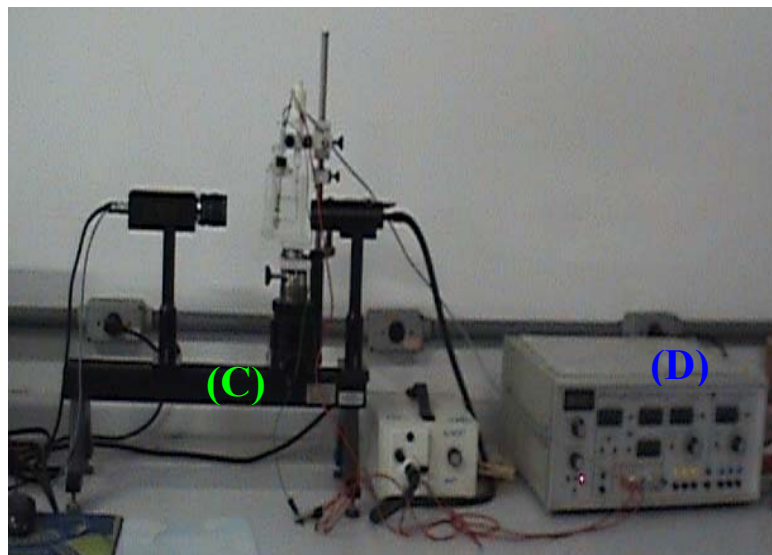


Figura III.3- Goniômetro RAMÉ-HART MOD. 100-00, conjunto de eletrodos ligados ao potenciostato EG & G PRINCETON APPLIED RESEACH Modelo 366A.

IV. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos de voltametria cíclica, medidas de ângulo de contato com eletrodo polarizado e espectroscopia no infravermelho, na presença e ausência dos alcoóis butanol e hexanol e amilxantato de potássio.

IV.1 Voltametria cíclica.

IV.1-1 Comportamento voltamétrico do ouro.

As Figuras IV.1, IV.2 e IV.3 apresentam o comportamento voltamétrico do ouro para os três valores de pH estudados, a uma força iônica constante (2×10^{-2} mol/L NaF).

A Figura IV.1, obtida em pH 6, apresenta uma onda anódica (I), na faixa de potencial em aproximadamente -600 mV (*vs.* ECS), que pode ser atribuída à adsorção de íons OH^- na superfície do ouro, formando um pico correspondente a uma camada de óxido em potenciais em torno de 200mV (II), que é precedida por uma onda inicial em -200 mV(*vs.* ECS). Um pico relevante em 850 mV (*vs.* ECS) (III), que começa em um potencial maior que 600 mV (*vs.* ECS) corresponde à interrupção do crescimento da camada de óxido concomitantemente a geração de oxigênio (WEN e LI, 1997). Na varredura reversa, a onda catódica correspondente à redução da camada de óxidos formada em (II), que aparece em 300 mV (*vs.* ECS) (STRBAC e ADZIC, 1996; TREMILIOSI *et al.* 2005). O pico (VI) pode ser atribuído à redução do O_2 gerado juntamente com a formação das multicamadas de óxido na superfície do eletrodo.

Na Figura IV. 2 pode ser observado que os picos (I) e (II) foram atenuados devido ao excesso de OH^- na solução, que propicia a sua adsorção na superfície do ouro,

com posterior oxidação em potenciais mais elevados, até o pico (III) em cerca de 900 mV(vs . ECS). Os picos (V) e (VI) são análogos aos da Figura IV.1.

À medida que se aumenta a concentração de OH^- , observa-se na Figura IV.3, obtida em pH 11, um realce na pré-onda que precede o pico (II) e um aumento da área sobre a curva associada ao pico (V), correspondente à redução dos óxidos formados durante a varredura anódica.

O comportamento voltamétrico do ouro em meio alcalino foi estudado por WEN e LI (1997), que propuseram um mecanismo apresentado na Tabela IV.1.

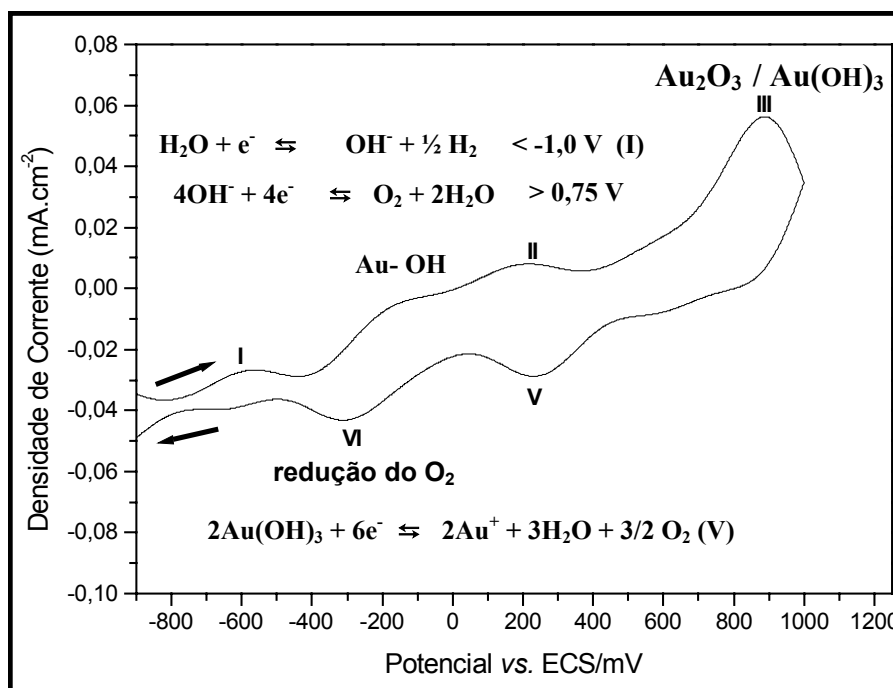


Figura IV.1- Comportamento voltamétrico do ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

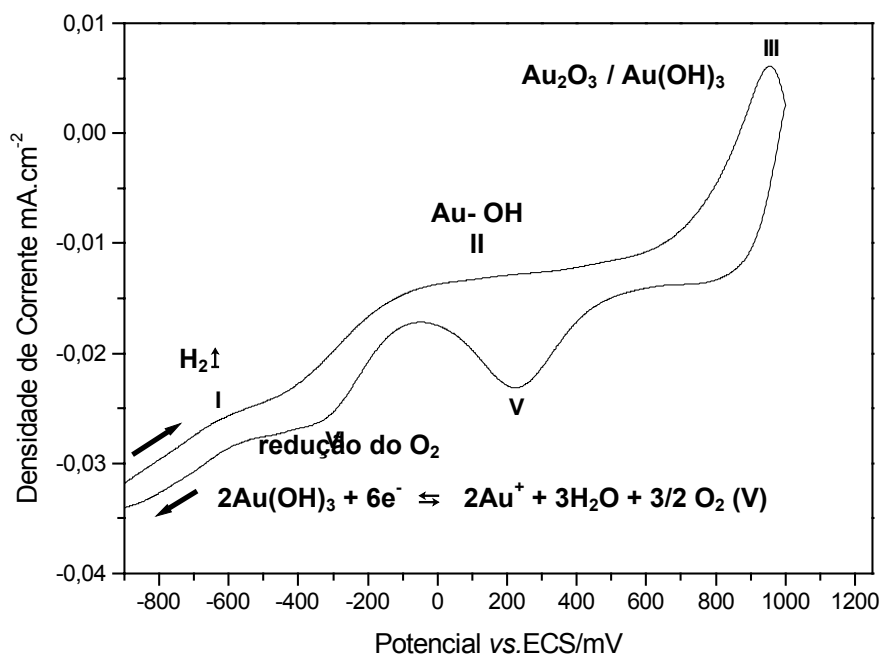


Figura IV.2- Comportamento voltamétrico do ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

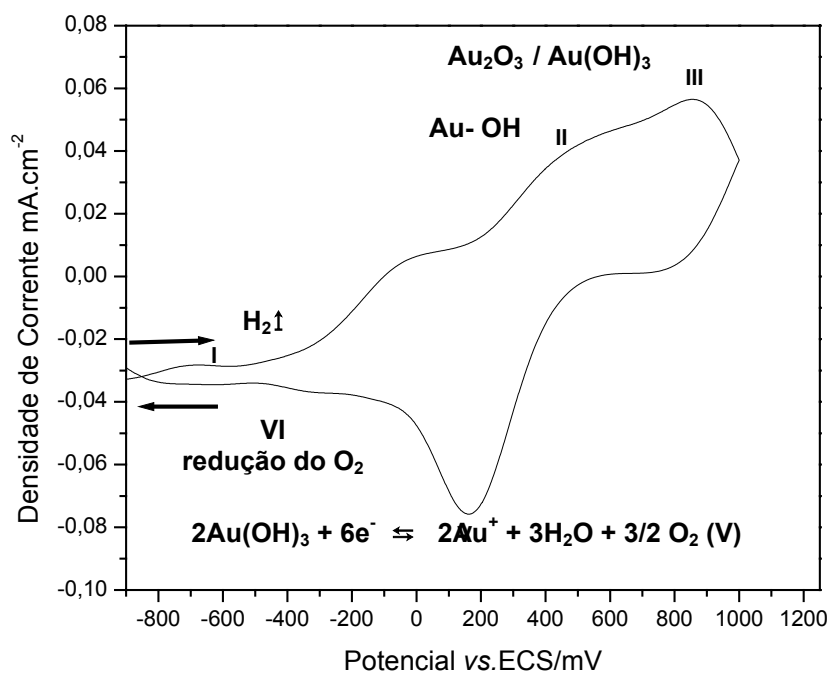
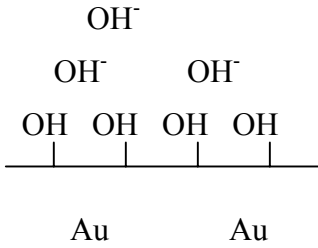
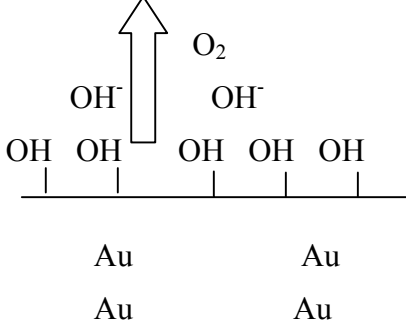
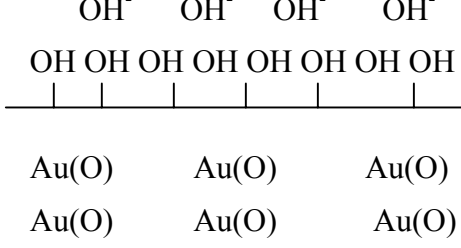
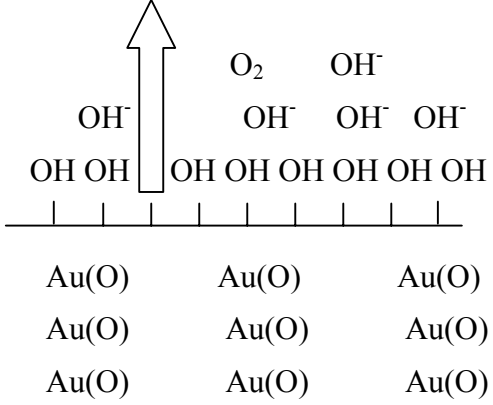


Figura IV.3-Comportamento voltamétrico do ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 11, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

TABELA IV.I – Mecanismo de

adsorção dos grupos hidroxila na superfície do ouro (WEN e LI, 1997).

