

Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho

UNESP

Instituto de Química Câmpus de Araraquara

**ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO ENTRE A LIGA
DE COMPOSIÇÃO Pt-Rh 85 : 15 % (m/m) e Hg**

JOSÉ RICARDO TURQUETTI

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de Araraquara, UNESP, para a
obtenção do título de Mestre em Química,
área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luís Fertoni

Co-orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara-SP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr Fernando Luís Ferttonani (Orientador)
IQ/UNESP - Câmpus de Araraquara

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
IQ/USP – Câmpus de São Paulo

Prof. Dr. João Olímpio Tognolli
IQ/UNESP - Câmpus de Araraquara

Dedico este trabalho aos meus pais, Aparecido e Neusa Turquetti, por sempre me apoiarem e estenderem a mão quando mais precisei. Dedico, também, ao meu avô João Turquetti (I.M.) que deixou nos poucos meses antes do meu ingresso na universidade.

Ao Prof. Dr. Fernando Luís Ferttonani, pela amizade e pela orientação durante esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo Mauro, pela amizade, pela oportunidade de poder trabalhar ao seu lado, e por compartilhar seus conhecimentos durante o período da realização do estágio docente.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro, pelo apoio e por compartilhar seus conhecimentos durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Olímpio Tognolli pelas sugestões e pela colaboração na execução deste trabalho

Ao Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pelas sugestões e pela colaboração na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pelas sugestões, pela colaboração e pela excelente oportunidade que me ofereceu.

Aos colegas do grupo, Andréa Bulhões, Edilson Milaré, Elias Y. Ionashiro, Gledison R. de Souza, Gilbert Bannach e Marco R. Marcomini pelo auxílio que me prestaram durante a execução deste trabalho.

Aos colegas do laboratório, Andréa Gigante, Enelton, Mara, Paulo e Vanessa pela amizade e horas de boa conversa e distração.

Aos colegas de república, Heliandro (Manauzão), Leonardo (Gaúcho), Marquito, Paulinho e Ricardo (Manauzinho) pelas horas de distração.

Aos amigos e amigas, Alexandre Franco (TQ), Carlos E. Gualtieri (pardal), Edivaldo L. de Souza (carequinha), Iramaia Correa, Juliana L. Pitelli, Luciano F. de Campos, Lucina R. Souza, Milady R. Apolinário, Milton S. Rosa, Sérgio e Gislaine Delbianco, Tatiana Mazzo, Valtair Cristante, Wislei C. Zambrano (Chíslei), pela grande amizade e pelos incentivos que recebi.

Aos meus tios, tias e primos das famílias de: João Augusto e Márcia Turquetti, Ângelo e Cristina Turquetti e Marcos e Cleide Aurélio.

Ao Sr. Sebastião pela paciência durante a execução dos experimentos de microscopia eletrônica.

Às funcionárias da biblioteca e da SPG, por toda a atenção e auxílio prestado durante a execução deste trabalho.

A todos os funcionários do instituto de Química de Araraquara pela ajuda durante os anos em que aqui estive.

À minha analista Sílvia B. M. G. Torralbo pelo incentivo, pela paciência e pelo profissionalismo durante esses anos em que temos trabalhado juntos

Em especial à Luciara C. Nogueira, por todo apoio, amor, carinho e compreensão durante a execução deste trabalho.

À N.M.S.R. Turquetti & Cia Ltda, pelo financiamento das viagens aos congressos: XLIII Congresso Brasileiro de Química realizado em Ouro Preto-MG e 54th ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY realizado em São Pedro-SP.

À CAPES pela bolsa concedida, FAPESP e CNPq, e ao Instituto de Química de Araraquara por toda a estrutura e apoio e oferecido.

O vai e vem do carreiro

Carreiro vai, carreiro vem, beirando matas cordilheiras campos e espigões, na estrada azul, dos matagais, lhe acompanham passarinhos vindos dos sertões, no peito seu, eu sei que tem, seis bois puxando o carro triste do seu coração, é a saudade misturada com a lembrança, o amor e a esperança, desespero e solidão.

Carreiro vai, carreiro vem, rodando só pelo sertão cantando assim, carreiro vai, carreiro vem, na sua estrada de paixão que não tem fim.

Carreiro vai, carreiro vem, para bem longe do filhinho que ficou no lar, bem cedo sai, e à tarde vem, deitar nos braços de Chiquinha sempre a lhe esperar, solta seus bois, lá no curral, quando no morro surge o claro raio de luar, pega na viola pra cantar sua poesia, quando fora brisa fria, vem com ele duetar.

No vai e vem, que o mundo dá, vai o seu rastro rabiscando pedras e areões, dois riscos só, deixa no pó, e o orvalho tremulando sobre mil botões, igual ao sol, passa por nós, e à noite deita no poente para repousar, solta a boiada de estrelas cintilantes, ruminando lá distante, pelos campos do luar.

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nome: José Ricardo Turqueti

1.2. Data de Nascimento: 21/04/1978

1.3. Local: Limeira-SP

1.4. Filiação:

Pai: Aparecido de Jesus Turqueti

Mãe: Neusa Maria Santa Rosa Turqueti

1.5. Carteira de Identidade (RG): 29.164.130-1

1.6. Cadastro de Pessoa Física (CPF): 268778608-02

1.7. Profissão: Professor de ensino técnico e médio.

1.8. Endereço: Sítio São Jorge, Bairro dos Lopes, Via Anhanguera km-137

CEP: 13480-000, Caixa postal: 235, Limeira-SP.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Auxiliar técnico de laboratório químico industrial

Curso Técnico em Química, concluído em 28/12/1995 na E.T.E. “Trajano Camargo”; Centro Estadual de Educação Tecnológica “Paula Souza”, Limeira-SP.

2.2. Bacharel/Licenciado em Química

Curso de Química, concluído em 26/01/2002 no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

2.3. Mestrado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Química. Concluído em 19/01/2004 no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

“Cheiro de relva traz o campo a brisa mansa, que nos faz sentir criança a embalar milhões de ninhos, a relva esconde as florzinhas orvalhadas quase sempre abandonadas nas encostas dos caminhos, a juriti madrugadeira da floresta com seu canto abre a festa revoando toda a selva, o rio manso caudaloso se agita, parecendo achar bonita a terra cheia de relva.”

José Fortuna

Trabalhos resumidos publicados em eventos:

1- TURQUETTI, J. R. et al. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Sistema Pt-Rh_{15%}-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 13., 2002, Araraquara, **Anais...** Araraquara: Instituto de Química/UNESP, 2002. p. 235-237.

2- TURQUETTI, J. R. et al. Contribution to the electrochemical study of behavior of Pt-Rh_{15%} with electrodeposited Hg. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54., 2003, São Pedro, **Abstracts...** São Pedro: Instituto de Química USP/Ufscar, 2003. p.205.

3- TURQUETTI, J. R. et al. Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43., 2003, Ouro Preto, **Resumos...** Ouro Preto: UFOP, Associação Brasileira de Química, 2003. p. 430.

Glossário

VC- Voltametria cíclica

TG- Termogravimetria

DTG- Termogravimetria derivada

DSC- Calorimetria exploratória diferencial

DTA- Análise térmica diferencial

SEM- Microscopia eletrônica de varredura

XPS- Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

XRD- Difractometria de Raios X

EDX- Microanálise por dispersão de Raios X

STM- Microscopia eletrônico de tunelamento

E_{λ} - Potencial de inversão

VFS- Volts For Scale

E_{ca} - Potencial de circuito aberto

E_i = Potencial inicial

E_f = Potencial final

Q= densidade de carga

I= corrente elétrica

$C_{Hg(I)}$ = concentração de Hg(I) em solução

d = diâmetro

l = comprimento

v= velocidade de varredura

Resumo

Técnicas de análise térmica (TG-DTA), eletroquímica (voltametria cíclica) e de análise de superfície (Microanálise por EDX, mapeamento dos elementos, obtenção das imagens SEM e XRD) foram empregadas para o estudo das reações em estado sólido da liga de composição Pt-Rh_{15%} e Hg.

A partir das técnicas de VC e TG-DTA, foi possível ESTUDAR O SISTEMA Pt-Rh_{15%}-Hg e, com o emprego da análise de superfície, evidenciar o ataque efetivo do Hg sobre o substrato, e ainda, a formação de compostos de caráter covalente, compostos do tipo: PtHg, PtHg₂, RhHg₂ e PtHg₄, caracterizados através da técnica de XRD.

As técnicas de análise de superfície, permitiram, ainda, revelar a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície do substrato, e uma distribuição homogênea do Hg sobre a superfície.

O sistema Pt-Rh_{15%}-Hg apresentou um comportamento térmico (TG) e eletroquímico (VC), similar ao sistema Pt-Rh_{10%}-Hg, diferindo, apenas, quanto à presença do intermetálico PtHg₂, visto que para o sistema Pt-Rh_{10%}-Hg, apresenta a formação deste intermetálico, se dá como resultado da decomposição térmica do PtHg₄. Quando comparado à liga de Pt-Rh_{30%}, esta, por sua vez, não apresenta a formação do intermetálico PtHg₄.

Desta forma, o comportamento observado para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg, apresentando reatividade intermediária aos sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg e Pt-Rh_{30%}-Hg, é resultado do teor do elemento modificador, Rh, na matriz de Pt.

Abstract

The thermal analysis (TG-DTA), electrochemistry (CV) and surface analysis (EDX microanalysis, Mapping, SEM and XRD) techniques were used to study solid-state reactions of Pt-Rh_{15%} alloy and Hg.

The CV and TG showed an effective Hg attack on the alloy, and the covalent compounds formation as PtHg, PtHg₂, RhHg₂ and PtHg₄, characterized by XRD technique.

The surface analysis showed, an intermetallic film on the alloy surface, and the Hg homogeneous distribution on the surface.

The Pt-Rh_{15%}-Hg system, showed an electrochemical (VC) and thermal (TG) behavior, similar to Pt-Rh_{10%}-Hg, but, the Pt-Rh_{10%}-Hg system, presents the PtHg₂ formation as result of thermal PtHg₄ decomposition.

The Pt-Rh_{15%} alloy, presents, a considerable Hg attack in comparison with the Pt-Rh_{30%} alloy, this system, do not present the PtHg₄ intermetallic formation.

The Pt-Rh_{15%}-Hg behavior, presenting an intermediary reactivity in comparison with Pt-Rh_{10%}-Hg and Pt-Rh_{30%}-Hg system, it is result of the Rh in the Pt matrix.

Índice de Figuras

FIGURA 1- célula eletroquímica: a) eletrodo auxiliar (Pt); b) entrada de N₂ na solução e sobre a solução; c) eletrodo de trabalho (Pt-Rh_{15%}); d) saída de N₂; e) eletrodo de referência (Ag/AgCl, KNO₃(sat.)); f) saída de solução.28

FIGURA 2- Montagem do eletrodo de trabalho laminar de Pt-Rh_{15%} a partir de: a) contato elétrico; b) extensor; c) saída para o potenciostato; d) eletrodo laminar de Pt-Rh_{15%}; e) região recoberta com “parafilm” para evitar a penetração de solução para o contato elétrico, gerando uma região de controle.32

FIGURA 3- Voltamogramas cíclicos obtidos para o polimento potenciodinâmico para $v= 0,10 \text{ V s}^{-1}$ $E_i= E_f= 0,50 \text{ V}$ $E_{\lambda 1}= 0,150 \text{ V}$ $E_{\lambda 2}= 1,05 \text{ V}$; a) primeiro ciclo b) centésimo ciclo.35

FIGURA 4- Desconvolução da região anódica dos voltamogramas cíclicos obtidos para o avanço do potencial de inversão sobre a região catódica de potenciais: a) $E_{\lambda 1}= 0 \text{ V}$; b) $E_{\lambda 1}= -0,07 \text{ V}$, c) $E_{\lambda 1}= -0,50 \text{ V}$, em acordo com as Figuras 8 e 9.41

FIGURA 5- Voltamogramas cíclicos obtidos do estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh_{15%} para concentrações de Hg(I) em solução variando de: $1,85 \times 10^{-4} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 4,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $A_g: 0,74 \text{ cm}^2$, $v= 0,025 \text{ V s}^{-1}$, $T= (25 \pm 1)^\circ\text{C}$48

FIGURA 6- Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh_{15%} para concentrações de Hg(I) em solução de: $1,23 \times 10^{-3} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $A_g: 0,74 \text{ cm}^2$, $v= 0,050 \text{ V s}^{-1}$, $T= (25 \pm 1)^\circ\text{C}$49

FIGURA 7- Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh_{15%} para variação da velocidade de

varredura $0,025 \leq v \leq 0,100 \text{ V s}^{-1}$ e $3,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $A_g = 0,74 \text{ cm}^2$, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

.....50

FIGURA 8- Voltamogramas cíclicos obtidos à partir da variação do potencial de inversão ($E_{\lambda 1}$) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg para a concentração de $8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, ($0,10 \leq E_{\lambda 1} \leq -0,10 \text{ V}$); $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$53

FIGURA 9- Voltamogramas cíclicos obtidos à partir da variação do potencial de inversão ($E_{\lambda 1}$) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg para a concentração de $8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, ($-0,10 \leq E_{\lambda 1} \leq -0,25 \text{ V}$) $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$54

FIGURA 10- Densidade de carga (Q) versus potencial de inversão ($E_{\lambda 1}$) obtido à partir da metodologia da desconvolução dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg; a) picos **E, I e J**; b) picos **E, G e H**.55

FIGURA 11- Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação do filme de intermetálicos presentes sobre o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg após a troca de matriz; $E_i = E_f = -0,15 \text{ V}$; $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$; a) primeiro ciclo; b) quarto ciclo, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$. No detalhe, desconvolução da curva **a**.57

FIGURA 12- Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos a $0,050 \text{ V s}^{-1}$, $C_{\text{Hg(l)}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para os sistemas: a) Pt-Rh_{10%}-Hg e b) Pt-Rh_{15%}-Hg, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$59

FIGURA 13- Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos a $0,050 \text{ V s}^{-1}$ $C_{\text{Hg(l)}} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para os sistemas: a) Pt-Rh_{30%}-Hg e b) Pt-Rh_{15%}-Hg, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$60

FIGURA 14- a) Curva TG obtida para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg: 30 a 1200°C , razão de aquecimento = 5°C min^{-1} , vazão de $\text{N}_2 = 150 \text{ mL min}^{-1}$, cadinho de α -alumina, $m_{\text{amostra}} = 105,229 \text{ mg}$. b) Curva derivada (DTG) da curva TG65

FIGURA 15- Curva DTA obtida para a remoção total do Hg sobre o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg: 30 a 1200°C, razão de aquecimento= 5°C min⁻¹, vazão de N₂=150 mL min⁻¹, cadinho de α -alumina.66

FIGURA 16- Espectro de EDX obtido para: a) branco; b) região de contorno de grão da amostra submetida à voltametria cíclica para a remoção “total” do Hg (E_f = 1,35 V, I = 0 A); E_{feixe} = 30 keV; $t_{aquisição}$ = 300 s; VFS: 8192.....70

FIGURA 17- Espectro de EDX obtido para as amostras submetidas à: a) voltametria cíclica para a remoção do Hg(0) em 0,46 V para a condição de I = 0 A; b) voltametria cíclica para a condição de E_f = 1,35 V para I = 0 A (oxidação total das espécies Hg-substrato); E_{feixe} = 30 keV; $t_{aquisição}$ = 300 s; VFS: 8192...72

FIGURA 18- Espectro de EDX obtidos para as amostras submetidas à análise térmica: a) aquecimento a 184°C b) aquecimento a 340°C; E_{feixe} = 30 keV; $t_{aquisição}$ = 300 s; VFS: 8192.....75

FIGURA 19- Espectro de EDX obtido para as amostras submetidas à análise térmica: a) aquecimento a 600°C; b) aquecimento a 1200°C; E_{feixe} = 30 keV; $t_{aquisição}$ = 300 s; VFS: 8192.....76

FIGURA 20- Imagem SEM obtida para a amostra não submetida ao ataque por Hg (branco) na ampliação 2000X. Mapas (apresentado em forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh.78

FIGURA 21- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) E_f = 0,46 V, para I = 0 A. Mapas (apresentado na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh; C) Hg.79

FIGURA 22- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica das espécies Hg-substrato (E_f = 1,35 V, para I = 0 A). Mapas (apresentado na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh; C) Hg.81

FIGURA 23- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 184^\circ\text{C}$. Mapas (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh e C) Hg.82

FIGURA 24- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção térmica das espécies Hg-substrato ($T_f = 340^\circ\text{C}$). Mapas (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh e C) Hg.84

FIGURA 25- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para amostra aquecida à temperatura de 600°C . Mapas (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh; C) Hg.85

FIGURA 26- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para amostra aquecida à temperatura de 1200°C . Mapeamentos (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh.86

Sumário

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO: | 20 |
| 2. OBJETIVOS: | 25 |
| 2.1. Objetivos Gerais: | 25 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 25 |
| 3. MATERIAIS UTILIZADOS | 26 |
| 3.1. Materiais | 26 |
| 3.2. Equipamentos e reagentes | 26 |
| 3.2.1. Equipamentos: | 26 |
| 3.2.2. Reagentes: | 27 |
| 4. METODOLOGIAS: | 29 |
| 4.1. Preparo das lâminas de Pt-Rh _{15%} | 29 |
| 4.2. Preparo dos eletrodos: | 30 |
| 4.3. Montagem da célula eletroquímica: | 31 |
| 5. OBTENÇÃO DOS DADOS ANALÍTICOS: | 33 |
| 5.1. Tratamento da superfície do eletrodo..... | 33 |
| 5.2. Voltametria Cíclica | 34 |
| 5.2.1. Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre o substrato metálico Pt-Rh _{15%} | 34 |
| 5.2.2. Metodologia 2: Estudo eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão na região catódica de potenciais sobre os picos na região anódica. | 37 |
| 5.2.3. Metodologia 3: Deposição do Hg sobre o substrato metálico de Pt Rh _{15%} :..... | 37 |
| 5.2.4. Metodologia 4: Preparação de eletrodo de filme fino de intermetálicos para o estudo da morfologia e caracterização da superfície. | 38 |
| 5.2.5. Metodologia 5: Estudo eletroquímico dos eletrodos de filmes finos com a troca de solução matriz. | 38 |
| 5.3. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução: | 39 |
| 5.4. Análise Térmica: | 42 |
| 5.5. Obtenção das curvas TG/DTG-DTA: | 42 |
| 5.6. Preparo das amostras para análise de superfície (Imagens SEM, mapeamento dos elementos e microanálise por EDX)..... | 43 |
| 5.7. Preparo das amostras para análise por XRD. | 43 |

| | |
|---|-----------|
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 45 |
| 6.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA | 45 |
| 6.1.1. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh _{15%} -Hg | 45 |
| 6.2. ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG-DTA) | 61 |
| 6.2.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg | 61 |
| 6.2.2. Estudo do comportamento térmico (TG/DTG-DTA) do sistema Pt-Rh _{15%} -Hg | 61 |
| 6.3. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE | 68 |
| 6.3.1. Microanálise por EDX | 68 |
| 6.3.1.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg | 68 |
| 6.3.1.2. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh _{15%} preparado por via eletroquímica | 68 |
| 6.3.1.3. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh _{15%} preparado por via térmica | 73 |
| 6.3.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh _{15%} -Hg | 77 |
| 6.3.2.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg | 77 |
| 6.3.2.2. Amostras preparadas por voltametria cíclica: | 77 |
| 6.3.2.3. Amostras preparadas por análise térmica: | 80 |
| 6.3.3. Difratometria de Raios X | 87 |
| 6.3.3.1. Amostras não submetidas ao ataque por Hg. | 87 |
| 6.3.3.2. Amostras submetidas à remoção eletroquímica do Hg (0) | 87 |
| 6.3.3.3. Amostras submetidas à remoção térmica do Hg(0) | 90 |
| 7. CONCLUSÕES | 92 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: | 96 |

1. INTRODUÇÃO:

Ligas de platina preparadas empregando metais nobres apresentam diversas aplicações industriais e tecnológicas. Uma aplicação de interesse é o emprego de Pt e de suas ligas no preparo de catalisadores utilizados em escapamentos automotivos, principalmente, para veículos movidos à gasolina [1]; como é o caso de catalisadores suportados em matrizes inertes (alumina, SiC, carvão e asbesto) [2-5]. Uma prática comum nas indústrias que utilizam catalisadores, é o preparo de novos substratos pela incorporação de outros elementos químicos. Estes elementos são empregados para atuarem de forma a prolongar o tempo de vida dos catalisadores, e também, imprimirem uma maior seletividade ao catalisador.

O funcionamento destes catalisadores modificados, está baseado no fato de que, estes metais, estando presentes em pequena proporção, permaneçam nas camadas sub-superficiais de forma a modificar as propriedades do catalisador através de um processo de interação eletrônica, porém, mantendo a platina exposta como superfície catalisadora. Catalisadores do tipo alumina recoberta com Pt, têm sido empregadas na química do refino de gasolina [2].

Além das aplicações industriais anteriormente apresentadas, para as diferentes ligas de Pt, as ligas à base de Rh vêm sendo empregadas para o preparo de pontas para STM [6,7], por apresentarem dureza superior à da Pt, porém, mantendo as características da mesma quanto à baixa reatividade. Esta liga também vem sendo empregada na fabricação de sensores para equipamentos de análise térmica [8] e na confecção de substratos para processos catalíticos (como por exemplo, catalisador no processo de produção de NH₃ em plantas industriais empregando baixas e médias pressões) [9].

Outra aplicação de interesse, é o emprego das ligas de Pt na fabricação, e desenvolvimento de ânodos para células combustíveis, pelo fato destas ligas exibirem a reatividade e a estabilidade necessária em meio ácido [10].

Problema constante, e de importância nos processos catalíticos, é a presença de certos íons metálicos potencialmente ativos, que interagem quimicamente com o catalisador alterando as propriedades catalíticas, apresentando caráter de envenenamento superficial.

Uma série de elementos químicos, podem atuar como agentes de envenenamento, dentre eles, pode-se destacar o mercúrio [11,12], que se apresenta tanto na forma de poluição antropogênica quanto na forma de contaminação natural, sendo esta última, advinda do ciclo biogeoquímico do elemento, tendo a sua origem em algumas bacias hidrográficas como por exemplo na bacia do Rio Negro [13].

O mercúrio tem se apresentado como principal contaminante de metais nobres e de suas ligas metálicas, resultado de sua alta reatividade com estes metais e ligas.

Um problema comum aos exemplos citados anteriormente refere-se ao envenenamento e à ação corrosiva do Hg sobre esses metais ou ligas. Um fator preponderante, no processo de envenenamento, é a diferença no raio atômico entre os substratos de Pt e o Hg. A diferença no raio atômico resulta na fragilização do substrato a ponto destes serem facilmente atacados por ácidos ou mistura de ácidos, fato não observado para os substratos que não apresentaram contato com o Hg [14-17].

Estudos recentes relativos à ação do Hg, presente no ambiente atmosférico, sobre o protótipo de massa padrão, Pt-Ir_{10%}, demonstraram que esse protótipo, está sujeito à rápida formação de uma monocamada de Hg

quando exposto ao vapor deste metal, com a subsequente difusão do Hg para as subcamadas do substrato, permitindo a formação de uma nova monocamada. Ficou demonstrado que a quantidade de Hg adsorvida não tende a um limite imediato, porém, continua crescendo como função da raiz quadrada do tempo, podendo, este crescimento, perdurar de 10 a 600 anos [18].

Considerando-se, ainda, os processos de hidrogenação catalítica, utilizando a liga de Pd-Pt, quando da presença de Hg na fase volume, dá origem a produtos do tipo PdHg, PdHg₄, Pd₂Hg₅, PtHg₄ e etc., o que causa a inibição do processo de catálise [11].

Considerando-se os fatores historiados anteriormente, neste laboratório vem-se estudando as reações em estado sólido entre o Hg e os substratos laminares de Rh [19-23,35], Ir [22-26] e Pt [14,15,27,28,31,44] puros e suas ligas, Pt-Rh [14,17,27,28,30-32,42,45-47] e Pt-Ir [14-16,27,28,31,33,34,43]. Resultados experimentais usando-se a técnica eletroquímica VC e de análise térmica (TG/DTA, DSC), associadas às técnicas de análise de superfície (*imagens SEM, microanálise por EDX, obtenção de mapas dos elementos do substrato e do Hg, XRD*) evidenciaram a formação de amálgama, a presença de compostos intermetálicos Hg-substrato e a presença de Hg nas subcamadas dos substratos.

A técnica eletroquímica VC, foi utilizada para o estudo do comportamento eletroquímico dos substratos metálicos frente ao processo de redução e oxidação parcial e/ou total do Hg; os resultados obtidos permitiram, para os substratos de Pt, Rh e Ir puros, sugerir a formação de compostos de caráter covalente a partir da correlação entre a separação de picos (ΔE) e a

diferença dos valores da função-trabalho para o metal do substrato e o Hg ($\phi_M - \phi_{Hg}$) [23,26,48].

Para o sistema Rh-Hg foi possível, a partir das técnicas de análise de superfície, a caracterização do composto intermetálico $RhHg_2$ como sendo o principal produto formado sobre o substrato, após a remoção do Hg.

A literatura apresenta o substrato de Pt-Ir_{20%} como ideal para a construção de eletrodos de mercúrio [49]. Esta indicação está baseada em dois fatores: 1- A não solubilização do Ir pelo mercúrio; e 2- A baixa tensão de estiramento apresentado pela liga em comparação ao Ir puro.

O preparo dos eletrodos de mercúrio empregando as ligas de Pt, apresenta sérios problemas em relação à formação de compostos intermetálicos como pôde ser constatado anteriormente [14-17,19,27,31-33].

A presença destes compostos em suspensão na fase volume do Hg, proporciona distorções quando se estudam os processos de eletrodos, porém, a literatura considera que não há a formação de amálgama entre o Hg e a liga Pt-Ir [49], fato não observado após os estudos realizados com esta liga, apresentando a formação dos intermetálicos do tipo $PtHg$, $PtHg_2$, $PtHg_4$ caracterizados a partir dos resultados de XRD e de XPS.

Ainda, em nosso laboratório, vêm sendo conduzidos experimentos acerca do sistema Ir-Hg, os resultados, até o presente momento, sugerem, a formação de compostos entre Ir e Hg, resultados estes, a serem apresentados brevemente nesta instituição.

A Análise Térmica foi empregada para o estudo do processo de remoção térmica do Hg presente nos substratos metálicos de Pt, Rh e Ir puros e das ligas de Pt-Rh_{10%}, Pt-Rh_{15%}, Pt-Ir_{20%}, Pt-Ir_{30%} e Pt-Rh_{30%} [14-17,19-28,30-35,42-47], os resultados obtidos permitiram uma avaliação detalhada do

processo de remoção térmica do Hg presente nos substratos, tendo sido ao final de cada uma das etapas da curva TG obtidas imagens SEM, microanálise por EDX, XRD e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Ir bem como a confirmação da presença de Hg nas subcamadas dos substratos investigados **[14-17,19-28,30-35,42-47]**.

As ligas de Pt a base de Rh, apresentam uma característica muito própria, pelo fato deste metal apresentar uma reatividade química intermediária frente ao Hg, quando comparado à Pt e ao Ir.

Os sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg e Pt-Rh_{30%}-Hg, apresentam comportamentos distintos, sendo o substrato Pt-Rh_{30%} quando comparado ao substrato Pt-Rh_{10%}, menos reativo frente ao Hg.

Estes sistemas, também, apresentaram distinção em relação aos compostos intermetálicos formados, sendo que, o sistema Pt-Rh_{10%}-Hg, apresentou a formação dos intermetálicos PtHg, PtHg₄ e RhHg₂ e o intermetálico PtHg₂, como sendo unicamente, resultado da decomposição térmica do intermetálico PtHg₄ **[14,30]**, por outro lado, o sistema Pt-Rh_{30%}-Hg, não apresentou a formação do intermetálico PtHg₄, e apenas, apresentou a formação dos intermetálicos PtHg, PtHg₂ e RhHg₂, sendo o intermetálico PtHg₂ resultado direto da reação em estado sólido entre a Pt e o Hg eletrodepositado **[17,42]**.

Desta forma, considerando-se estas características e as aplicações destas ligas, o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg merece uma abordagem mais profunda com referência às reações que se processam no estado sólido, a caracterização dos possíveis produtos formados, o efeito causado pelo teor de Rh na matriz de Pt e a possibilidade do Rh apresentar o efeito de barreira de difusão ao Hg como caracterizado para o Ir, na liga de Pt-Ir_{20%} **[16]**.