<p>a)</p> 	<p>a) Superfície metálica com poucos grupos OH^-</p>
<p>b)</p> 	<p>b) A ocupação dos íons OH^- se intensifica na superfície metálica com o aumento do estado de saturação dos grupos $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. Com o aumento do potencial, ocorre a evolução do oxigênio.</p>
<p>c)</p> 	<p>c) Para potenciais mais positivos, os íons OH^-, são deslocados da superfície metálica impedindo a geração de oxigênio, favorecendo a formação da camada de óxido inicial.</p>
<p>d)</p> 	<p>d) Em um estágio final a saturação dos grupos $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ocorre novamente e se acentua a formação de multicamadas, levando mais uma vez à evolução do oxigênio.</p>

IV.1-3 Comportamento voltamétrico de alcoóis alquílicos.

Na Figura IV.4 apresenta-se uma onda anódica (I) no potencial 0,42 mV (*vs.* ECS) correspondente ao primeiro estágio da oxidação do butanol, que começou em potenciais negativos próximos ao valor do potencial padrão, $E^{\circ} = -220$ mV (*vs.* ECS). Um pico positivo (II) surge em um potencial mais positivo 655 mV (*vs.* ECS) correspondente à possível formação de aldeído, e um pico (III) na varredura anódica em um potencial de 970 mV (*vs.* ECS) atribuído à presença do ácido carboxílico. Picos negativos (V) e (VI) na varredura catódica nos potenciais 252 e -200 mV (*vs.* ECS), respectivamente, mostram a proporcionalidade dos produtos formados na varredura anódica e a dessorção dos íons hidroxila. A onda (IV) na varredura catódica representa mais uma oxidação do álcool. Por outro lado, as intensidades de todos os picos apresentados são proporcionais às velocidades de varredura.

Na Figura IV. 5 observa-se um comportamento semelhante ao apresentado na Figura IV.4. Porém, a intensidade dos picos (II) e (III), nos potenciais 622 e 976 mV (*vs.* ECS), associados à oxidação do álcool para formação de aldeído e ácido carboxílico, respectivamente, é bem maior, neste pH avaliado (pH 9). Além disso, eles aparecem em potenciais mais baixos, o que está coerente com a reação (II.11), que indica a geração de íons H^{+} como produto da oxidação dos alcoóis. Valores de pH mais elevados devem conduzir a um consumo dos prótons produzidos, facilitando a reação. Os picos catódicos obtidos na varredura reversa, representados pelos picos (V e VI) indicam intensidades maiores em função da velocidade de varredura corroborando que a eletro-oxidação dos alcoóis primários não é um processo de transferência de carga totalmente reversível, já que experimenta variação em função da velocidade de varredura (LEE *et al.*, 2006).

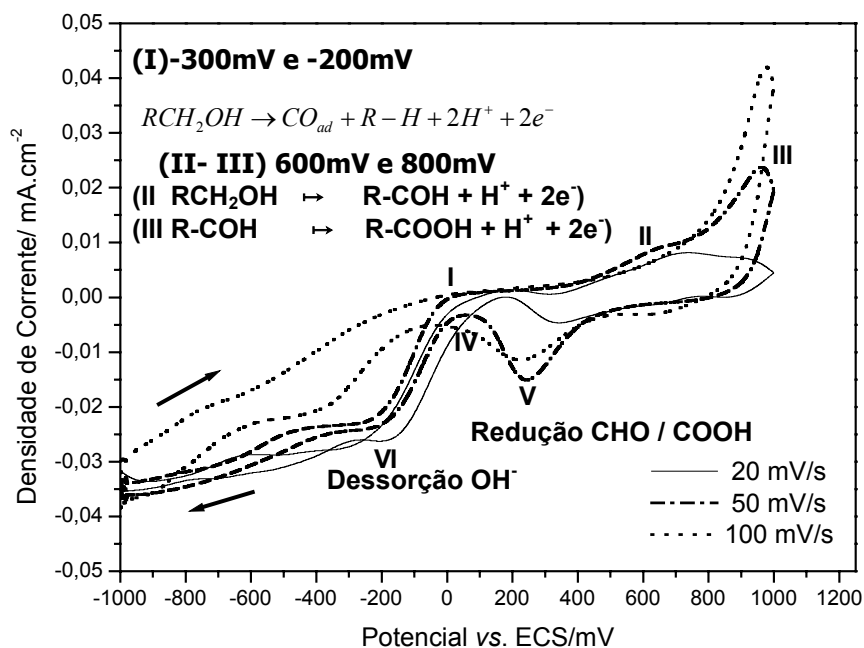


Figura IV.4- Comportamento voltamétrico do butanol na concentração 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 6, com $v=20, 50$ e 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.

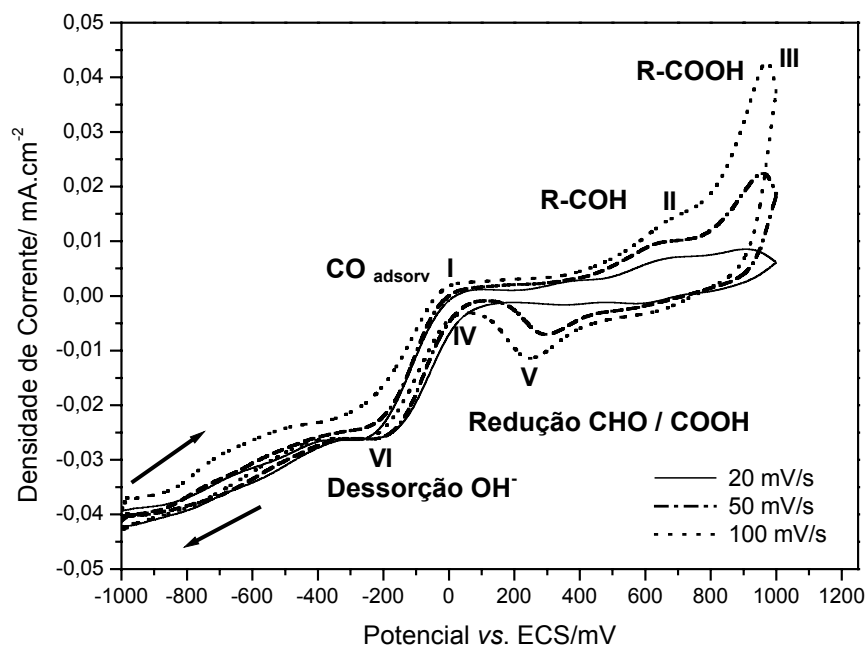


Figura IV.5- Comportamento voltamétrico do butanol na concentração 5×10^{-3} mol/L, no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 9, com $v=20, 50$ e 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.6 apresenta-se o comportamento voltamétrico do butanol em função da velocidade de varredura, em pH 11. A presença de uma maior quantidade dos grupos hidroxila poderá levar a oxidações muito fortes gerando uma maior quantidade de produtos intermediários. Nas varreduras de 20 e 50 mV/s o aparecimento de um pico anódico (II) no potencial 326 mV(*vs.* ECS) pode ser atribuído à formação de aldeído em potenciais baixos e um pico positivo (III) no potencial 960 mV(*vs.* ECS) característico da formação do ácido carboxílico. Por outro lado, na varredura de 100 mV/s, observa-se um comportamento diferente. O deslocamento do pico (II) para o potencial 683 mV/s (*vs.* ECS) mostra que a formação do aldeído pode levar mais rapidamente à sua oxidação para ácido carboxílico. Os picos da varredura reversa (V) e (VI) mostram a correlação com a formação das espécies intermediárias na varredura positiva.

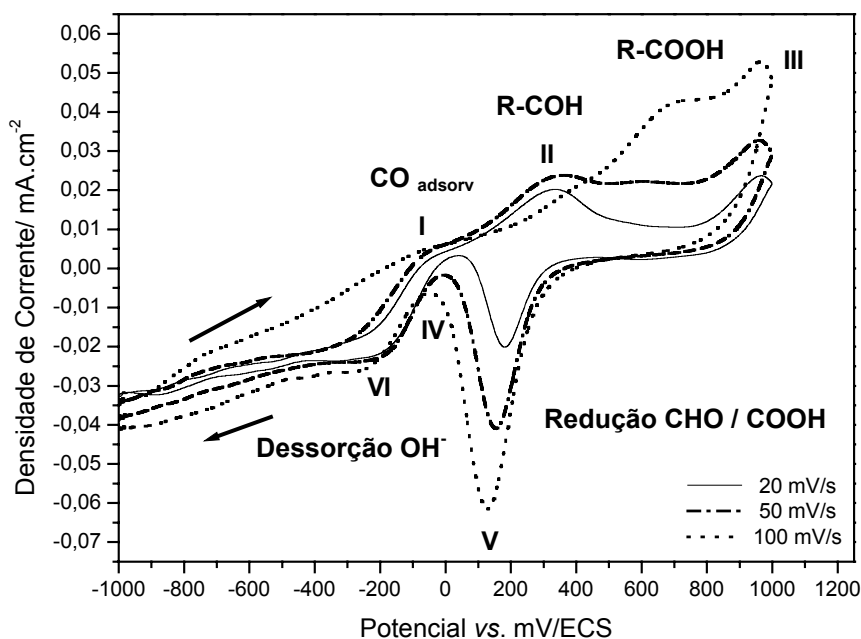


Figura IV.6- Comportamento voltamétrico do butanol no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 11, com $v = 20, 50$ e 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.7 são apresentados os voltamogramas cíclicos, em função da velocidade de varredura, na presença de hexanol (5×10^{-3} mol/L) e em pH 6. Observa-se,

na varredura anódica, a existência de uma onda (I) que começa em -320 mV(vs. ECS). Isto pode ser indicativo do início da oxidação do hexanol na superfície do ouro. Outra onda positiva (II) próxima a 650 mV(vs. ECS) pode estar associada à formação do aldeído e, posteriormente, o surgimento de uma onda no potencial 970 mV (vs. ECS) correspondente à formação do ácido carboxílico. A intensidade dos picos catódicos (V) e (VI) na varredura reversa é proporcional à quantidade das espécies formadas na varredura anódica.

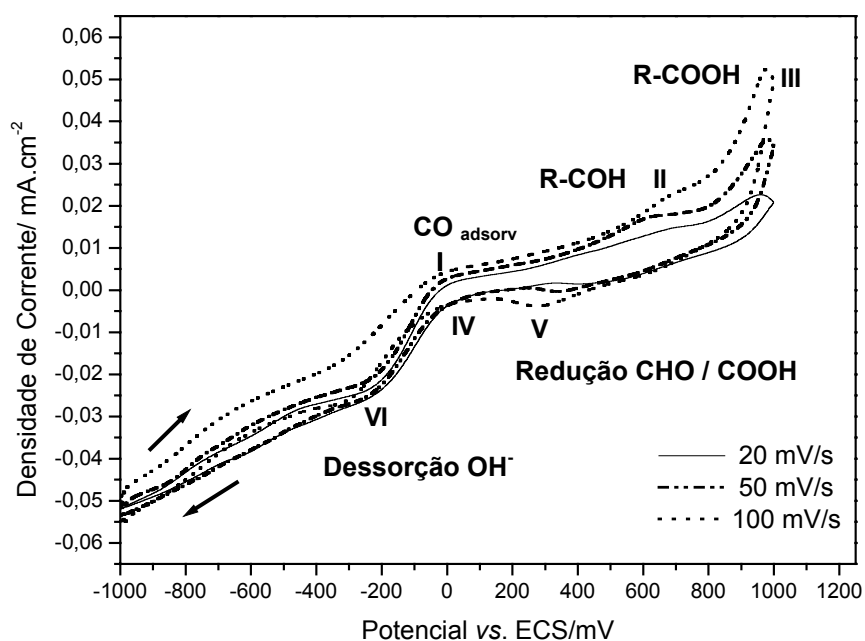


Figura IV.7- Comportamento voltamétrico do hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 6, com $v = 20, 50$ e 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.8 são apresentados voltamogramas cíclicos representativos da eletro-oxidação das soluções de hexanol, em uma concentração de 5×10^{-3} mol/L, em pH 9. As diferentes velocidades de varredura testadas confirmam que a presença de uma maior quantidade de íons OH^- dão origem a um incremento das espécies intermediárias que se apresentam nos picos (II) e (III) nos potenciais 586 e 970 mV (vs. ECS), para

aldeídos e ácidos carboxílicos, respectivamente. Na varredura negativa, os picos (V) e (VI) são correspondentes à redução das espécies formadas na varredura anódica e apresentam um aumento da densidade de corrente à medida que se aumenta a velocidade de varredura.

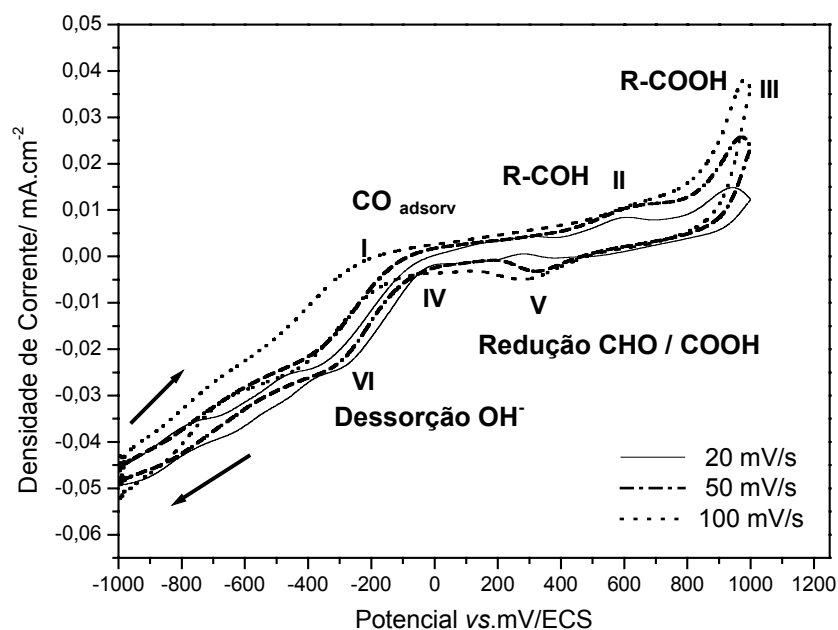


Figura IV.8-Comportamento voltamétrico do hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 9, com $v = 20, 50$ e 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.

A Figura IV.9 mostra o comportamento das soluções do hexanol (5×10^{-3} mol/L), em pH 11, em função da velocidade de varredura. Os voltamogramas mostram que a eletro-oxidação do álcool tem lugar em um potencial de -400 mV/s (vs. ECS) mais negativo que o potencial de oxidação dos alcoóis primários encontrado na literatura. Este resultado pode estar associado à presença de maior quantidade dos grupos hidroxila. Na varredura anódica, os picos de formação de aldeído e ácido carboxílico surgem nos potenciais 337 e 943 mV/s (vs. ECS), respectivamente. Na varredura catódica, a presença de um pico adicional (IV), de oxidação do álcool, é mais

relevante com o aumento da velocidade da varredura. Os demais picos catódicos da varredura reversa [(V) e (VI)] são análogos aos picos positivos da varredura anódica e mostram que à medida que se forma uma maior quantidade de espécies oxidadas, as intensidades dos picos catódicos aumentam, com o incremento da velocidade da varredura, para densidades de correntes mais negativas de $-0,015$ até $-0,04 \text{ mA.cm}^{-2}$.

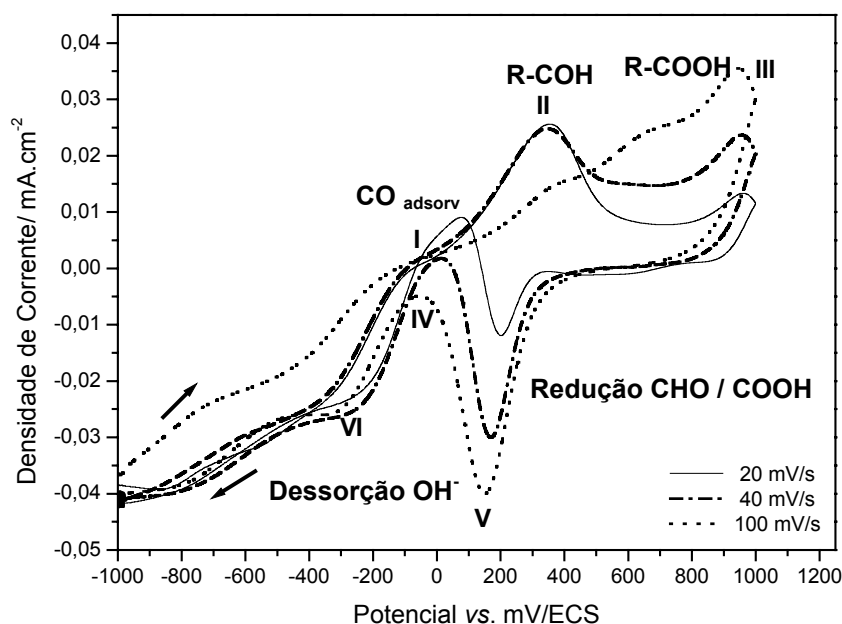


Figura IV.9-Comportamento voltamétrico do hexanol na concentração $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ no ouro, em solução $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ de NaF em pH 11, com $v= 20, 50$ e 100 mV/s e $\omega = 100 \text{ rpm}$.

A Figura IV.10 apresenta os voltamogramas da eletro-oxidação dos alcoóis (na concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) no eletrodo de ouro, na presença de eletrólito (NaF), na concentração de $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ e em pH 6. O comportamento voltamétrico do ouro na ausência dos alcoóis é mostrado nesta figura para fins de comparação. Pode ser observado que, de um modo geral, os picos e ondas na ausência de álcoois também são observados na presença destes, porém, de uma forma mascarada, devido às reações de oxidação dos álcoois. Em $-240 \text{ mV (vs. ECS)}$, para o butanol, e $-400 \text{ mV (vs. ECS)}$, para

o hexanol, as respectivas ondas atenuadas correspondem à desidrogenação eletro-oxidativa na superfície do ouro, o qual é oxidado livremente levando à quimissorção do CO, segundo a equação (IV.1) (YÁÑEZ *et al*, 2003).



onde, R = grupo alquílico.

O surgimento da onda anódica em 200 mV (*vs.* ECS) poderia indicar o começo da formação das espécies intermediárias, correspondentes aos picos formados nos potenciais 390 e 970 mV (*vs.* ECS) para o butanol e, no hexanol observa-se apenas um pico relevante, no potencial de 950 mV (*vs.* ECS). As intensidades desses picos devem estar associadas à maior concentração das espécies intermediárias, aldeídos e ácidos carboxílicos. Observa-se também na varredura anódica, que os picos (I) (II) são inibidos e o pico (III), associado à formação de óxidos na superfície do ouro (na ausência de álcoois) diminui sua intensidade quando na presença de álcoois e/ou de seus produtos de oxidação. O pico (IV) observado na varredura catódica em um potencial menor que 0 mV (*vs.* ECS) pode ser atribuído a uma nova oxidação do álcool. A redução da intensidade desse pico possivelmente deve-se à reação química entre as espécies hidrofílicas formadas na varredura anódica e os produtos intermediários. Comportamento semelhante foi observado por WOODS (1971) na adsorção de xantato nas superfícies limpas de cobre, levando à inibição das camadas do óxido.

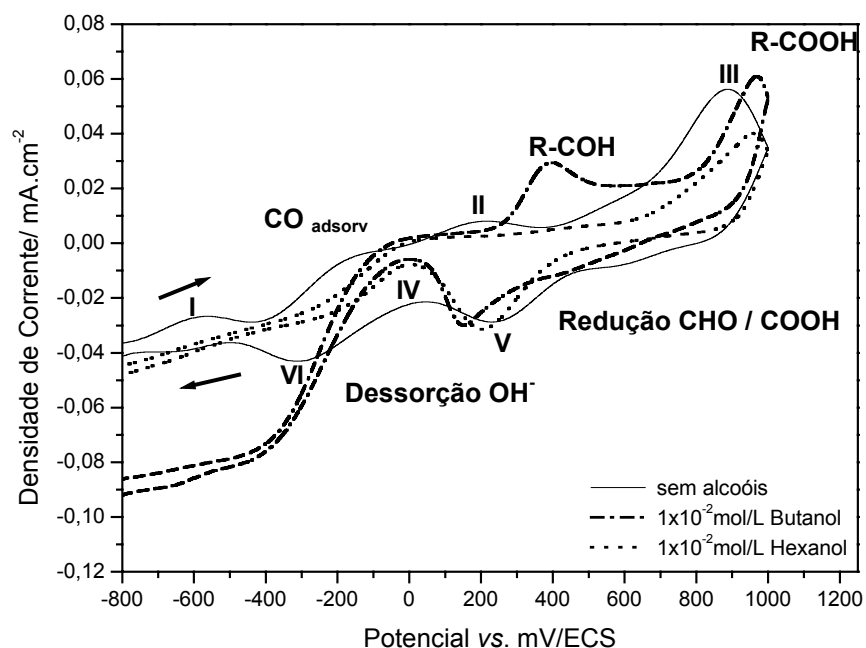


Figura IV.10- Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6, com $v=100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.11 apresenta-se as voltametrias cíclicas dos alcoóis butanol e hexanol no eletrodo de ouro, para uma concentração de 1×10^{-2} mol/L em pH 9. Na varredura anódica, o surgimento de ondas nos potenciais -267 e -348 mV(vs. ECS) para o butanol e hexanol, respectivamente, podem ser atribuídas à oxidação dos alcoóis. O potencial inicial mais negativo (-348 mV), apresentado pelo hexanol, deve-se ao maior tamanho da parte apolar da molécula, facilitando o deslocamento das moléculas de água e íons hidroxila da interface metal- solução (YAÑEZ *et al.*, 2002). Os picos anódicos relevantes na varredura positiva para os dois tipos de alcoóis apresentam valores muito próximos. Assim, os picos de corrente anódica em potenciais da ordem de 645 e 915 mV (vs. ECS), obtidos para ambos os alcoóis, podem ser atribuídos à formação de aldeídos e ácidos carboxílicos, respectivamente. Por outro lado, os picos II e III são reduzidos na varredura catódica pela presença das espécies intermediárias. Na varredura catódica, a presença do pico (V) nos potenciais maiores que 250 mV(vs. ECS) é

atribuída à redução das espécies hidrofílicas na superfície do ouro. O pico (VI) em potenciais mais negativos deve-se a dessorção dos grupos hidroxila (STRBAC e ADZIC, 1996).