2. OBJETIVOS:

2.1. Objetivos Gerais:

O presente trabalho faz parte de um projeto maior, em que se objetiva o estudo das reações em estado sólido entre o Hg depositado eletroquimicamente sobre os substratos de Pt, Rh e Ir e suas ligas Pt-Rh e Pt-Ir, de diferentes composições, numa tentativa de poder apresentar uma abordagem mais profunda com referência às reações que se processam no estado sólido, seu mecanismo e a caracterização dos produtos formados quando da interação destes substratos com o mercúrio. Ainda, assim, buscar a existência de uma correlação entre os efeitos causados pela presença dos metais Ir ou Rh no retículo da Pt, considerando-se a possibilidade da presença do Ir, do Rh ou de eventuais intermetálicos atuarem como barreira de difusão, impedindo a penetração do mercúrio para as subcamadas do substrato.

2.2. Objetivos Específicos

Este trabalho tem como objetivo o estudo das reações em estado sólido na interfase metálica da liga Pt-Rh, de composição 15% (m/m) em Rh, frente ao mercúrio eletrodepositado. No presente trabalho foram, também, objetos de estudo: 1- preparar e caracterizar, os possíveis intermetálicos (PtHg; PtHg₂; PtHg₄; RhHg₂) formados na matriz de Pt-Rh, de modo a complementar os resultados apresentados para os sistemas anteriormente estudados; 2- estudar o efeito causado pelo teor de Rh na matriz de Pt; e 3- estudar o efeito da remoção térmica e da remoção eletroquímica do Hg sobre as características físicas do substrato.

3. MATERIAIS UTILIZADOS

3.1. Materiais

- 1) Pt-Rh_{15%}, na forma de fios cilíndricos com dimensões $d= 0,508$ mm e $l= 10$ cm, Alfa AESAR, Johnson Matthey Company.
- 2) Suspensão de Alumina AROTEC, $< 0,3$ μm ;
- 3) Célula eletroquímica que permitia a troca de solução matriz de compartimento único com capacidade para 10 mL, com uma tampa de vidro esmerilhada com 5 entradas (**Figura 1**), sendo: a) eletrodo auxiliar de Pt (1 cm^2); b) entrada de N_2 para o interior da solução e para a superfície da solução; c) eletrodo de trabalho laminar de Pt-Rh_{15%}; d) saída de N_2 ; e) eletrodo de referência de Ag/AgCl, $\text{KNO}_3(\text{sat})$; f) saída de solução.

3.2. Equipamentos e reagentes

3.2.1. Equipamentos:

- Potenciostato ECOCHEMIE PGSTAT 10, interfaceado com um computador do tipo PC, compatível com a linha IBM e programa de aquisição e tratamento de dados GPES3.EXE.
- JEOL JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE tendo acoplado um microanalisador NORAN;
- Difratorômetro marca SIEMENS, modelo 5000 (Raios X);
- Micrômetro MITUTOYO, com precisão de 0,01 mm
- Balança eletrônica Mettler M3;
- Ultrasonic Cleaner UNIQUE USC 1450.
- Termobalança: TG-DTA simultâneo, termoanalisador 2960- TA-Instruments.

- Laminador disponível no departamento de Físico-química, IQ/CAr – UNESP.

3.2.2. Reagentes:

- Solução de eletrólito de suporte KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com HNO_3 0,5% (v/v) pH 1.
- Solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ de concentração $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ diluída conforme as necessidades do experimento.
- Solução de EXTRAN de concentração 5% (v/v).
- Solução de HNO_3 de concentração 50% (v/v), (HNO_3 Merck SP, 60%(m/m))

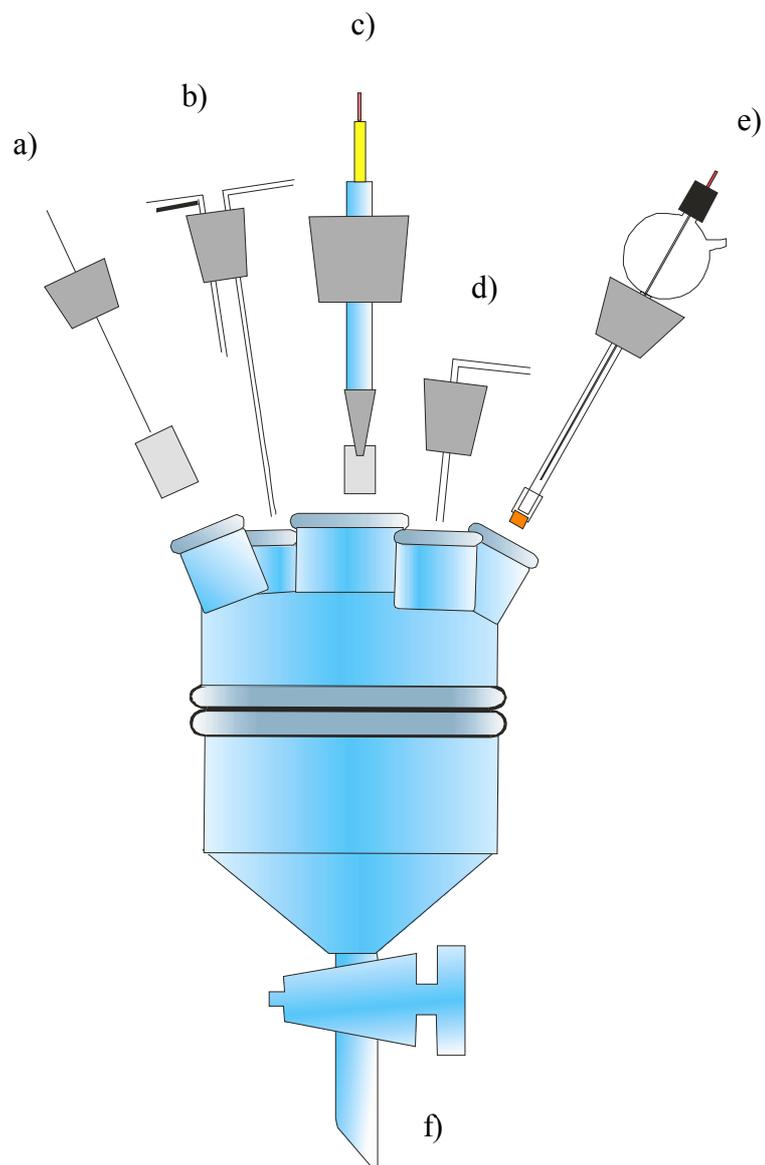


FIGURA 1- célula eletroquímica: a) eletrodo auxiliar (Pt); b) entrada de N_2 na solução e sobre a solução; c) eletrodo de trabalho (Pt-Rh_{15%}); d) saída de N_2 ; e) eletrodo de referência (Ag/AgCl, KNO_3 (sat.)); f) saída de solução.

4. METODOLOGIAS:

4.1. Preparo das lâminas de Pt-Rh_{15%}

a.) Laminação, tratamento térmico, limpeza e montagem do eletrodo.

Fios cilíndricos de Pt-Rh_{15%} com dimensões $d= 0,508$ mm e $l= 10,0$ cm foram submetidos à laminação, através de um laminador existente no departamento de Físico-Química do Instituto de Química UNESP, Araraquara.

Após as primeiras fases da laminação o fio foi segmentado em pedaços menores com o comprimento em torno de 4 cm, e procedeu-se a laminação sucessiva até a obtenção de uma espessura de 60 μm e largura de 4 mm.

As lâminas resultantes, após serem limpas com éter etílico para eliminar a gordura aderida, foram submetidas a banho de ultra-som em solução aquosa de HNO₃ 50% (v/v) por 45 minutos, em intervalos de 15 minutos, para a limpeza das mesmas. Em seguida, as amostras foram lavadas com água desionizada durante 45 minutos (três intervalos de 15 minutos com troca de água ao final de cada lavagem). As lâminas, após este procedimento de limpeza, foram submetidas a um processo de recozimento, efetuado em mufla EDGCON 3P, por aquecimento lento a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 1100°C, sob fluxo constante de N₂.

As amostras foram mantidas à temperatura de 1000°C em atmosfera de N₂ por 8 horas, então, conduziu-se o resfriamento, lentamente até a temperatura ambiente, sob atmosfera de N₂ [14,42].

Subseqüente ao tratamento térmico, foi efetuado o polimento em uma suspensão de alumina AROTEC < 0,3 μm e a limpeza das lâminas com éter etílico, para remoção de gorduras possivelmente proveniente do manuseio das lâminas. Foi realizado, ainda, a limpeza das lâminas com HNO₃ 50% (v/v), em

banho de ultra-som por um período de 45 minutos divididos em 3 intervalos de 15 minutos e posteriormente três lavagens com água desionizada trocando-se a água ao final de cada lavagem.

Esta etapa foi realizada com o objetivo de eliminar prováveis óxidos formados durante o processo de tempera. Após a secagem em fluxo de nitrogênio, as lâminas foram armazenadas em frascos de vidro lacrados sob atmosfera de N_2 .

b-) Limpeza da célula eletroquímica:

A célula eletroquímica (**Figura 1**) foi primeiramente lavada com água desionizada, com o auxílio de uma pisseta. As partes da célula foram mergulhadas em uma solução de EXTRAN 5% (v/v) e submetidas a banho de ultra-som durante um período de 45 minutos divididos em 3 intervalos de 15 minutos cada, com a finalidade de eliminar qualquer resíduo de gordura que pudesse estar aderido à célula eletroquímica.

Repetiu-se o procedimento anterior, trocando a solução de EXTRAN por HNO_3 50% (v/v).

A seguir, a célula eletroquímica foi imersa em água desionizada e foram realizadas três lavagens de 15 minutos cada, com a troca de água ao final de cada lavagem.

4.2. Preparo dos eletrodos:

Os eletrodos foram montados fazendo-se uso de um contato elétrico do tipo jacaré, isolando-se os contatos e parte da lâmina com “parafilm” (cerca de dois milímetros abaixo do contato elétrico), como ilustrado na **Figura 2**, objetivando-se evitar o contato entre a solução e o contato elétrico.

A superfície isolada da lâmina foi utilizada como região de controle para a comparação com a região onde ocorreram as reações em estado sólido entre os metais da liga e o Hg , durante as etapas de análise de superfície.

4.3. Montagem da célula eletroquímica:

A célula eletroquímica da **Figura 1** foi montada, e as juntas da mesma, foram vedadas com “Parafilm” e com várias camadas de teflon para evitar a entrada de oxigênio na solução de trabalho. O gás utilizado foi o N₂ e, na entrada do mesmo, foi utilizado um sistema que permitia alterar o local de inserção do gás, sob ou sobre o líquido.

A saída do gás foi mergulhada em um selo d’ água com a finalidade de se evitar o contra-fluxo de ar, e a contaminação do sistema com produtos presentes na atmosfera do laboratório. Durante o tempo de desaeração do sistema e durante a condução dos experimentos, a corrente gasosa foi mantida na superfície da solução a fim de se manter uma pressão interna, maior que a pressão externa (atmosférica), evitando, desta forma, a entrada de ar para o interior da célula por qualquer eventual passagem através da vedação de “parafilm” e teflon.

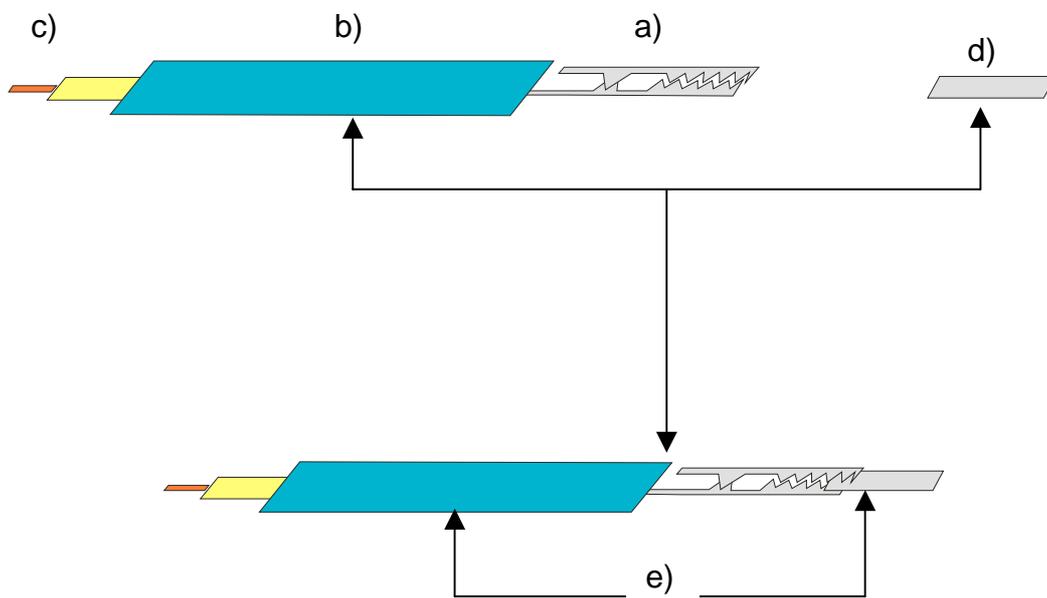


FIGURA 2- Montagem do eletrodo de trabalho laminar de Pt-Rh_{15%} a partir de: a) contato elétrico; b) extensor; c) saída para o potenciostato; d) eletrodo laminar de Pt-Rh_{15%}; e) região recoberta com “parafilm” para evitar a penetração de solução para o contato elétrico, gerando uma região de controle.

5. OBTENÇÃO DOS DADOS ANALÍTICOS:

5.1. Tratamento da superfície do eletrodo.

Foi adicionado à célula eletroquímica, 10,00 mL da solução do eletrólito de suporte KNO_3 , $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 , 0,5% (v/v). Após a montagem dos eletrodos, o sistema foi deixado sobre corrente de N_2 , por um intervalo de 15 minutos.

Após a desaeração, foi medido o potencial de circuito aberto. Foi realizado, então, o polimento potenciodinâmico, com o seguinte programa de potenciais para os eletrodos laminares, $E_i=E_f= 0,50 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}= -0,15 \text{ V}$, $E_{\lambda 2}= 1,05 \text{ V}$, e uma velocidade de varredura de potenciais, $v= 0,100 \text{ V s}^{-1}$. Foram obtidos cem voltamogramas, nestas condições, com a finalidade de minimizar as tensões mecânicas da superfície dos eletrodos (polimento potenciodinâmico) e obter um voltamograma cíclico estabilizado para o eletrodo de Pt-Rh_{15%}, na presença do eletrólito de suporte empregado, de acordo com a **Figura 3**. A figura permite observar uma mudança significativa no perfil do voltamograma cíclico (VC), ao proceder uma comparação entre os VCs, inicial (**Figura 3a**) e final (**Figura 3b**).