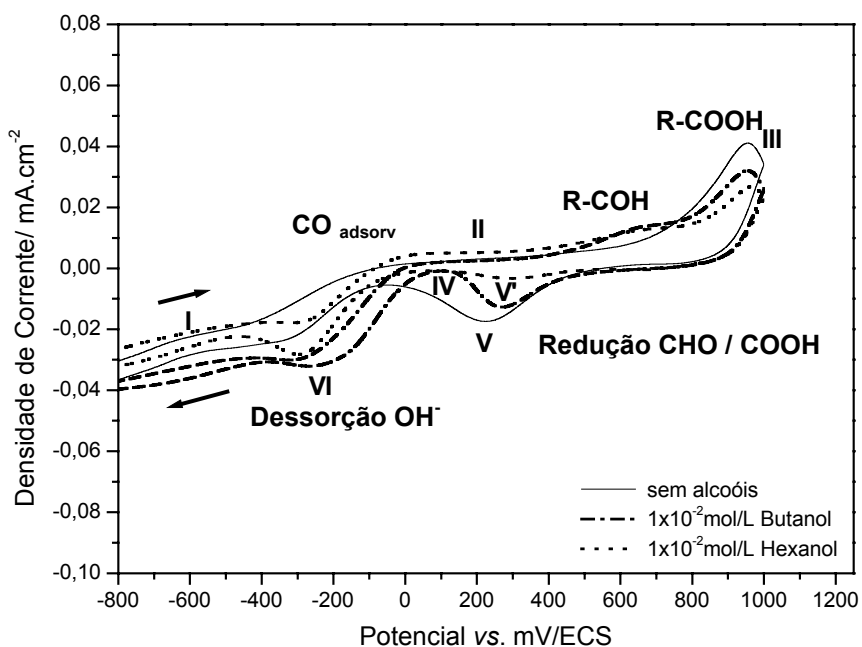


Figura IV.11- Comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 9, com $v=100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.12 apresenta-se o comportamento voltamétrico dos alcoóis butanol e hexanol, na concentração de 1×10^{-2} mol/L e em pH 11, identificado pelas ondas atenuadas próximas a -600 mV (vs. ECS) atribuídas à presença dos íons hidroxila adsorvidos na superfície (ABU-RABI *et al.*, 2007). Em potenciais mais positivos, observa-se o surgimento de dois picos anódicos em 348 e 970 mV (vs. ECS) para o hexanol, correspondentes à formação dos aldeídos e ácidos carboxílicos, respectivamente. Os valores de potencial de oxidação do hexanol e do butanol obtidos neste trabalho estão em concordância com os obtidos por HITMI *et al.* (1994).

O pico obtido na varredura catódica para potenciais próximos a 200 mV (vs. ECS) corresponde à redução das espécies oxidadas dos alcoóis em estudo. Porém, as

intensidades distintas, indicam uma intensa dessorção dos óxidos, representado pelo pico (V). Outro fenômeno importante que ocorre na área anódica é a formação do CO que inibe a adsorção das moléculas da água, como também dos ânions no eletrodo. A camada de CO pode coincidir com a fração dos sítios de hidrogênio na superfície, levando também à redução do pico correspondente de H₂, em potenciais muito baixos. Outro pico catódico(VI) próximo a -300 mV(vs. ECS), identifica a dessorção dos grupamentos OH⁻.

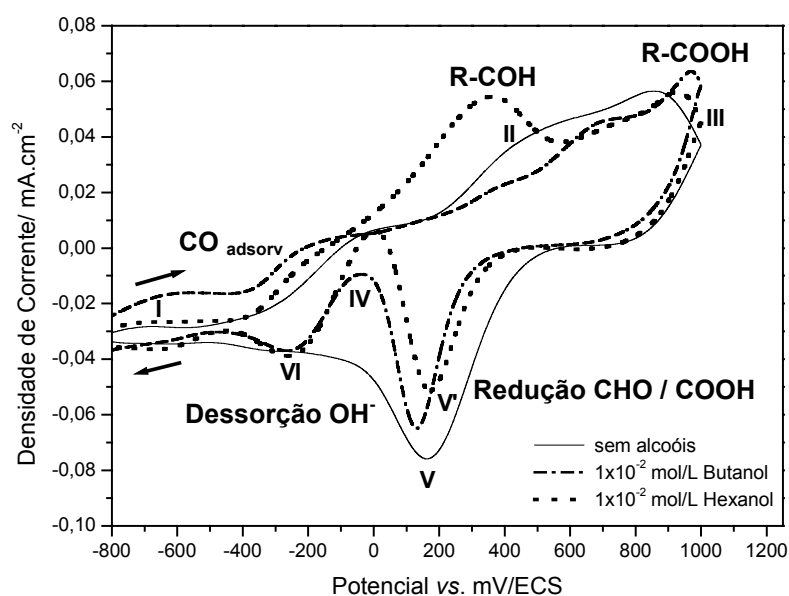


Figura IV.12- Comportamento voltamétrico do butanol e hexanol no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 11, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.13 observa-se o comportamento voltamétrico do butanol e do hexanol em função de suas proporções e em pH 6. Para 50:50 e 20:80% v/v de butanol : hexanol, na concentração total de 1×10^{-2} mol/L, foram identificados picos anódicos, nos potenciais de 652 e 970 mV(vs. ECS), correspondentes à formação de aldeído e ácido carboxílico, respectivamente, porém com intensidades diferentes. A intensidade é proporcional ao aumento da quantidade de produtos intermediários formados na proporção de 20:80% v/v, devido à predominância do hexanol, de maior número de

cadeia hidrocarbônica. Os produtos intermediários reagem quimicamente com os óxidos e grupamentos hidroxila adsorvidos na superfície do ouro metálico. Este fenômeno é confirmado durante a varredura catódica, pela presença de ondas bem atenuadas, próximas a 250 mV(*vs.* ECS), observadas apenas com a adição dos alcoóis em diferentes proporções, podendo ser atribuídas a uma intensa redução dos óxidos e dos grupos hidroxila na superfície do ouro. Conforme mostra o voltamograma da Figura IV.13, o pico catódico (V) obtido é bem mais intenso na ausência dos alcoóis. Em pH 9, a maior concentração de espécies eletroativas (OH⁻) favorece as reações de eletro-oxidação dos alcoóis, como pode ser observado nos voltamogramas da Figura IV.14. Conforme mencionado, o pico catódico V é ainda menos relevante na presença dos alcoóis, por causa da redução intensa dos produtos hidrofílicos.

Na Figura IV.15 observam-se os voltamogramas obtidos em pH 11, para as diferentes proporções de alcoóis e uma concentração total de 1×10^{-2} mol/L. O aumento da concentração de espécies hidroxila no meio aquoso reflete na intensificação da onda anódica, correspondente à formação dos aldeídos, em potenciais próximos a 360 mV(*vs.* ECS), minimizando a produção do ácido carboxílico. Desta forma, o pico catódico (V), correspondente à redução das espécies hidrofílicas, que aparece em 200 mV (*vs.* ECS), é bem mais intenso (em particular, para a proporção 50:50% v/v), quando comparado aos voltamogramas dos alcoóis obtidos em pH 6. Este fenômeno poderia indicar que o ácido carboxílico é a espécie que predomina na reação de redução dos produtos hidrofílicos adsorvidos no eletrodo de ouro.

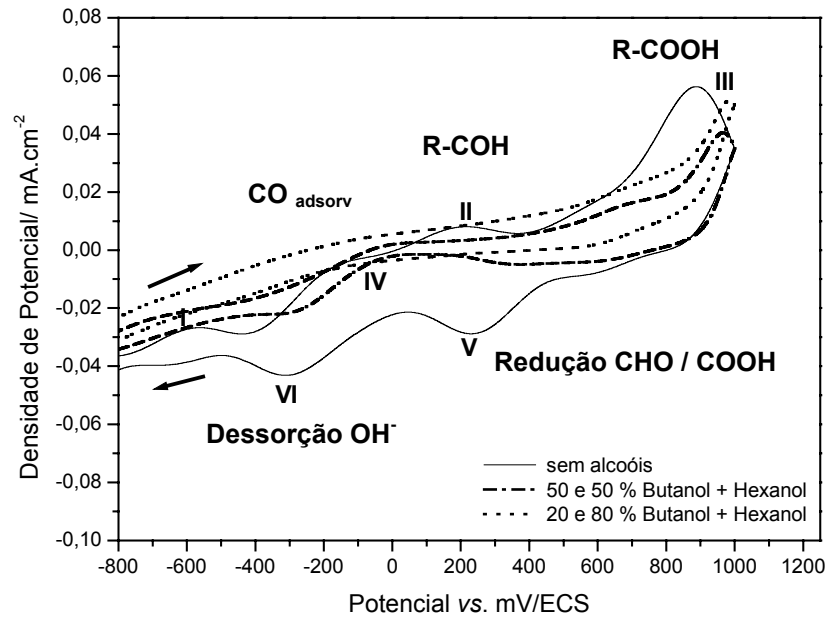


Figura IV.13-Comportamento voltamétrico do butanol e hexanol em função das proporções no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 6, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

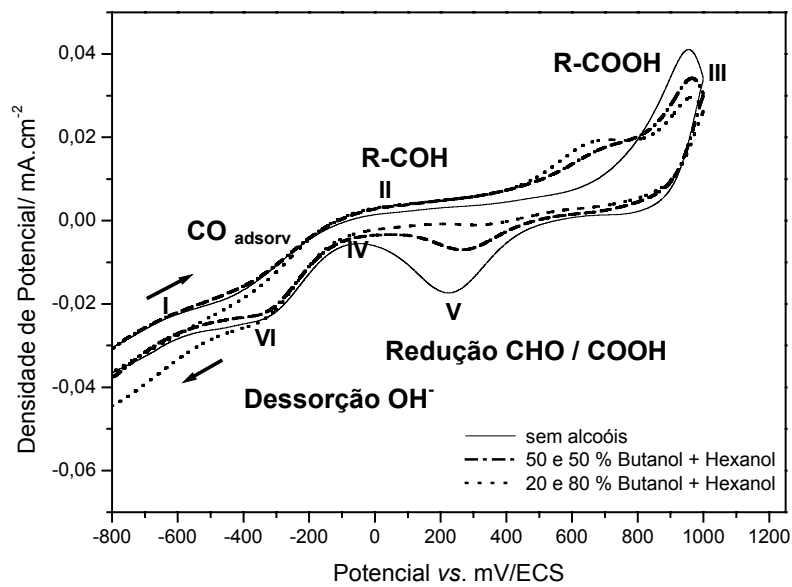


Figura IV.14-Comportamento voltamétrico do butanol e hexanol em função das proporções no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 9, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