Esta variação no perfil está relacionada à formação e a redução de óxidos sobre o substrato, sendo que, após a realização de cem ciclos, há a estabilização do perfil.

Para esta condição, na região anódica, ocorre a formação de um filme de PtO e PtOH e possivelmente óxidos de Rh sobre o substrato de Pt-Rh_{15%}, e na região catódica ocorre a redução destes óxidos formados, o comportamento semelhante ao comportamento da Pt pura, formando sub e monocamadas de óxidos sobre o substrato [50].

A execução de cem ciclos em eletrólito de suporte, foi definida como padrão, para a obtenção de voltamogramas estabilizados para o eletrodo em questão, e com a finalidade de minimizar as tensões mecânicas, condição esta, ponto de partida para a realização dos experimentos eletroquímicos.

Para efetuar a limpeza das lâminas posteriormente aos procedimentos eletroquímicos, foi empregado o processo de imersão em H₂O de qualidade desionizada, para a remoção completa de íons provenientes do eletrólito de suporte. Foram utilizados, quatro recipientes com água desionizada, trocando-se a água ao final de cada lavagem.

5.2. Voltametria Cíclica

Após a execução do polimento potenciodinâmico, as amostras destinadas aos estudos de voltametria cíclica foram submetidas às diferentes metodologias de estudo, como descrito nos itens seguintes:

5.2.1. Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre o substrato metálico Pt-Rh_{15%}

Após o tratamento das superfícies dos eletrodos laminares, em concordância com o item anterior, foram realizados os estudos através da técnica de voltametria cíclica variando-se a concentração de Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}}$) na solução e a velocidade de varredura (v) para o estudo do comportamento eletroquímico do sistema.

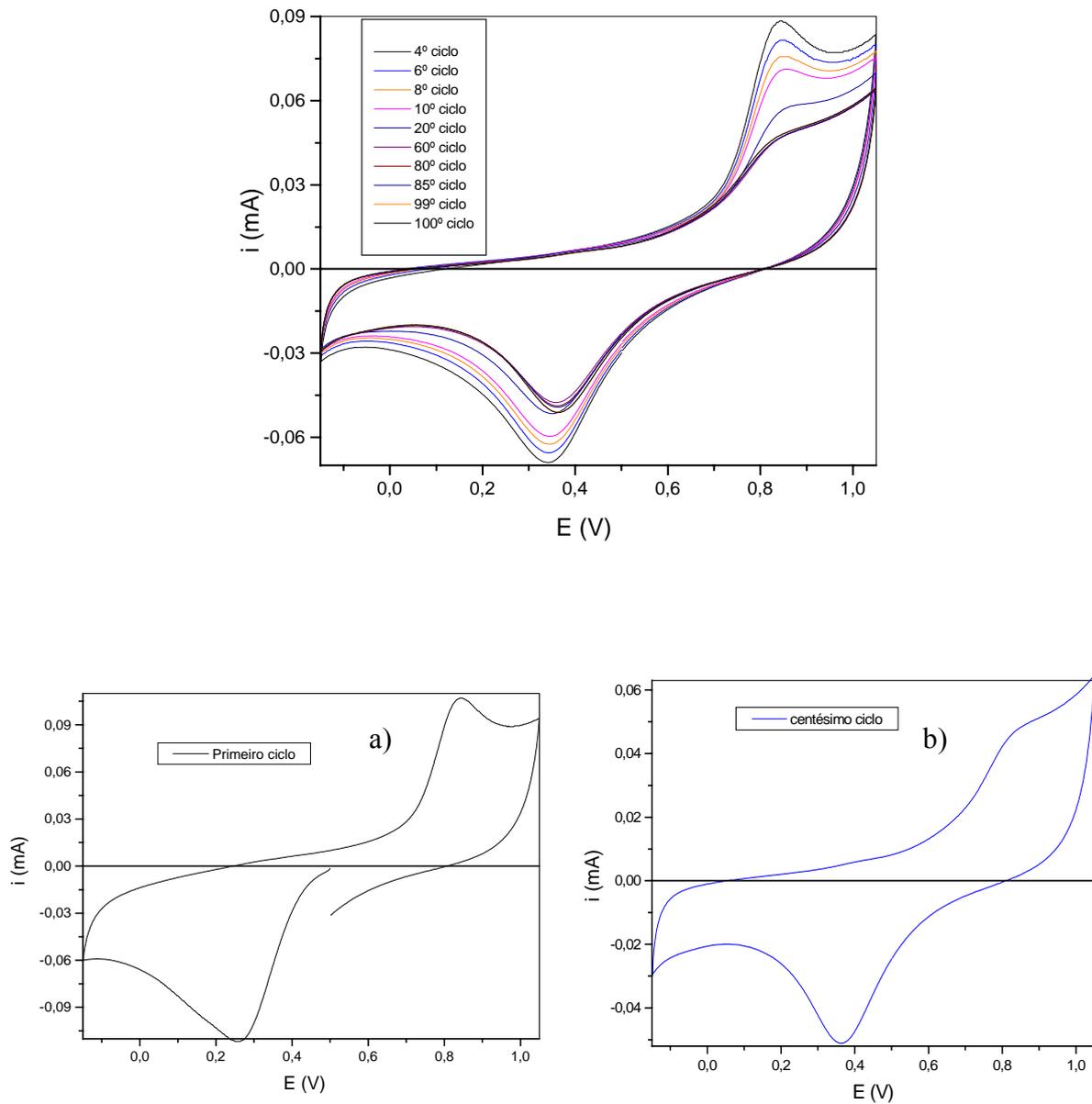


FIGURA 3- Voltamogramas cíclicos obtidos para o polimento potenciodinâmico para $v= 0,10 \text{ V s}^{-1}$ $E_i= E_f= 0,50 \text{ V}$ $E_{\lambda 1}= 0,150 \text{ V}$ $E_{\lambda 2}= 1,05 \text{ V}$; a) primeiro ciclo b) centésimo ciclo.

Sobre a solução do eletrólito de suporte (10,00 mL) foram adicionados volumes de uma solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de se obter diferentes concentrações de Hg(I) para o estudo do comportamento eletroquímico, com concentrações de Hg(I) variando entre: $1,85 \times 10^{-4} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e velocidades de varredura $0,025 \leq v \leq 0,10 \text{ V s}^{-1}$.

Após cada adição de Hg, o sistema foi deixado em processo de desaeração por 15 minutos, em fluxo constante de N_2 , então, procedeu-se a leitura do potencial de circuito aberto (E_{ca}).

Após a adição do Hg(I), foi determinado, o intervalo de potenciais a ser empregado no estudo do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre o eletrodo de trabalho laminar de Pt-Rh_{15%} ($0,0012 \text{ mol L}^{-1}$): $E_i = E_f = 0,70 \text{ V}$, $E_{\lambda 1} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\lambda 2} = 1,45 \text{ V}$, e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. Foram realizados ciclos até a estabilização do perfil do voltamograma, depois obtidos os voltamogramas para estudos de variação de velocidade com $C_{\text{Hg(I)}}$ constantes (**Figura 7**) e variação de $C_{\text{Hg(I)}}$ com velocidade de varredura fixa (**Figura 5 e 6**).

Após a realização destes experimentos, a velocidade de varredura de $0,050 \text{ V s}^{-1}$, foi escolhida por apresentar uma melhor definição, e para a comparação com os voltamogramas cíclicos obtidos para sistemas anteriormente estudados.

A amostra foi submetida à eletrólise em potencial controlado ($E = 1,35 \text{ V}$) para a condição de $I = 0 \text{ A}$, a amostra foi submetida às análises de superfície por microanálise por EDX, Imagens SEM e mapeamento dos elementos.

5.2.2. Metodologia 2: Estudo eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão na região catódica de potenciais sobre os picos na região anódica.

Realizou-se um estudo, variando-se o potencial de inversão ($E_{\lambda,1}$) sobre a região catódica dos potenciais, na velocidade de varredura de $0,050 \text{ V s}^{-1}$, para a concentração de $8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

O experimento foi realizado adicionando-se volume necessário de solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ para atingir o valor de concentração desejado.

O sistema foi deixado sob agitação, pelo fluxo de N_2 , durante 15 minutos para desaeração e homogeneização da solução.

Foram obtidos voltamogramas cíclicos, revertendo o potencial de inversão ($E_{\lambda,1}$) sobre a varredura catódica, para se estabelecer relação entre os picos situados na região catódica e o aparecimento dos picos na região anódica.

5.2.3. Metodologia 3: Deposição do Hg sobre o substrato metálico de Pt Rh_{15%}:

Para estudos realizados sobre o sistema Pt-Rh_{15%}, utilizando as técnicas de análise térmica (TG/DTG-DTA), fez-se necessária a deposição de um filme consistente de Hg sobre a superfície do eletrodo em estudo, para esse fim, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica, e uma solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ de concentração final igual à $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Foram executados ciclos até a estabilização do perfil $I \times E$, e na região de redução de Hg(I), foi executada eletrólise a potencial controlado ($E = -0,40 \text{ V}$) até a condição de $I = 0 \text{ A}$, a solução foi constantemente agitada através do fluxo de N_2 com tempo de depósito de Hg de 300 s.

5.2.4. Metodologia 4: Preparação de eletrodo de filme fino de intermetálicos para o estudo da morfologia e caracterização da superfície.

Ao eletrólito de suporte, foi adicionado volume de solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ para obter uma concentração final de Hg(I) de $8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Após o processo de homogeneização e desaeração, obtiveram-se os voltamogramas cíclicos, utilizando-se os seguintes programas de potenciais: $E_{\lambda 1} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\lambda 2} = 1,45 \text{ V}$ e $E_i = E_f = 0,70 \text{ V}$, com velocidade de varredura de $0,050 \text{ V s}^{-1}$ até a estabilização do perfil dos voltamogramas cíclicos.

Estabilizados os voltamogramas cíclicos, a varredura foi interrompida em $E = 0,46 \text{ V}$ esperou-se o valor da corrente atingir o valor de $I = 0 \text{ A}$, para a remoção eletroquímica do Hg volumétrico, desligou-se rapidamente os contatos elétricos para evitar a permanência do sistema em potencial de circuito aberto, o que poderia causar novamente a deposição de Hg sobre a superfície, a amostra foi lavada por imersão em água desionizada e armazenada em N_2 até a execução da análise de superfície através da microscopia eletrônica (*imagens SEM, microanálise por EDX e mapeamento dos elementos*) e a caracterização dos intermetálicos através de difratometria de raios X (XRD).

5.2.5. Metodologia 5: Estudo eletroquímico dos eletrodos de filmes finos com a troca de solução matriz.

Após a adição do volume necessário de solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ sobre o eletrólito de suporte, para atingir um valor de concentração igual a $8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, procedeu-se a homogeneização e a desaeração do sistema.

Foram obtidos voltamogramas cíclicos, até a estabilização do perfil do voltamograma cíclico, e após este processo, interrompeu-se a varredura quando $E = -0,40 \text{ V}$ e alterou-se a velocidade de varredura de $0,050 \text{ V s}^{-1}$ inicialmente, para $0,005 \text{ V s}^{-1}$ para facilitar a remoção total do Hg volumétrico.

A varredura foi reiniciada, sobre o mesmo potencial onde foi interrompida inicialmente e, novamente, foi interrompida executando eletrólise sobre o pico de oxidação do Hg volumétrico ($E = 0,40 \text{ V}$) e aguardou-se atingir a condição de $I = 0 \text{ A}$, desligou-se rapidamente os contatos elétricos e procedeu-se a troca de solução matriz, adicionando-se um volume de $10,00 \text{ mL}$ da solução de eletrólito de suporte, procedeu-se, então, a desaeração com fluxo de N_2 durante 15 minutos.

Após à desaeração foram reconectados os contatos elétricos e obteve-se, os voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do filme de intermetálicos com um programa de potenciais de $E_{\lambda 1} = -0,150 \text{ V}$ $E_{\lambda 2} = 1,35 \text{ V}$ e velocidade de varredura de $0,0050 \text{ V s}^{-1}$.

5.3. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução:

Para o tratamento dos dados obtidos a partir da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, foi utilizada a ferramenta de desconvolução empregando-se o programa matemático Microcal ORIGIN 5.0.

Foram desconvoluídos todos os voltamogramas cíclicos provenientes dos estudos realizados a partir da **metodologia 1**. Para o ajuste das curvas foram levados em consideração o conhecimento prévio dos sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg

[**14,32**], Pt-Rh_{30%}-Hg [**17,42**], Pt-Ir_{20%}-Hg [**16,33**], Rh-Hg [**19,20,22,23**] e Pt-Hg [**14,27,28,31**].

A ferramenta da desconvolução, apresentou papel importante no tratamento dos dados, sendo possível, a partir dos resultados, estudar os efeitos causados pelo aumento da concentração de Hg(I), e da variação do potencial de inversão sobre a região catódica, permitindo, sugerir o mecanismo para a reação de formação do intermetálico PtHg₄ a partir do PtHg₂.

Para realizar a desconvolução dos picos, foi gerada linha de base sob a região anódica de potenciais e, então, subtraída dos voltamogramas cíclicos, subseqüentemente, foi posicionado o cursor sobre os picos identificados durante a fase experimental, e marcando-os, procedeu-se, então a desconvolução.

A desconvolução dos picos, foi realizada até se atingir um melhor ajuste entre a curva obtida experimentalmente e a curva gerada pela desconvolução, sendo, portanto, obtidos vários resultados, e então, utilizados apenas os resultados que apresentaram o melhor ajuste como apresentado na **Figura 4**.

A desconvolução permite o cálculo das áreas sob os picos, e a partir destes resultados, utilizando-se os valores de **v**, e a área do eletrodo, foi possível calcular as cargas e as densidades de cargas sob os picos.

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos pela **metodologia 2** (variação de **E_{λ1}** sobre a região catódica), foi possível, estabelecer uma correlação entre **E_{λ1}**, e a densidade de cargas sob os picos de oxidação.

Desta forma, foram elucidados, o surgimento dos picos e o aumento de sua carga com o avanço do potencial sobre a região catódica, permitindo assim, sugerir a presença de diferentes espécies Hg-substrato, em concordância com os resultados de XRD.