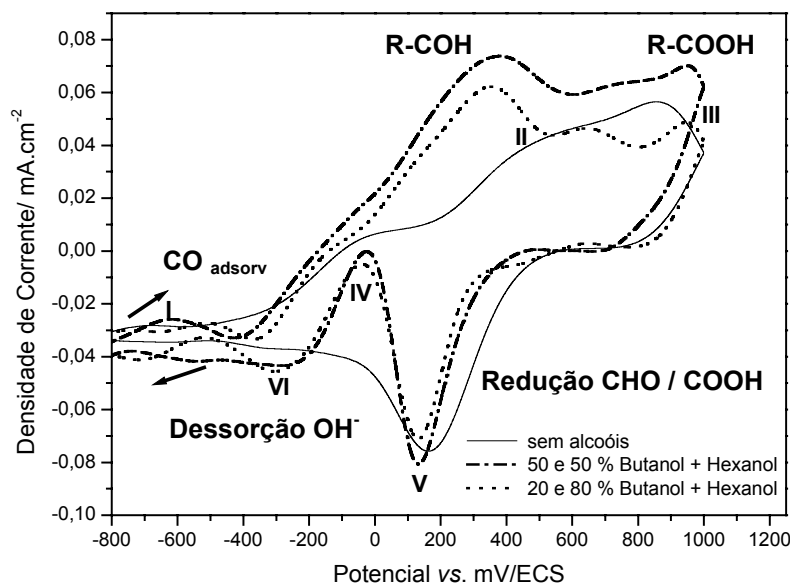


Figura IV 15- Comportamento voltamétrico do butanol e hexanol em função das proporções no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH11, com $v= 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.16 apresenta-se o comportamento voltamétrico clássico do tio coletor, amilxantato de potássio, em pH 6 e na concentração de 1×10^{-3} mol/L, adsorvido no eletrodo de ouro. Na varredura anódica, observa-se o surgimento de uma onda positiva (I) que começa em potenciais maiores que 100 mV(vs. ECS), chegando a um patamar, em potenciais próximos a 300 mV(vs. ECS), correspondente à formação do diamildixantógeno. Na varredura catódica, observa-se uma onda (II) em 230 mV(vs. ECS) atribuída à redução do óxido adsorvido no eletrodo de ouro. O formato da curva obtido na varredura catódica é característico de uma reação irreversível do amilxantato na superfície do ouro (AHLBERG e BROO, 1996).

IV.1-3 Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio.

Na Figura IV.16 apresenta-se o comportamento voltamétrico clássico do coletor amilxantato de potássio, em pH 6 e na concentração de 1×10^{-3} mol/L, adsorvido no eletrodo de ouro. Na varredura anódica, observa-se o surgimento de uma onda positiva

(I) que começa em potenciais maiores que 100 mV(vs. ECS), chegando a um patamar, em potenciais próximos a 300 mV(vs. ECS), correspondente à formação do diamildixantógeno. Na varredura catódica, observa-se uma onda (II) em 230 mV(vs. ECS) atribuída à redução do óxido adsorvido no eletrodo de ouro. O formato da curva obtida na varredura catódica é característico de uma reação irreversível do amilxantato na superfície do ouro (AHLBERG

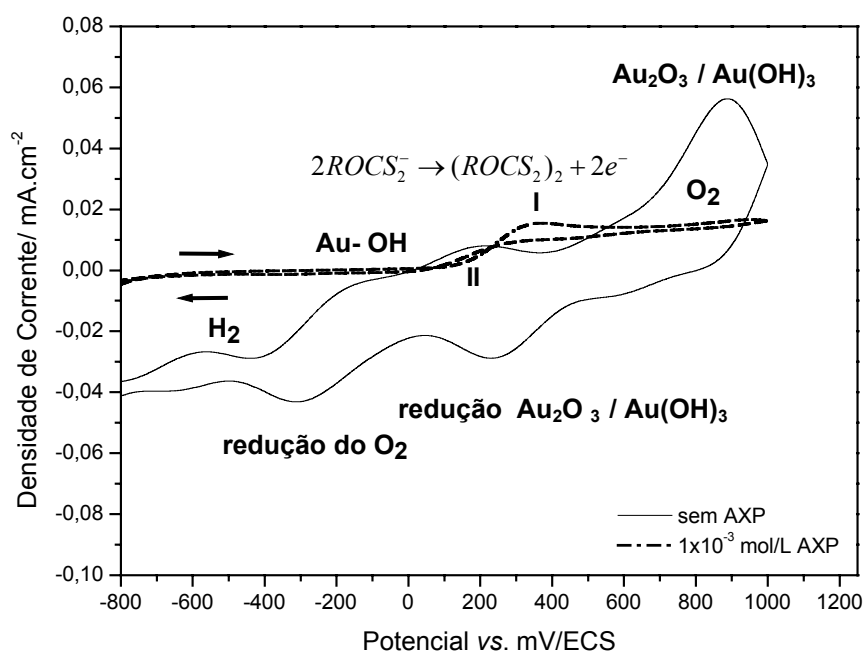


Figura IV.16-Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio no ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF em pH 6, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.17 apresenta-se a curva voltamétrica de amilxantato de potássio, na concentração de 1×10^{-3} mol/L e em pH 9 no eletrodo de ouro. A curva voltamétrica do ouro é apresentada para fins de comparação. Na presença do amilxantato de potássio, o voltamograma mostra uma onda anódica (I) em potenciais próximos a 0 mV (vs. ECS) correspondente à formação do diamildixantógeno. Este potencial é próximo ao potencial reversível $E = 240$ mV (vs. EPH) para a seguinte reação:



onde $E^0 = -159 \text{ mV (vs. EPH)}$

A redução do diamildixantógeno requer sobrepotencial (LEPPINEN *et al*, 1991), pois se tem o surgimento de uma onda catódica (III) na faixa de potencial muito negativo em $-300 \text{ mV (vs. ECS)}$. Este resultado está de acordo com os obtidos por WOODS (1971). A onda atenuada observada em $-400 \text{ mV (vs. ECS)}$, na varredura anódica, pode ser atribuída a presença do ânion AX^- .

Com o aumento da concentração de hidroxila (Figura IV.18), o processo de oxidação do amil xantato inicia-se em potenciais menores que 0 V (vs. ECS) , atingindo um patamar no potencial de 200 mV (vs. ECS) , atribuído à formação do diamildixantógeno. Na varredura catódica, o surgimento do pico (II) em 200 mV (vs. ECS) , corresponde a redução do óxido formado no eletrodo de ouro. Porém, em potenciais mais negativos e próximos a $-370 \text{ mV (vs. ECS)}$ têm-se a presença de uma onda atenuada (III), que pode ser atribuída à redução do diamildixantógeno.

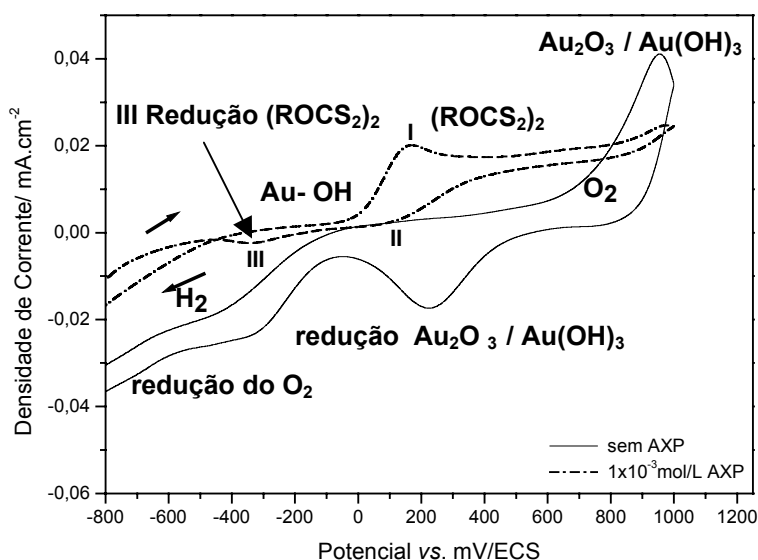


Figura IV.17-Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio no ouro em solução $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ de NaF, pH 9, com $v = 100 \text{ mV/s}$ e $\omega = 100 \text{ rpm}$.

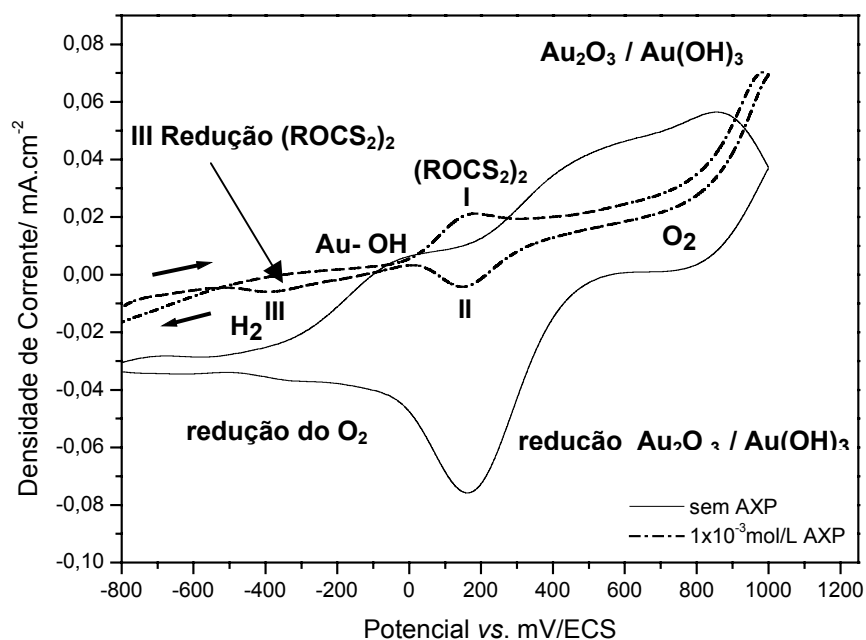


Figura IV.18- Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio no ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, pH11, com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

O efeito da adição do butanol na eletro-oxidação do amilxantato de potássio na superfície do ouro, para diferentes velocidades de varredura e em pH 6, é mostrado na Figura IV.19. A onda anódica na varredura positiva (I), correspondente à formação do diamildixantógeno permanece no potencial próximo a 200 mV(vs. ECS), indicando que o álcool atua na área catódica. Conforme pode ainda ser observado nesta figura, a densidade de corrente relativa à formação do dímero é proporcional ao aumento da velocidade da varredura. Na varredura reversa, a onda catódica correspondente a redução do óxido de ouro aparece em 340 mV(vs. ECS). O comportamento dessa onda catódica é independente da velocidade de varredura, pois o amilxantato não reage quimicamente com as espécies hidrofílicas (OH^- e óxidos). Uma segunda onda catódica, em uma faixa de potencial entre -300 e -500 mV(vs. ECS) é atribuída à redução do diamildixantógeno formado na varredura anódica.

Na Figura IV.20 apresenta-se o comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio em contato com os alcoóis, butanol e hexanol, nas proporções 50:50 e 20:80 % v/v e em pH 6, no eletrodo de ouro. Na varredura anódica apresenta-se uma onda (I) no potencial próximo a 100 mV(vs. ECS) atribuída à formação do diamildixantógeno. Para a proporção de 20:80% v/v, a formação do dímero tem lugar em potenciais ainda menores, próximos a 0 mV(vs. ECS), pela maior concentração do hexanol na mistura. A presença de uma onda anódica atenuada, no potencial próximo a 620 mV(vs. ECS), pode ser correlacionada à formação dos aldeídos pela eletro-oxidação dos alcoóis. Na varredura reversa, uma onda catódica (II) aparece no potencial de 15 mV(vs. ECS) correspondente à redução do óxido de ouro formado na varredura positiva.

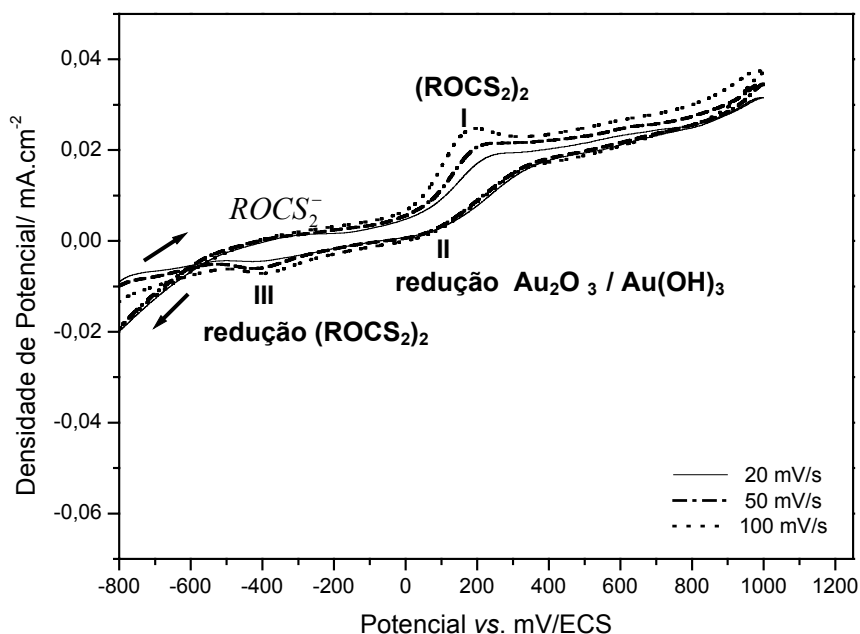


Figura IV.19- Comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L) em contato com soluções de butanol em uma concentração de 5×10^{-3} mol/L, no ouro em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 20, 50$ e 100 mV/s e $\omega = 100$ rpm.

O aumento do valor de pH (Ver Figura IV.21) favorece a formação dos aldeídos e ácidos carboxílicos, que são evidenciados na varredura anódica, nos potenciais entre 620 mV e 950 mV (*vs.* ECS), modificando substancialmente o comportamento voltamétrico do amil xantato no eletrodo do ouro.

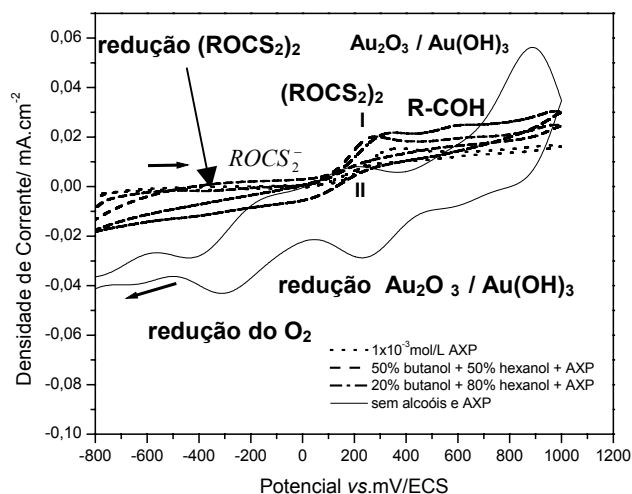


Figura IV.20- Comportamento voltamétrico do AXP em função das proporções dos alcoóis, no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 6 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

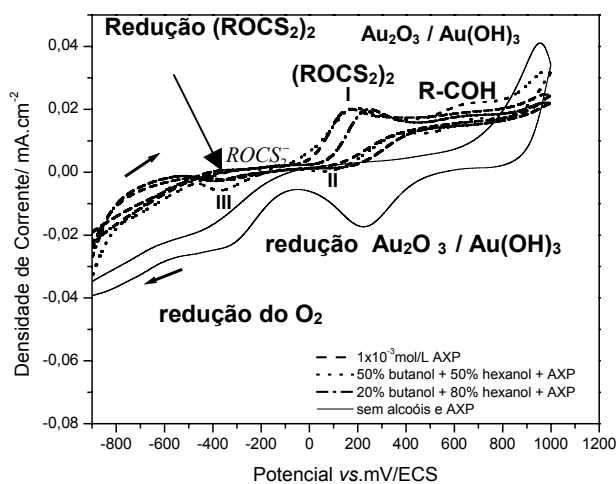


Figura IV.21- Comportamento voltamétrico do AXP com soluções de butanol e hexanol, no ouro, em solução 2×10^{-2} mol/L de NaF, em pH 9 com $v = 100$ mV/s e $\omega = 100$ rpm.

Na Figura IV.22 observa-se o comportamento voltamétrico do amilxantato de potássio em misturas com o álcool, em uma proporção de 50: 50 % v/v e em pH 6, para diferentes valores de velocidade de rotação. Com o aumento da velocidade de rotação, observa-se maior intensidade da onda anódica (I) na faixa de potencial entre -100 mV e 400 mV (*vs.* ECS), atribuída à transferência de massa, decorrente da oxidação do amilxantato de potássio e da eletro-oxidação dos alcoóis. As densidades de corrente limite observadas, relativas ao pico (I), são diretamente proporcionais à velocidade de rotação do eletrodo de ouro, possivelmente porque os dois processos de oxidação, do amilxantato de potássio e dos alcoóis, são simultâneos.

O gráfico j_L versus $\omega^{1/2}$, mostrado na Figura IV.23, foi obtido para o potencial em 200 mV, cujo fenômeno de transferência de massa por difusão pode ser expresso pela equação de Levich como se apresenta abaixo:

$$i = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_b \quad (IV.3)$$

Onde, ν é a viscosidade cinemática do eletrólito (neste estudo o valor da viscosidade cinemática da solução era de $1,31 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), ω a velocidade de rotação do eletrodo em rad/s, D o coeficiente de difusão, n é o número de elétrons envolvidos na reação, C_b (mol/cm^3) é a concentração da espécie eletroativa e F o número de Faraday.

Conforme pode ser observado na Figura IV.23, a reta obtida, com um coeficiente linear de $0,038 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, indica que a transferência de massa não decorre somente dos fenômenos de difusão. Dessa forma, uma reação química entre o amil xantato em contato com os alcoóis estaria também sendo responsável pelos mecanismos que ocorrem na superfície do eletrodo de ouro.

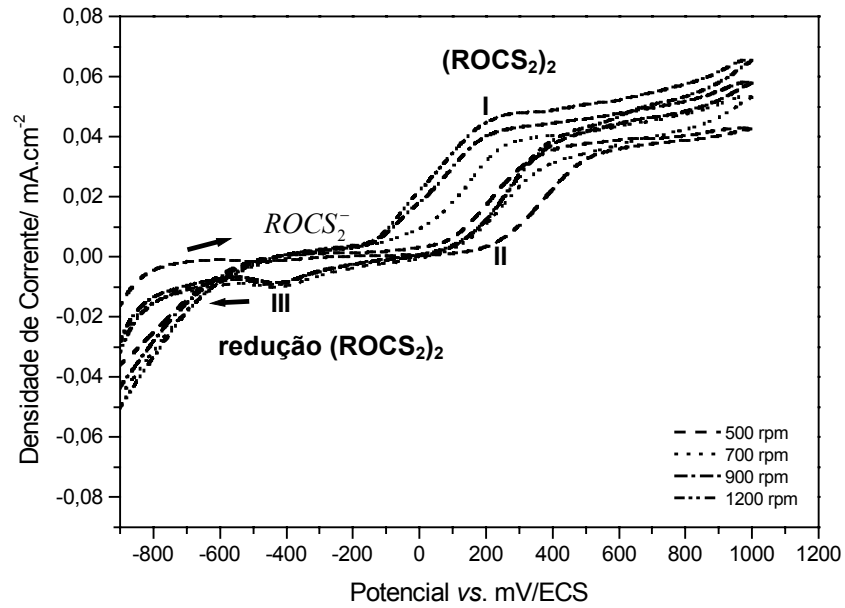


Figura IV.22- Comportamento voltamétrico do AXP (10^{-3} mol/L) na presença de butanol:hexanol, na proporção de 50:50% v/v, na concentração total de 10^{-2} mol/L em eletrodo de ouro (força iônica de 2×10^{-2} mol/L NaF), em pH 6.

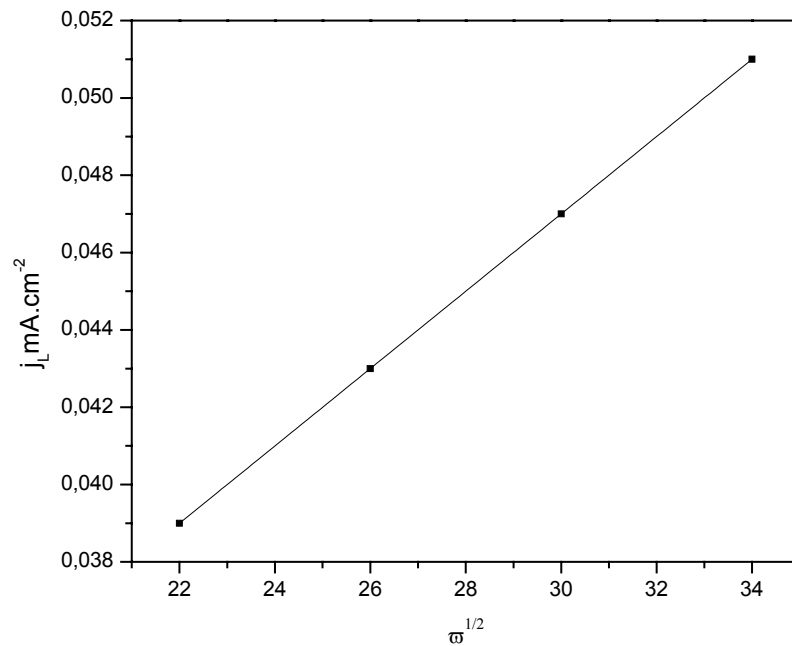


Figura IV.23- Gráfico de Levich para um eletrodo de disco rotatório de ouro. ($A = 0,13$ cm^2), para as condições apresentadas na Figura IV. 22.

IV.2 Ângulo de contato com eletrodo de ouro polarizado.

Na Figura IV.24 apresentam-se as medidas de ângulo de contato do ouro, na presença e na ausência dos alcoóis butanol e hexanol, para uma concentração fixa do amilxantato de potássio (10^{-3} mol/L), em pH 6. Os ângulos de equilíbrio obtidos para o ouro em soluções de eletrólito indiferente (2×10^{-2} mol/L de NaF) foram muito baixos (20°). Na presença dos alcoóis, observa-se que a parte ascendente da curva desloca-se para menores valores de potencial. Este fenômeno está de acordo com os resultados dos voltamogramas do ouro, na presença de amilxantato e dos alcoóis (butanol e hexanol), nas proporções 50:50 e 20:80 % v/v, quando os potenciais de formação do dímero apresentam menores valores ($E = 100$ mV/ECS para a proporção 50:50 % v/v e $E = 0$ V/ vs. ECS para a proporção 20:80 % v/v – ver Figura IV.20). Além disso, na presença das misturas dos alcoóis, observa-se que os valores de θ são ainda muito maior, quando comparados aos resultados das medidas de ângulo de contato do ouro na presença de cada um dos alcoóis alquílicos, individualmente, evidenciando assim, um efeito sinérgico positivo.