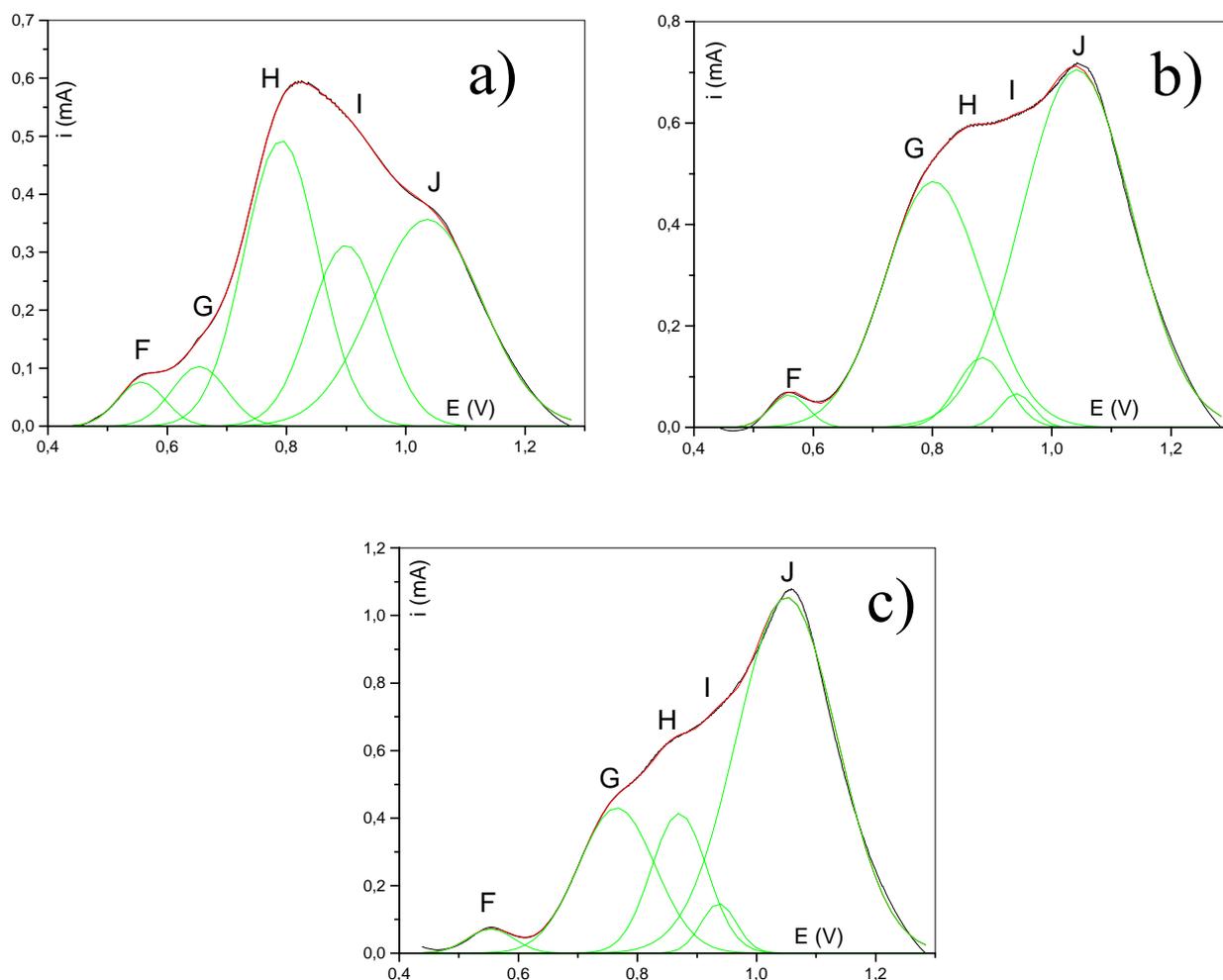


FIGURA 4- Desconvolução da região anódica dos voltamogramas cíclicos obtidos para o avanço do potencial de inversão sobre a região catódica de potenciais: a) $E_{\lambda 1} = 0$ V; b) $E_{\lambda 1} = -0,07$ V, c) $E_{\lambda 1} = -0,50$ V, em acordo com as Figuras 8 e 9.

5.4. Análise Térmica:

A análise térmica foi realizada, a partir das amostras contendo Hg eletrodepositado pela **metodologia 3**. As técnicas utilizadas foram: TG-DTA simultâneas.

5.5. Obtenção das curvas TG/DTG-DTA:

Para a obtenção das curvas TG/DTG-DTA, foi utilizado um cadinho de α -alumina como suporte das amostras. O cadinho foi submetido a um tratamento prévio, que consistia em: 1- imersão em 1 mL de HCl mais 2 mL de HNO₃, 2- aquecimento durante 5 minutos, 3- lavagem com água de qualidade desionizada e 4- aquecimento em chama de bico até o rubro para a eliminação de prováveis contaminantes.

De acordo com o protocolo operacional do laboratório, anteriormente à realização das medidas, a termobalança foi submetida à verificação da calibração do eixo da massa com o padrão de oxalato de cálcio para a observação das etapas de perda de massa características do mesmo. A calibração do eixo da temperatura foi realizada empregando-se os padrões de Índio e Alumínio. Depois de verificada a calibração, foram realizados os experimentos como descrito na seqüência.

A fim de se promover um aquecimento uniforme, as amostras foram “enroladas” em forma de uma espiral e posicionadas no cadinho não havendo contato com as paredes do mesmo, evitando, desta forma, a possibilidade da permanência do Hg, mesmo após o aquecimento, nos pontos de contato. Foi então obtida uma curva TG-DTA para a remoção total do Hg (30 a 1200°C), e curvas intermediárias para a remoção parcial do Hg. Foram empregadas as seguintes condições experimentais para curvas: razão de aquecimento de 5°C

min⁻¹; vazão de N₂= 150 mL min⁻¹; cadinho de α-alumina. As curvas TG-DTA foram obtidas após a desaeração do forno por período 1h para a remoção do oxigênio do interior do forno, evitando-se, assim, a formação de óxidos de Pt, Rh e Hg e o conseqüente ganho de massa no intervalo de temperatura de interesse.

5.6. Preparo das amostras para análise de superfície (Imagens SEM, mapeamento dos elementos e microanálise por EDX)

Os eletrodos laminares, provenientes dos estudos de voltametria cíclica para a oxidação total ou parcial do mercúrio eletrodepositado e de análise térmica para a remoção total ou parcial do Hg, foram submetidos a estudos de superfície, através das técnicas de microscopia eletrônica (imagem SEM), microanálise por EDX e mapeamento de elemento químico (Mapping).

As amostras foram fixadas na superfície do porta amostra, com cuidado, através de um adesivo condutor. Uma vez fixadas as amostras, estas foram posicionadas no compartimento de amostras do microscópio e ajustadas as condições gerais para as análises: 1) energia do feixe (imagens SEM, microanálise e mapeamento) 30 keV; 2) ampliações: 200X a 5000X; 3) tempo de aquisição (microanálise) 300 s.

5.7. Preparo das amostras para análise por XRD.

Com o objetivo de caracterizar os possíveis intermetálicos formados foi empregada a técnica de difratometria de raios X (XRD), para as amostras submetidas aos estudos térmicos e eletroquímicos.

As amostras foram posicionadas no centro de um suporte de amostra, e fixadas com uma base de esmalte. As amostras foram enviadas para a análise, onde se utilizou um difratômetro SIEMENS, modelo D5000 com radiação de $K\alpha_{Cu} = 1,54184\text{\AA}$, com um passo de $0,005^\circ$, cobrindo a faixa de ângulo de incidência (2θ) de 4 a 70° .

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

6.1.1. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg.

A partir do estudo realizado com a **metodologia 1**, foi possível observar com o aumento da concentração do Hg(I), o surgimento de novos picos nas varreduras catódica e anódica de potenciais, quando comparado ao branco, evidenciando que a formação destes picos está relacionada à presença de Hg(I) em solução.

A **Figura 5**, permite observar para o intervalo de concentrações de $1,85 \times 10^{-4} \leq \text{Hg (I)} \leq 4,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura $0,025 \text{ V s}^{-1}$, o surgimento de seis picos na varredura anódica e três picos na varredura catódica. Para $C_{\text{Hg(I)}} = 1,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por outro lado, observa-se dois picos na varredura catódica, em **A** ($E = 0,35 \text{ V}$) e em **C** ($E = 0,10 \text{ V}$), e outros três picos em **G** ($E = 0,62 \text{ V}$), **H** ($E = 0,76 \text{ V}$) e **I** ($E = 0,90 \text{ V}$).

Para a concentração de $3,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ observou-se, ainda, o surgimento de um novo pico na região catódica em **B** ($E = 0,24 \text{ V}$); observa-se também o surgimento de um pico em **E** ($E = 0,31 \text{ V}$) na varredura anódica.

Para a concentração de Hg(I) igual a $4,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ observa-se ainda o aparecimento de um pico de pequena intensidade em **F** ($E = 0,48 \text{ V}$).

Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 6**, permitem observar para concentrações mais elevadas de Hg(I) ($1,23 \times 10^{-3} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 8,10 \times 10^{-3}$) mol L^{-1} o surgimento de outro pico em **D** ($-0,20 \text{ V}$). A figura, permite, ainda,

observar a intensificação dos picos **F**, **G**, **H**, **I** e **J** em relação à concentração de Hg(I) em solução.

O pico **J** ($E = 1,09 \text{ V}$), apresenta um aumento significativo com o aumento de concentração de Hg(I), por outro lado, os picos **F**, **G**, **H** e **I** têm sua carga aumentada, porém, em menor intensidade, permitindo, assim, sugerir que a espécie oxidada em **J** tem formação preferencial em concentrações mais elevadas de Hg (I) em solução.

A partir das **Figuras 5 e 6**, observa-se, também, um deslocamento do potencial de descarga de hidrogênio, evidenciando, desta forma, que a superfície do eletrodo após a deposição do Hg, assume característica distinta, devido a presença do Hg eletrodepositado.

A **Figura 7** apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos a partir da **metodologia 1** com a variação da velocidade de varredura, para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

A figura permite observar o efeito da velocidade de varredura sobre os picos existentes nos ramos, catódico e anódico: 1- valores de $v < 0,050 \text{ V s}^{-1}$ houve definição preferencial do **Pico J**, o que indica que a espécie oxidada em **J** tem cinética de formação mais lenta que as espécies oxidadas em outros potenciais, por isso um maior tempo de permanência na varredura catódica, estaria favorecendo a formação desta espécie; 2- valores de $v > 0,050 \text{ V s}^{-1}$ observa-se a definição preferencial do pico **I**, porém, não se tratando de um processo em solução, como será discutido mais adiante.

A partir desta figura, a velocidade de varredura de $0,050 \text{ V s}^{-1}$ foi escolhida para a execução de outros experimentos por apresentar uma melhor definição dos picos, e para a comparação entre os sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg e Pt-Rh_{30%}-Hg anteriormente estudados.

A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg com concentrações de Hg(I) superiores à $3,29 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, foi possível verificar a presença de quatro picos no ramo catódico, **picos A, B, C e D**. Tais picos puderam ser atribuídos à:

1-**Pico A** (E= 0,35 V), deposição de Hg na condição de sub-potencial (UPD);

2-**Pico B** (E= 0,28 V), deposição efetiva do Hg (redução do Hg(I) a Hg(0));

3-**Picos C** (E= -0,07 V) e **D** (E= -0,20 V), formação de compostos intermetálicos (conforme sugerido por Arvia e colaboradores [36]). Provavelmente intermetálicos de Rh, do tipo RhHg₂, e/ou de Pt, do tipo PtHg, PtHg₂ ou PtHg₄.

Analisando-se, ainda, as figuras apresentadas anteriormente, considerando-se o ramo anódico, verifica-se que o mesmo apresenta um conjunto de picos (**E, F, G, H, I e J**), estando os picos **F** (em menor extensão), **G, H, I e J** superpostos, podendo, os mesmos, serem atribuídos à:

1-**Pico E** (E= 0,38 V), oxidação de Hg volumétrico a Hg(I);

2-**Pico F** (E= 0,58 V), remoção de Hg(I) adsorvido sobre o novo substrato;

3-**Pico G** (E= 0,74 V), remoção de um filme de Hg líquido retido na superfície por interações de curta distância (van der waals);

4-**Picos H** (E= 0,88 V), **I** (E= 0,99 V) e **J** (E= 1,09 V), presença de compostos covalentes provenientes da reação em estado sólido entre o substrato de Pt-Rh_{15%} e o Hg eletrodepositado.

Os estudos de variação de concentração de Hg(I) em solução, para um valor constante de v (**Figura 5**), permitiram observar, para baixas concentrações de Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 1,85 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), a ausência de depósito efetivo de Hg volumétrico sobre a superfície do substrato (pico **B**, **curva 2**), ocorrendo apenas, a deposição de Hg na condição de sub-potencial (pico **A**, **curva 2**).