Na Figura IV. 25 observa-se os valores das medidas do ângulo de contato do ouro na presença e na ausência das soluções alcoólicas de butanol e hexanol (concentração total de 5×10^{-3} mol/L) e para uma concentração de 1×10^{-3} mol/L de AXP, em pH 9. Conforme pode ser observado, com o aumento da concentração de OH^- e na presença do álcool, os valores de ângulo de contato são superiores aos obtidos em pH 6. Em soluções muito alcalinas, as reações de decomposição e formação dos produtos finais estáveis seriam (LEJA, 1982):



O dixantógeno em soluções alcalinas reverte-se parcialmente ao íon xantato. Por outro lado, o pH não apresenta efeito significativo na ionização do álcool (constante de ionização $k_a = 10^{-18}$). A adição dos alcoóis alquílicos permite a estabilização do dímero, sendo que esta ação é bem mais significativa em meio alcalino. A interação entre os alcoóis e a superfície metálica permite ainda a redução dos produtos de oxidação, aumentando a adsorção do amilxantato de potássio, que atua na hidrofobização de superfícies metálicas. A adsorção direta da parte apolar do álcool propiciaria também um aumento dos valores dos ângulos de contato, para menores valores de potencial.

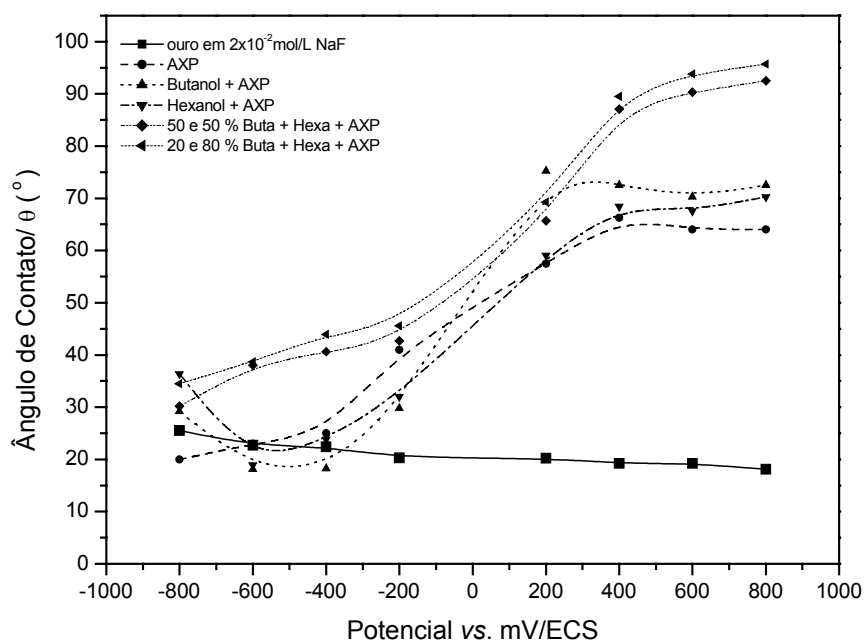


Figura IV.24 Medidas de ângulo de contato do ouro em função do potencial, na presença e ausência dos álcoois butanol:hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L e na presença das soluções 10^{-3} amilxantato de potássio em pH 6, em soluções de 2×10^{-2} mol/L NaF, e potenciais entre -800 e 800 mV(vs. ECS).

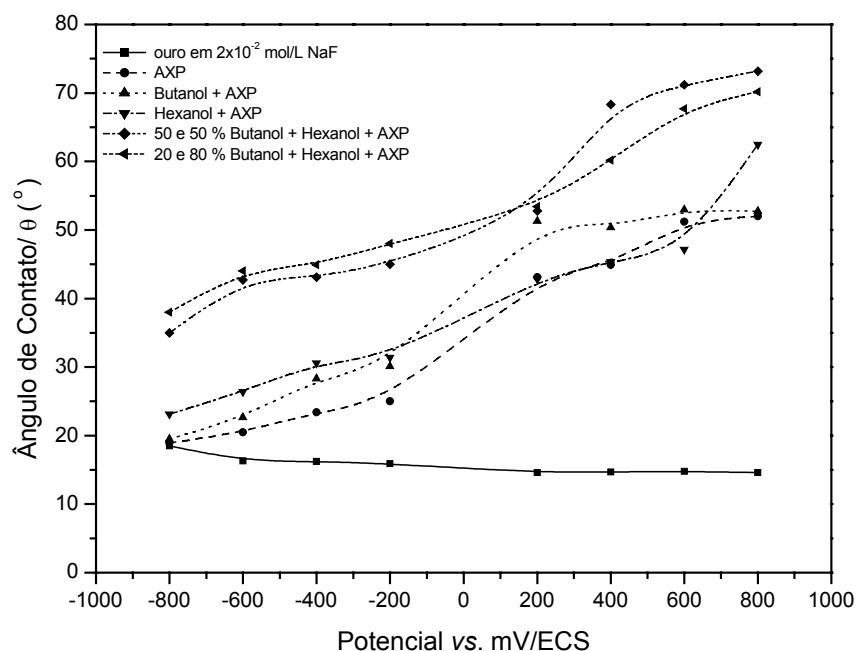


Figura IV.25 Medidas de ângulo de contato do ouro em função do potencial, na presença e ausência dos álcoois butanol:hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L e na presença das soluções 1×10^{-3} amilxantato de potássio em pH 9, e potenciais entre -800 e 800 mV(vs. ECS).

A Figura IV. 26 mostra os resultados das medidas de ângulo de contato, com a superfície de ouro polarizada, a uma concentração fixa do AXP (10^{-3} mol/L) e para diferentes concentrações dos alcoóis e sua mistura, em pH 11. Na ausência dos alcoóis, os valores de ângulo de contato são muito baixos, evidenciando que o diamildixantógeno formado em soluções fortemente alcalinas, reverte-se parcialmente a xantato e descompõe-se a CS_2 (LEJA, 1982), diminuindo assim, a hidrofobicidade do ouro. Um confronto entre os valores de potencial do eletrodo de ouro e os ângulos de contato permite constatar que ocorre um aumento da hidrofobicidade do ouro na faixa entre 0 e 200 mV (vs. ECS), o que coincide com a formação do dímero, em pH11 (ver Figura IV.18).

Os resultados das medidas do ângulo de contato, na presença do álcool e do AXP, com a superfície do ouro polarizada, em pH 11, apresentaram valores de ângulo de contato mais elevados, quando a superfície foi contactada com a mistura alcoólica, na proporção 50:50% v/v, atingindo um valor de 70° em 800 mV(vs. ECS).

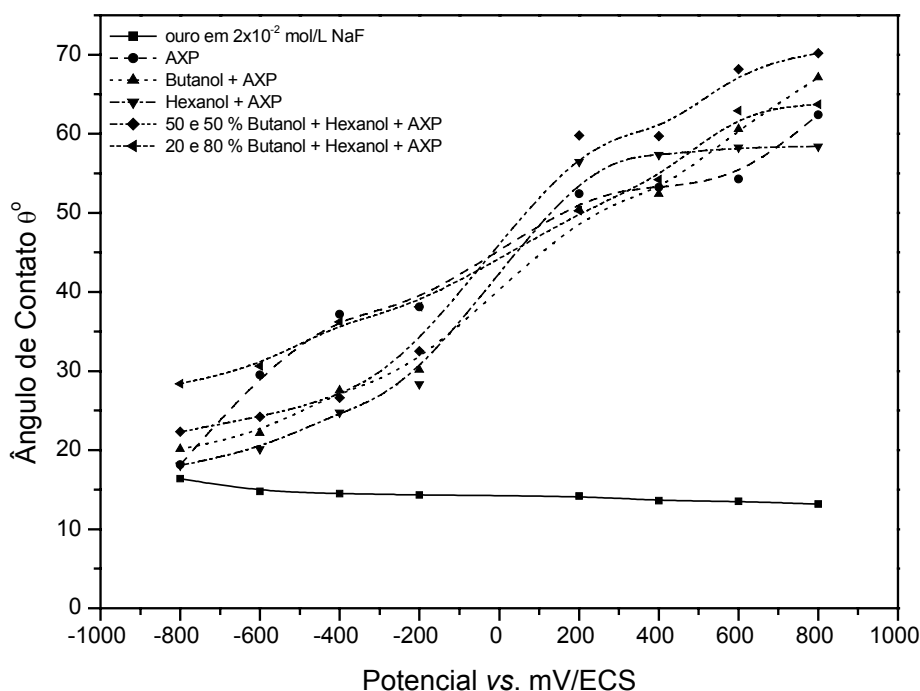


Figura IV. 26 Medidas de ângulo de contato do ouro em função do potencial, na presença e ausência dos álcoois butanol:hexanol na concentração 5×10^{-3} mol/L e na presença das soluções 10^{-3} amilxantato de potássio em pH 11, e potenciais entre -800 e 800 mV(vs. ECS).

IV.3 Ensaio de espectrometria no infravermelho para ouro, na presença de amilxantato de potássio e alcoóis alquílicos.

Na Figura IV.27 apresenta-se os espectros obtidos pela técnica de infravermelho por transformada de Fourier, pelo método de reflectância difusa, relativos ao ouro, sem aditivos (a), na presença de AXP (0,1 mol/L) (b) e após a ação da mistura dos alcoóis, butanol e hexanol, na proporção 20:80% v/v e posterior adição do AXP (0,1 mol/L) (c),

em pH 8. O valor de potencial das soluções foi de 220 mV (*vs.* ECS) para todas as soluções avaliadas. O espectro (b) apresenta as bandas em 1.022, 1.108, 1.262 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao composto dixantógeno (LEJA, 1982). As bandas em 1.153 e 1.202 cm^{-1} são atribuídas às vibrações simétricas e assimétricas do grupo C-O-C do amilxantato de potássio (MONTE, 1998).

O espectro (c) apresenta as bandas características dos alcoóis primários. A deformação angular fora do plano da ligação C-H, atribuída à parte alquílica do álcool em 743 cm^{-1} . As vibrações da deformação axial do grupo C-O é observada em 917 cm^{-1} e um pico em 1.458 cm^{-1} correspondente a deformação assimétrica do grupo CH_3 (SILVERSTEIN, 1991). Para fins de comparação o espectro (a) correspondente ao ouro é apresentado, mostrando que não tem espécies adsorvidas.

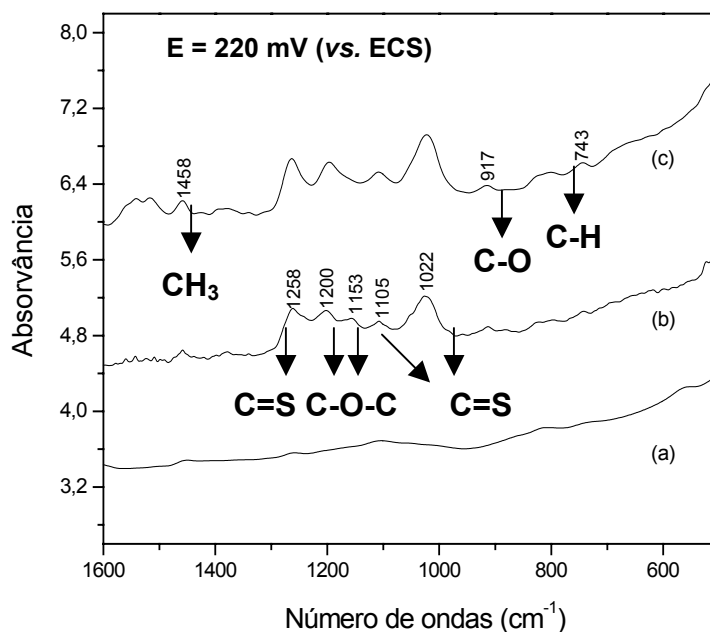


Figura IV.27 – Espectros de infravermelho: (a) ouro na ausência do coletor, (b) na presença da solução 0,1 mol/L de AXP e (c) na presença da mistura de soluções de álcoois com concentração 10^{-2} mol/L (20%butanol:80% hexanol) + 0,1 mol/L de AXP, em pH 8, em potencial de 220 mV (*vs.* ECS).

V - CONCLUSÕES

A formação dos óxidos de ouro em pH 6 inicia-se no potencial de 200 mV(*vs.* ECS), acentuando-se em potenciais mais anódicos. Em valores de pH 9 e 11, a presença das espécies hidroxila dá à origem ao surgimento de multicamadas de óxido em potenciais mais positivos, por volta de 850 mV(*vs.* ECS) acompanhada da geração de oxigênio que começa a partir de 600 mV(*vs.* ECS).

Os produtos da eletro-oxidação dos alcoóis primários, como aldeídos e ácidos carboxílicos em pH 6, ocorrem na faixa de potenciais entre 620 e 960 mV (*vs.* ECS) respectivamente, e com o aumento da concentração dos grupos hidroxila, as espécies intermediárias podem ser formadas em potenciais ainda mais baixos por volta de 326 e 950 mV (*vs.* ECS).

Os picos de corrente catódica, em potenciais de 200 mV(*vs.* ECS), correspondentes à formação dos óxidos na superfície do ouro foram atenuados na presença dos alcoóis butanol e hexanol, devido à possível reação química entre as espécies intermediárias (aldeídos e ácidos carboxílicos) com as espécies hidrofílicas adsorvidas no metal.

Os estudos de voltametria cíclica demonstraram que o aumento da concentração e o tipo do álcool favorecem consideravelmente a redução das espécies hidrofílicas. De fato, as soluções alcoólicas mais concentradas produziram maior quantidade de espécies intermediárias e em menores potenciais. Além disso, os alcoóis de cadeia apolar maior podem ser adsorvidos em potenciais ainda mais negativos, no caso de nosso estudo o potencial de adsorção para o hexanol foi encontrado em -400 mV (*vs.* ECS).

A eletro-oxidação do amilxantato de potássio na superfície do ouro, em valores de pH 6, pode ocorrer em potenciais de corrente anódica próximos a 200 mV(*vs.*

ECS). Por outro lado, com o aumento dos íons hidroxila (pH 9 e 11), o processo de oxidação do amilxantato de potássio inicia-se em potenciais menores que 0 mV(*vs.* ECS).

O efeito da adição do butanol na eletro-oxidação do amilxantato de potássio na superfície do ouro, em função das velocidades de varredura e em pH 6 mostrou que a onda correspondente à formação do diamildixantógeno permanece no potencial próximo a 200 mV(*vs.* ECS), indicando que o álcool atua na área catódica, porém a densidade de corrente relativa à formação do dímero é proporcional ao aumento da velocidade da varredura. A mistura dos alcoóis, nas duas proporções estudadas acelera, a eletro-oxidação do amilxantato de potássio. Os picos anódicos relativos à formação do dímero, foram obtidos em potenciais próximos a 100 mV (*vs.* ECS).

Medidas de ângulo de contato do eletrodo de ouro polarizado, na presença de soluções de amilxantato de potássio na concentração de 10^{-3} mol/L, em valores de pH 6, 9 e 11 e em um potencial de 800 mV (*vs.* ECS) (estabilidade do dímero), atingiram valores de 62°, 54° e 50°.

O efeito da adição dos alcoóis butanol e hexanol e/ou das suas misturas, na concentração total de 5 mmol/L, em soluções de xantato de potássio (10^{-3} mol/L) no ouro, propicia valores de ângulo de contato maiores e em potenciais mais baixos. Para a mistura 50:50 % v/v e em pH 11, os ângulos de contato atingiram valores de 50°, na faixa de potencial entre 0 e 200 mV(*vs.* ECS). Além disso, com o aumento do potencial, a valores de 800 mV(*vs.* ECS) o ângulo de contato passa para 70° evidenciando assim, um efeito positivo.

VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Elucidar os possíveis mecanismos de reação entre o amilxantato de potássio e os álcoois primários na superfície de ouro, através da ferramenta de modelagem molecular.

Analisar o comportamento dos álcoois primários na formação da camada do diamildixantógeno na superfície do ouro, aplicando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) *in situ*.

Identificar as espécies presentes na superfície do ouro depois da adsorção do amilxantato de potássio, e também da sua mistura com os álcoois primários, em função do potencial, por espectrometria na região do infravermelho.

VI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-RABI, A., JASIN, D.; MENTUS, S. “The influence of cathodic pretreatment on the kinetics of hydroxide ion oxidation on polycrystalline gold electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 600, pp.364-368, 2007.

ALHLBERG, E., BROO, E. “Oxygen reduction at sulphide minerals. 2. A rotating ring disc electrode (RRDE) study at galena and pyrite in the presence of xanthate”, *International Journal of Mineral Processing*. v. 47, pp.33-47, 1996.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B.E., HAMELIN.A., STOICOVICIU, L BARNETT. B. “Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane”, *Electrochimica Acta* , v.. 34 n. 8, pp. 1045-1056, 1989.

BELTOWSKA-BRZEZINSKA, M.; LUCZAK, T.; HOLZE, R. “Electrocatalytic oxidation of mono-polyhydric alcohols on gold and platinum”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, pp. 999-1011, 1997.

BOTT, C.R., *The electrochemical oxidation of metallic gold and application to the synthesis de gold (I) tertiary phosphine complexe*, Thesis of Doctorate, Griffith University, USA, pp. 29-31, 1998.

BURKE, L.D., Mc-RANN, M. “Thick oxide growth on gold in base”, *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 125, pp. 387-399, 1981.

GOTHELF, K.V. “Self-assembled monolayer of long-chain xanthic acids on gold studied by voltammetry”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 494,pp, 147-150, 2000.

HERNANDÉZ, J., SOLLA-GULLÓN, J., HERRERO, E., ALDAZ, A., FELIU, J.M. “Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaline media: Unusual electrocatalytic activity”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 1662-1669, 2006.

HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; LENZA, R.O. “A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium”, *Electrochimica Acta*, v. 39, pp. 407-415, 1994.

HOPE, G.A., WOODS, R., PARKER, G.K. “Spectroelectrochemical investigations of flotation reagent-surface interaction”, *Minerals Engineering*, v. 19, pp. 561-570, 2005.

LEE, C.G.; UMEDA, M.; UCHIDA, I. “Cyclic voltammetric analysis of C₁-C₄ alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt-Ru/C microporous electrodes”, *Journal of Power Sources*, v. 160, pp. 78-89, 2006.

LEJA, J., “Surface Chemistry of Froth Flotation”, chapter 5.2, New York/ USA, Plenum Press, pp. 228-257, 1982.

LEPPINEN, J.O.; YOON, H.R.; MIELCZARSKI, J.A. “FT-IR studies of ethyl xanthate adsorption on gold, silver and gold-silver alloys”, *Colloids and Surface*, v. 61, pp. 189-203, 1991.

LI, N.H.; SUN, G.S. “In situ FTIR spectroscopic studies of the electrooxidation of C₄ alcohol on a platinum electrode in acid solutions. Part I. Reaction mechanism of 1-butanol oxidation”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 436, pp. 65-72, 1997.

LI, N.H.; SUN, G.S.; CHEN, S.P. “Studies on the role of oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 430, pp. 57-67, 1997.

LUCZAK, T. “Electrochemical oxidation of alcoholamines at gold”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, pp. 653-660, 2007.

MARKIEWICZ, M. E. P., HERBERT, D. M., BERGENS; S. H. “Electro-oxidation of 2-propanol on platinum in alkaline electrolytes”, *Journal of Power Sources*, v. 161, pp. 761-767, 2006.

MARSDEN, J., HOUSE, I. “The chemistry of gold extraction”, 1 ed., chapter 9, Great Britain, Ellis Harwood, 1992.

MARUYAMA, J., INABA, M., OGUMI, Z. “Effect of fluorinated alcohol on the kinetics of cathodic oxygen reduction at gold electrodes” *Electrochimica Acta* v. 45, n.3 pp. 415-422, 1999.

MONTE, M.B.M., *Propriedades de Superfície do Ouro e da Pirita e sua Separação por Flotação*, Tese. D. SC., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, pp. 72-77, 1998.

PASTOR, E., SCHIMIDT, M., IWASITA, T., ARÉVALO, M. C., GONZALES, S., ARVIA, J. A. “The reactivity of primary C₃-alcohols on gold electrodes in acid media Comparative study based on dems data”, *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 10, pp. 1337-1344, 1993.

PERES, A., ARAUJO, A. “A flotação como operação unitária no tratamento de minérios”, In Peres, A., Araújo, A., Alves, F., Chaves, A, (eds), *Coleção Teoria e Prática do Tratamento de \minérios*, v. 4, capítulo 4, São Paulo, Brasil, Editora Sigmus, 2006.

SILVERSTEIN, R. M., BASSELER, C., MORRIL, C. “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, 5 (ed)., chapter 3, USA , 1991.

STRBAC, S., ADZIC, R.R. “The influence of OH⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 403, n. 169-181, 1996.

TEAGUE, A. J., VAN DEVENTER, J. S. J., SWAMINATHAN, C. “ A conceptual Model For Gold Flotation”, *Minerals Engineering*, v. 12, n. 9, pp. 1001-1019, 1999.

TREMILIOSI-FILHO, G., DALL'ANTONIA, L. H., JERKIEWICZ, G. “Growth os surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, pp. 1-8, 2005.

WALKER, G. W., WALTERS, C. P., RICHARDSON, P. E. “Hydrophobic effects of sulfur and xanthates on metal and mineral surfaces”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 18, pp:119-137, 1986.

WEN, C. T., LI, J. Y. “Electrochemical behavior of gold electrodeposits with and without organic compounds in KOH”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 48, pp. 191-198, 1997.

WOODS, R. “The oxidation of Ethyl Xanthate on Platinum, Gold, Copper and Galena Electrodes. Relation to the Mechanism of Mineral Flotation”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 75, n. 3, 354-362, 1971.

WOODS, R., GARNERD, R. J “The use of a particule bed electrode for the electrochemical investigation of metal and sulphide flotation”, *Austr. J. Chem*, v. 26, pp. 1635-1644, 1973.

XIA, S. J., BIRSS, V. I. “In situ mass and ellipsometric study of hydrous oxide film growth on Pt in alkaline solutions”, *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 3659-3673, 2000.

YÁNEZ, C. L., GUTIÉRREZ, C. L., URETA-ZAÑARTU, M. “Electrooxidation of primary alcohols on smooth and electrodeposited platinum in acidic solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 541, pp.39-49, 2003.