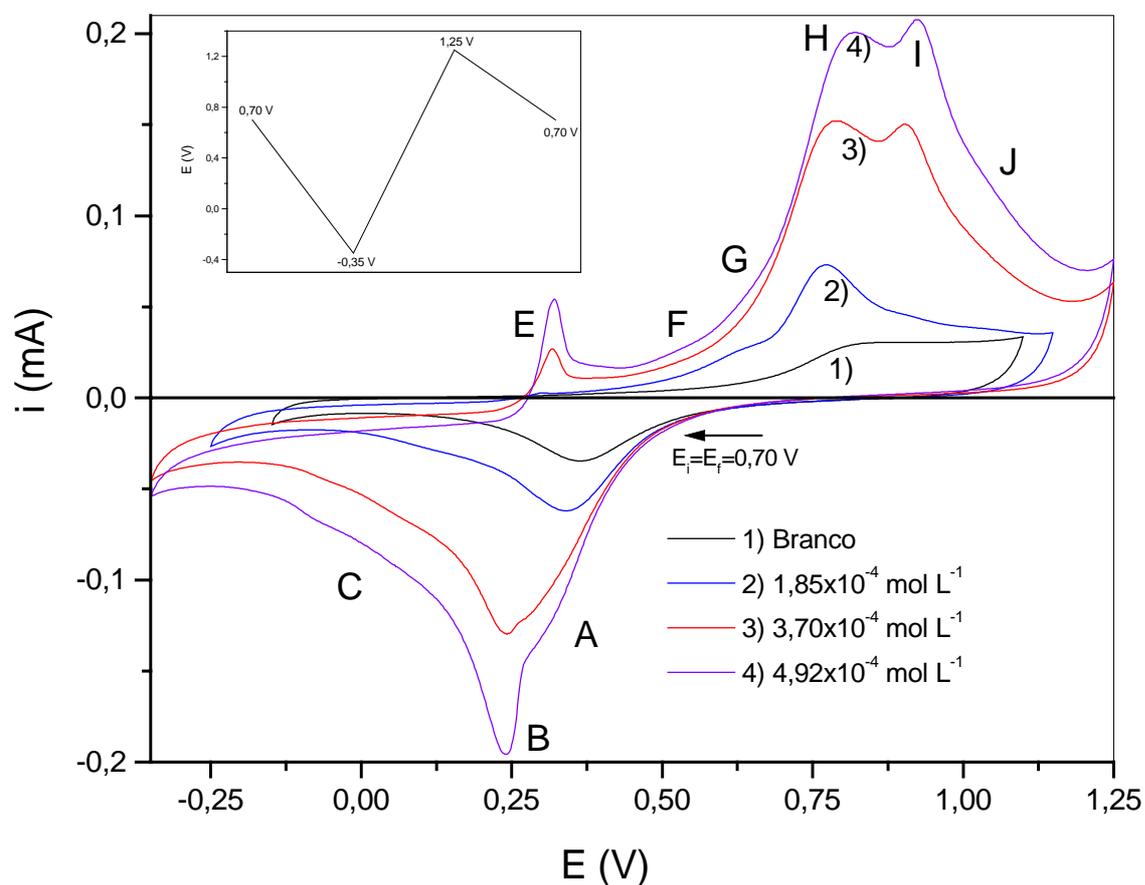


FIGURA 5- Voltamogramas cíclicos obtidos do estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh_{15%} para concentrações de Hg(I) em solução variando de: $1,85 \times 10^{-4} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 4,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $A_g: 0,74 \text{ cm}^2$, $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

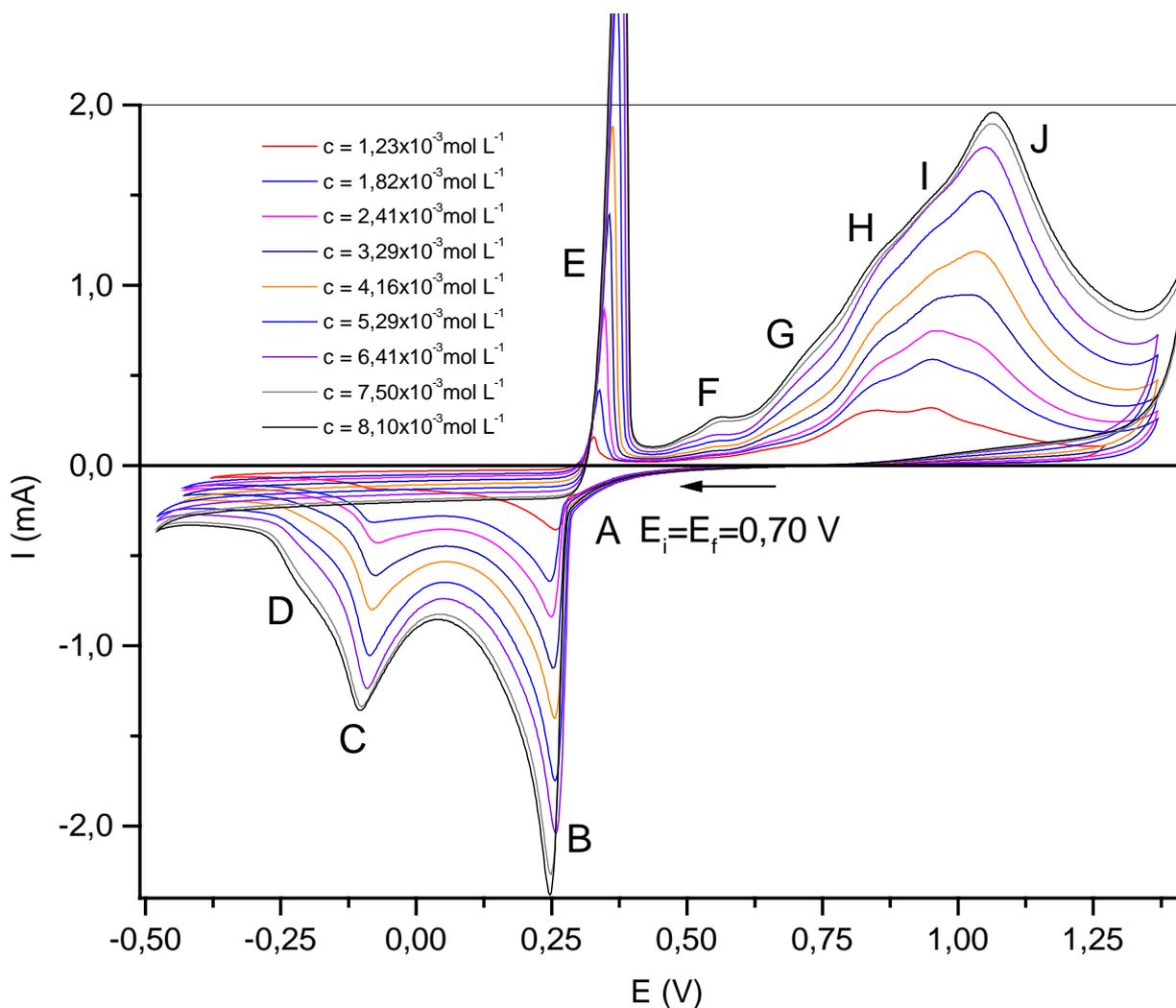


FIGURA 6- Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh_{15%} para concentrações de Hg(I) em solução de: $1,23 \times 10^{-3} \leq c_{\text{Hg(I)}} \leq 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $A_g: 0,74 \text{ cm}^2$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

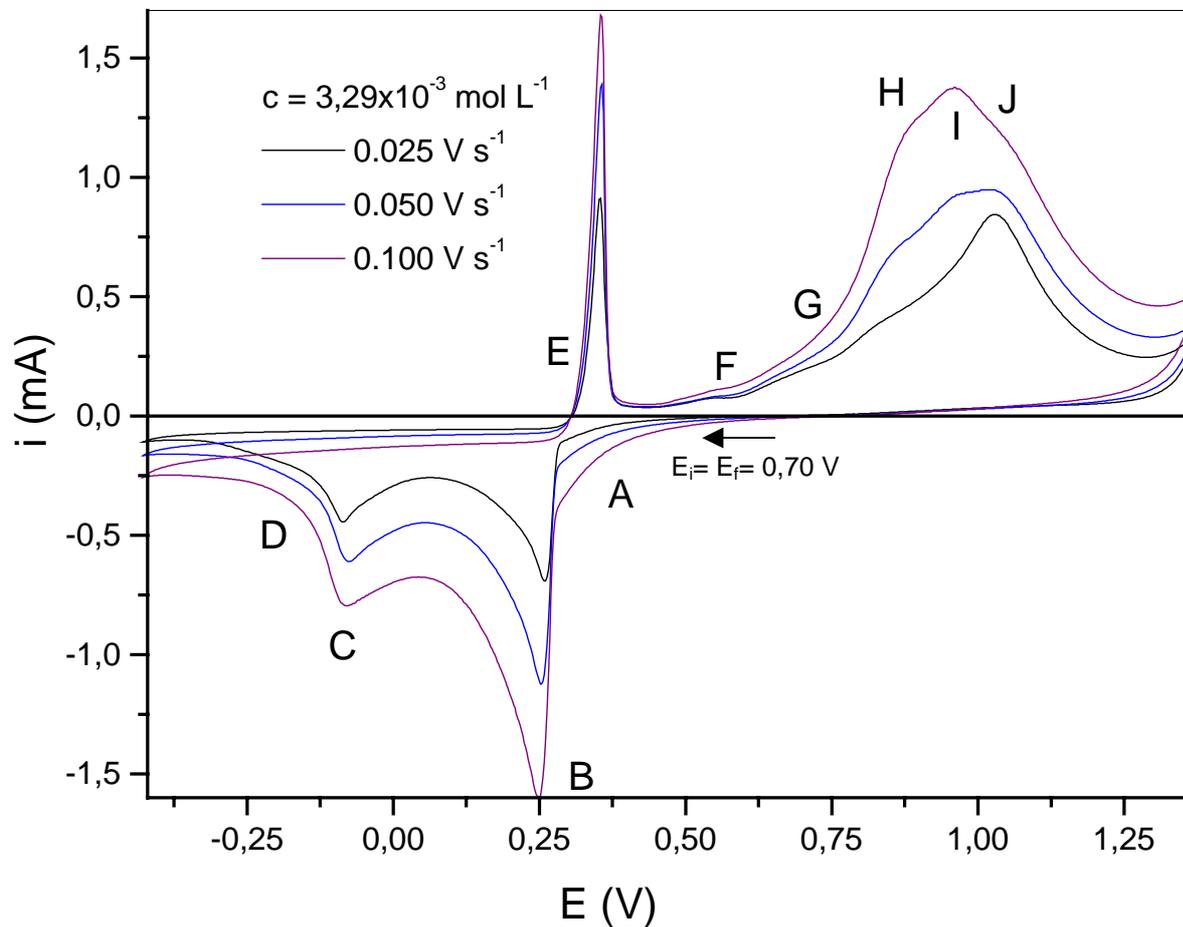


FIGURA 7- Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh_{15%} para variação da velocidade de varredura $0,025 \leq v \leq 0,100 \text{ V s}^{-1}$ e $3,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $A_g = 0,74 \text{ cm}^2$, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

A partir das áreas abaixo dos picos, calculadas à partir da metodologia da desconvolução, foi possível calcular as cargas sob os picos, permitindo assim sugerir que: em sendo o **pico A** referente à deposição de Hg, na condição de sub-potencial, o **Pico G** estaria relacionado a sua remoção, pois apresenta a relação entre as cargas $Q_A / Q_G \sim 1$.

Os resultados obtidos através da **metodologia 2** (variação do potencial de inversão sobre a região catódica) permitiram sugerir a relação existente entre os picos presentes na varredura catódica e os picos presentes na varredura anódica, o que pode ser visualizado a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 8 e 9**, e da correlação densidade de carga em função do potencial de inversão da varredura catódica ($Q \times E_{\lambda 1}$), **Figura 10a e 10b**, obtida à partir da desconvolução das curvas mostradas nas **Figuras 8 e 9**.

A partir destas figuras, foi possível avaliar a variação das cargas dos picos situados na varredura anódica em relação ao avanço do potencial de inversão $E_{\lambda 1}$, sobre os picos da varredura catódica.

Desta forma, com o avanço do $E_{\lambda 1}$ sobre o pico **C** ($E = -0,07$ V), no intervalo de potenciais $0,10 \text{ V} \leq E_{\lambda 1} \leq -0,10 \text{ V}$, observa-se um aumento significativo na carga do pico **J** (**Figura 8**), com o valor de **J** tendendo a um limite (**Figura 10a**), ainda, permitindo observar:

a) um decréscimo na carga do **pico E** (oxidação do Hg volumétrico) no intervalo de $0,10 \leq E_{\lambda 1} \leq -0,07 \text{ V}$ como apresentado nas **Figuras 10a e 10b**, evidenciando o consumo do Hg eletrodepositado para a formação dos intermetálicos do tipo PtHg, PtHg₂, RhHg₂ e PtHg₄ evidenciados a partir dos resultados de XRD;

b) o pico **I**, sendo submetido a um decréscimo de sua carga, após atingir um máximo no valor de Q para $E_{\lambda 1} \sim 0,10$ V (**Figura 10a**) sugerindo que a intensificação do **pico J** possa estar ocorrendo às custas da espécie **I**;

c) que o pico **I** retorna à carga inicial ($Q \sim 300 \mu\text{C}$) depois de atingido o valor de $E_{\lambda 1} = -0,07$ V;

d) um aumento das cargas dos picos **G** e **H** tendendo a um limite, sugerindo que estas espécies estariam se formando às custas das espécies presentes em **E** e **I**.

Partindo desses resultados, associados aos resultados de XRD, foi possível relacionar as espécies Hg-substrato caracterizadas, aos picos de oxidação **H**, **I** e **J**, como sendo: 1- intermetálico PtHg, **Pico H** ($E = 0,88$ V); 2- intermetálico PtHg₂, **Pico I** ($E = 0,99$ V); 3- intermetálico PtHg₄, **Pico J** ($E = 1,09$ V).

Os resultados obtidos através da **metodologia 5** (eliminação do Hg volumétrico e troca da matriz) estão apresentados na **Figura 11**. Tais resultados permitiram confirmar a existência dos **picos G, H, I e J**, presentes na região anódica.

Estes resultados confirmam que os picos são devidos a processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo, excluindo, portanto, a contribuição de processos em solução.

Desta forma, os picos presentes no ramo anódico (picos **G, H, I e J**) dos voltamogramas cíclicos, referem-se a processos que, como anteriormente citados, estão associados à oxidação do Hg (mantido sobre o substrato por forças de curtas distâncias) e dos intermetálicos provenientes da reação em estado sólido entre os metais, Pt, Rh e Hg.

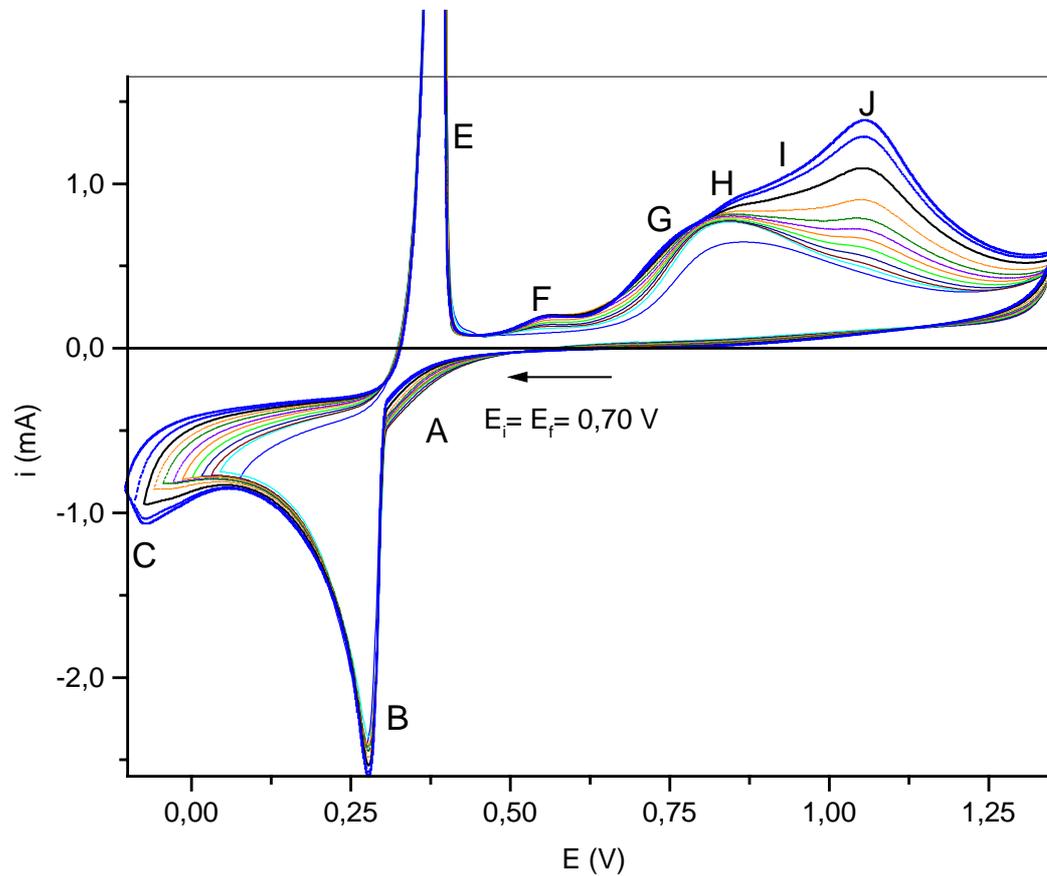


FIGURA 8- Voltamogramas cíclicos obtidos à partir da variação do potencial de inversão ($E_{\lambda 1}$) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg para a concentração de $8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, ($0,10 \leq E_{\lambda 1} \leq -0,10 \text{ V}$); $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

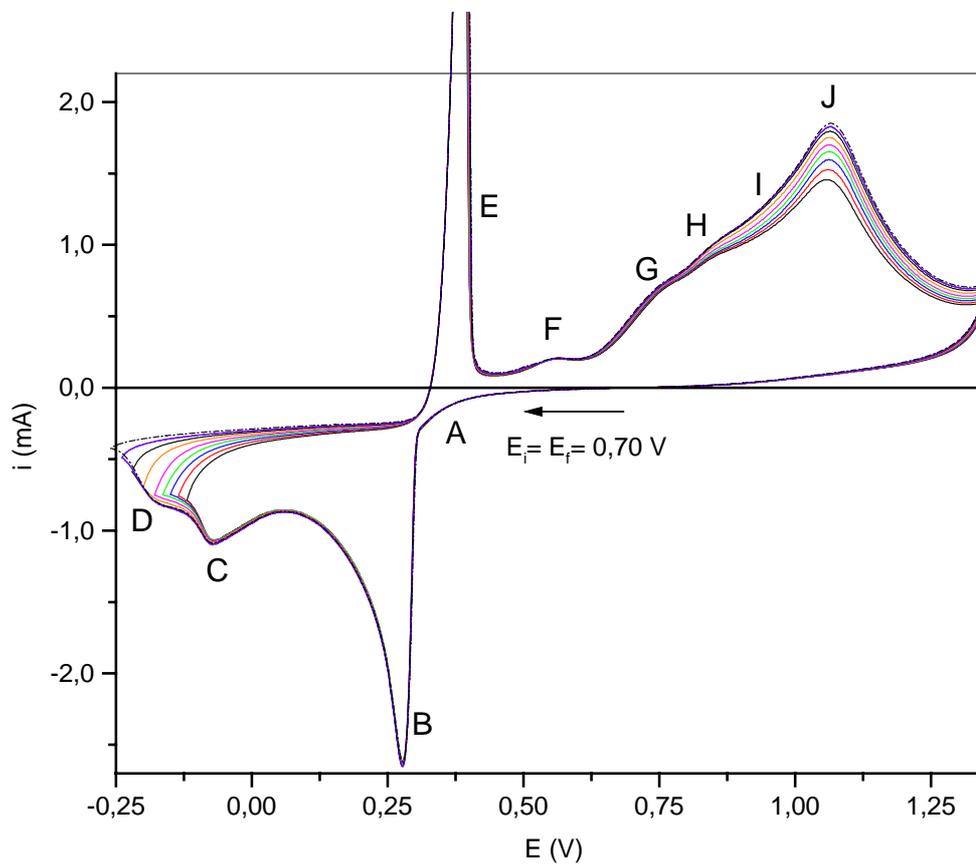


FIGURA 9- Voltamogramas cíclicos obtidos à partir da variação do potencial de inversão ($E_{\lambda 1}$) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg para a concentração de $8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, $(-0,10 \leq E_{\lambda 1} \leq -0,25 \text{ V})$ $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

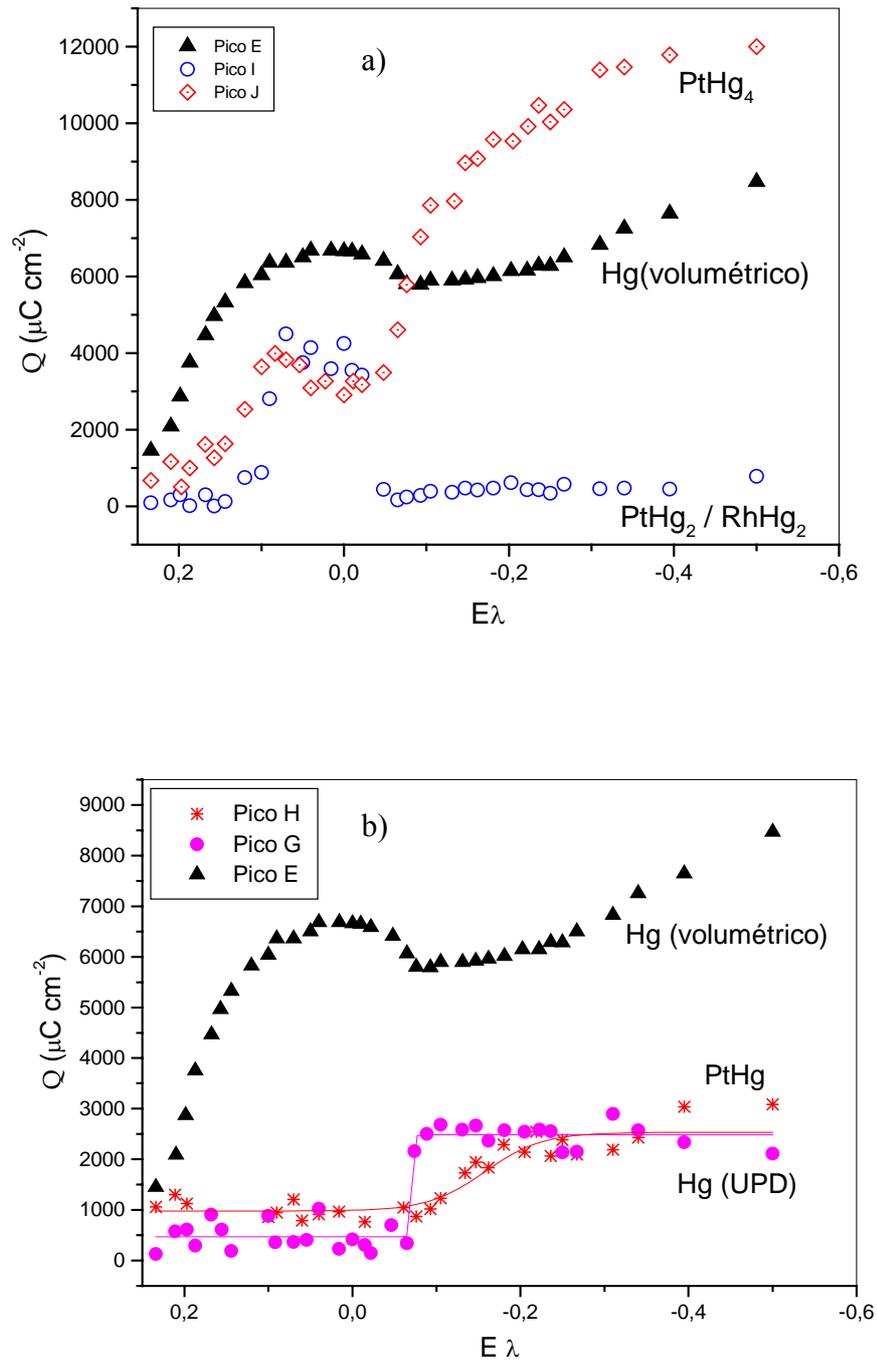


FIGURA 10- Densidade de carga (Q) versus potencial de inversão ($E_{\lambda,1}$) obtido à partir da metodologia da desconvolução dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Rh15%-Hg; a) picos **E**, **I** e **J**; b) picos **E**, **G** e **H**.

A figura permite observar, ainda, a ausência do pico **F**, confirmando, assim, que o pico **F**, é resultante de um fenômeno de adsorção sobre a superfície do eletrodo. A presença deste pico, conforme atribuído anteriormente, se deve à remoção de Hg(I) formado em **E** e adsorvido sobre o novo substrato. Portanto, não está relacionado à oxidação de espécies Hg-substrato, bem como à oxidação do filme de Hg mantido sobre a superfície por forças de curtas distâncias.

Compostos intermetálicos de Rh e Pt, formados com o mercúrio já foram caracterizados em trabalhos anteriores desenvolvidos neste laboratório de pesquisa, quando do emprego de metais puros (Pt e Rh) [14,19,20,21,22] e de ligas de Pt (Pt-Rh e Pt-Ir) [14-17,27,28,30-34,42-47].

Para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg foram caracterizados, a partir dos resultados de XRD, os intermetálicos PtHg, PtHg₂, PtHg₄ e RhHg₂.

Por outro lado, tanto para o sistema Pt-Hg [14,44] quanto para o sistema Pt-Rh_{10%}-Hg [14,30,32] a literatura apresenta a formação dos compostos PtHg₄, PtHg e RhHg₂, preferencialmente.

Para o sistema Pt-Rh_{30%}-Hg foram identificados os intermetálicos PtHg, RhHg₂ e PtHg₂ [17,42], o que sugere que o elemento modificador Rh está atuando como uma barreira de difusão ao Hg para o interior do substrato, induzindo assim à formação da espécie PtHg₂ preferencialmente e não a formação do intermetálico PtHg₄.

O intermetálico PtHg₄ é formado, preferencialmente, para os sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg e Pt-Rh_{15%}-Hg. Por outro lado, a formação do PtHg₂ conjuntamente ao PtHg₄, para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg está, possivelmente, relacionada à menor reatividade do substrato frente ao Hg quando comparado ao sistema Pt-Rh_{10%}-Hg.

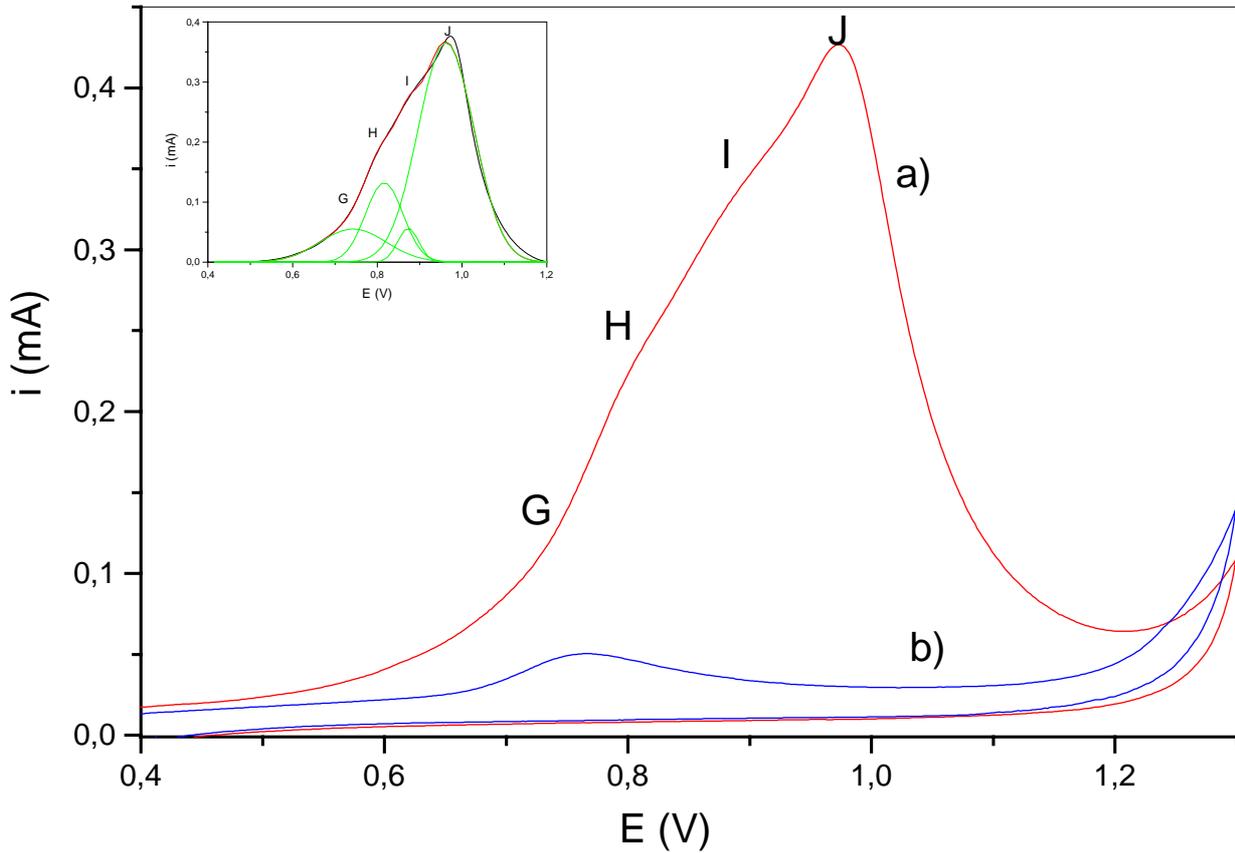


FIGURA 11- Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação do filme de intermetálicos presentes sobre o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg após a troca de matriz; $E_i = E_f = -0,15$ V; $v = 0,005$ V s⁻¹; a) primeiro ciclo; b) quarto ciclo, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$. No detalhe, desconvolução da curva **a**.

Por outro lado, a presença de PtHg_2 no sistema $\text{Pt-Rh}_{10\%}\text{-Hg}$ ocorre somente como resultado da decomposição térmica do PtHg_4 , sendo a formação do PtHg_2 induzida pela presença do RhHg_2 [14,30].

Desta forma, uma comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema $\text{Pt-Rh}_{15\%}\text{-Hg}$ com aqueles obtidos para o sistema $\text{Pt-Rh}_{10\%}\text{-Hg}$ e (**Figura 12**) e $\text{Pt-Rh}_{30\%}\text{-Hg}$ (**Figura 13**) revela: **1-** comportamento eletroquímico do sistema $\text{Pt-Rh}_{15\%}\text{-Hg}$ semelhante ao observado para o sistema de $\text{Pt-Rh}_{10\%}\text{-Hg}$, porém apresentando uma menor reatividade, evidenciada pelo aumento da carga do **pico E** concomitante com a diminuição da carga dos picos **G, H, I e J**, para idênticas condições de trabalho; **2-** uma reatividade maior do sistema $\text{Pt-Rh}_{15\%}\text{-Hg}$ quando comparado ao sistema $\text{Pt-Rh}_{30\%}\text{-Hg}$, evidenciada pela diminuição da carga do pico **E** e pelo aumento da carga dos picos **G, H, I e J**; **3-** um aumento de carga para o pico de oxidação de Hg volumétrico quando do aumento do teor de Rh na matriz de Pt, o que sugere um menor consumo do Hg eletrodepositado, empregado para a formação das espécies de intermetálicos; **4-** para os sistemas $\text{Pt-Rh}_{10\%}\text{-Hg}$ e $\text{Pt-Rh}_{15\%}\text{-Hg}$ os potenciais de pico estão na mesma região, o que indica um comportamento eletroquímico similar ao sistema Pt-Hg , enquanto que os potenciais de pico observados para o sistema $\text{Pt-Rh}_{30\%}\text{-Hg}$ situam-se nas mesmas regiões daqueles verificados para o sistema Rh-Hg , o que indica similaridade entre estes sistemas, estudados anteriormente.

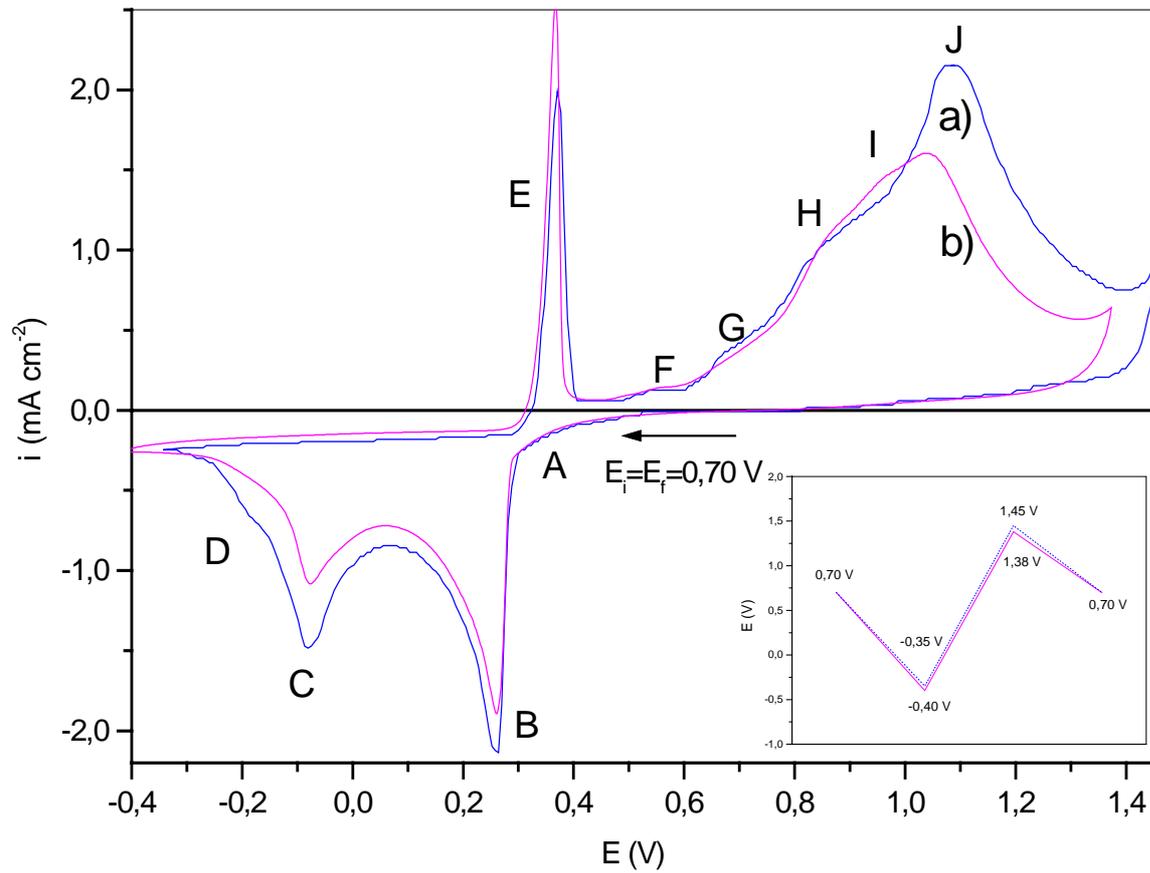


FIGURA 12- Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos a $0,050 \text{ V s}^{-1}$, $C_{\text{Hg(II)}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para os sistemas: a) Pt-Rh_{10%}-Hg e b) Pt-Rh_{15%}-Hg, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

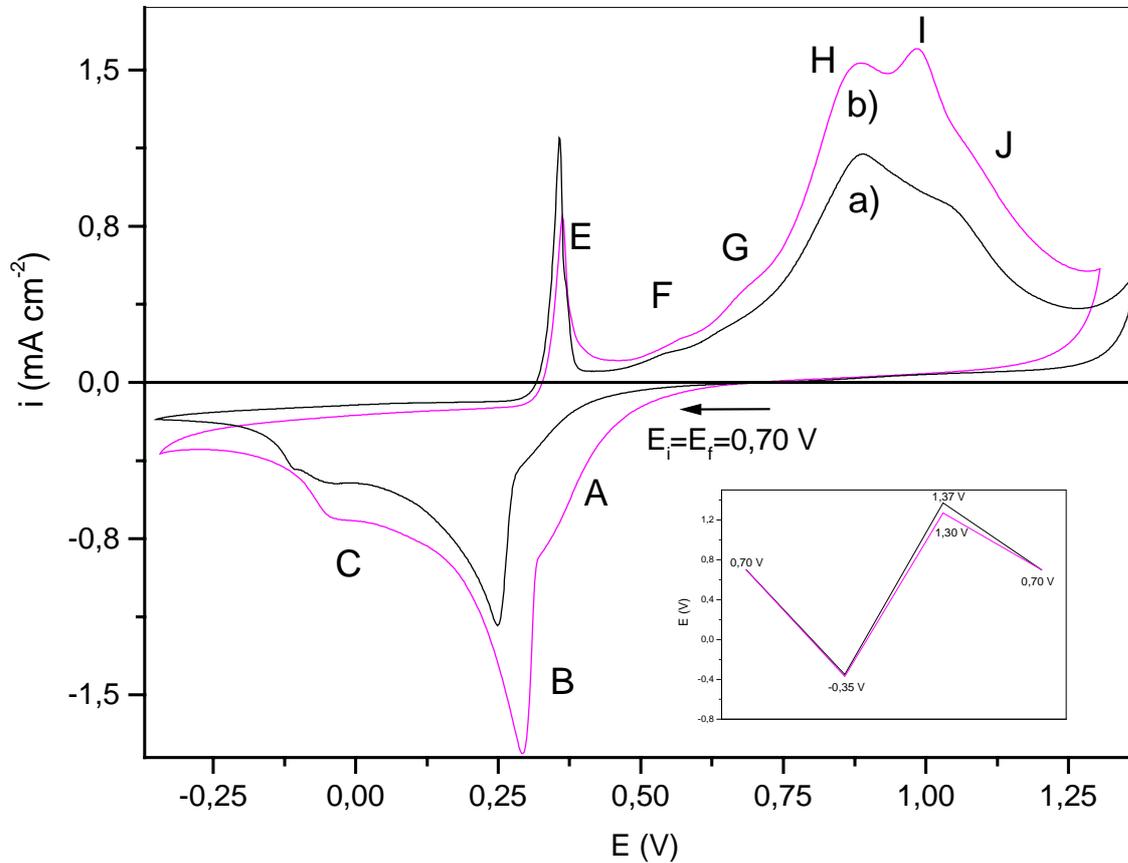


FIGURA 13- Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos a $0,050 \text{ V s}^{-1}$ $C_{\text{Hg(l)}}=1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para os sistemas: a) Pt-Rh_{30%}-Hg e b) Pt-Rh_{15%}-Hg, $T=(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. (**Observação:** Para uma melhor comparação entre os sistemas, os potenciais de pico do VC referente ao sistema Pt-Rh_{30%}-Hg foram corrigidos pelo valor do pico **E**.)

6.2. ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG-DTA)

6.2.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg

Foi obtida uma curva TG-DTA para a amostra anterior ao ataque por Hg para a verificação do comportamento térmico referente ao branco.

A curva TG não apresentou etapa de perda e/ou ganho de massa, para o intervalo de temperatura de interesse, evidenciando, desta forma, a estabilidade da amostra na ausência do mercúrio eletrodepositado, por este motivo, verifica-se a confiabilidade dos resultados. Em concordância com a curva TG, a curva DTA não apresentou qualquer evento endo e/ou exotérmico.

6.2.2. Estudo do comportamento térmico (TG/DTG-DTA) do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg

A **Figura 14** apresenta as curvas TG/DTG obtidas para o processo de remoção térmica do Hg eletrodepositado e da decomposição dos intermetálicos formados, sobre o substrato de Pt-Rh_{15%}. A curva TG revela que a perda de massa para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg, ocorre em quatro etapas distintas ao passo que a curva DTG sugere a presença de apenas três picos, a curva DTA apresenta quatro picos endotérmicos relacionados às três primeiras etapas de perda de massa da curva TG.

A ausência de sinal referente à quarta etapa de perda de massa na curva DTG, é atribuída ao fato de a remoção do Hg difundido para as subcamadas do substrato acontecer de forma muito lenta, não sendo possível, desta forma, observar este sinal na DTG.

A primeira perda de massa ocorre entre 85 e 184°C e corresponde a uma Δm de 1,86% da massa inicial da amostra tendo sido atribuída a remoção

térmica de todo o mercúrio eletrodepositado presente, na forma de Hg(0), sobre a superfície do substrato.

Por outro lado, a curva DTA, apresentada na **Figura 15**, para esta primeira etapa de perda de massa, sugere a presença de dois eventos endotérmicos evidenciados por um “ombro” em $T_{\text{mínimo}}=118^{\circ}\text{C}$ e um pico em $T_{\text{mínimo}}= 172^{\circ}\text{C}$, a presença destes dois eventos na curva DTA, sugere que a primeira etapa de perda de massa da curva TG ocorre, de fato, em duas etapas atribuídas à:

- 1) remoção do Hg volumétrico, em concordância ao pico **A** da curva DTA, e ao pico **E** dos voltamogramas cíclicos (**Figura 6**);
- 2) remoção de um filme de Hg mantido sobre a superfície por interações de curta distância, em concordância ao pico **B** da curva DTA e ao pico **G** dos voltamogramas cíclicos (**Figura 6**);

O pico **B** da curva DTA está associado, à possível mudança de cinética ao final da curva TG, como mostrada em detalhe na **Figura 14**.

Comportamento desta natureza foi anteriormente observado para os sistemas Rh-Hg [35] e Pt-Rh_{30%}-Hg [42], tendo sido obtidas imagens SEM dos respectivos filmes de Hg(0).

A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 184 e 271°C e está relacionada ao pico **C** da curva DTA em $T_{\text{mínimo}}= 263^{\circ}\text{C}$, e ao segundo pico da DTG, corresponde a uma Δm de 1,57%, tendo sido atribuída à decomposição do intermetálico PtHg₄, previamente determinado por difratometria de raios X (**item 6.3.3.3.**), de acordo com a reação:



A terceira etapa de perda de massa compreende o intervalo de 271 a 340°C, e está relacionada ao **pico D** da curva DTA em $T_{\text{mínimo}} = 328^\circ\text{C}$ e ao terceiro pico apresentado na DTG, e corresponde a uma Δm de 1,69% tendo sido atribuído a decomposição térmica da solução sólida composta das espécies intermetálicas RhHg_2 e PtHg_2 , de acordo com a reação:



A quarta etapa de 340 a 700°C, não é indicada pela curva DTG, e é devida à remoção térmica do Hg difundido para as subcamadas do substrato.

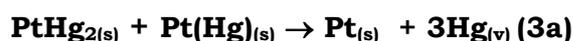
Esta remoção, ocorre de forma lenta, devido à dificuldade de o Hg ser eliminado, rompendo a rede cristalina da liga, aumentando, portanto, a rugosidade superficial como demonstrado pelos resultados de imagens SEM (**item 6.3.2.3.**), e corresponde a perda de 0,08% em massa.

Durante esta etapa, inicialmente, dois processos estão ocorrendo:

1- o desproporcionamento do PtHg de acordo com a reação **(3)**: [14,30]



2- a decomposição do PtHg_2 formado em **(1)** e a eliminação do Hg presente nas subcamadas do substrato:



A presença do Hg difundido para as sub-camadas do substrato, atribuída a quarta etapa da curva TG-DTG, foi confirmada a partir dos resultados de

microanálise por EDX (**Figuras 18b e 19a**) e mapeamento dos elementos (Hg) (**Figuras 24c e 25c**), realizado para amostras preparadas interrompendo-se a curva TG em diferentes valores de temperatura ao longo da última etapa.

A segunda e terceira etapas de decomposição dos intermetálicos, apresentadas na curva TG, também puderam ser relacionadas aos picos de oxidação **H, I e J**, dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 6**, como feito anteriormente para a primeira etapa de perda de massa.

A atribuição das etapas de perda de massa (TG) e dos picos (DTA), foi feita considerando-se os dados obtidos pela curva TG-DTG e DTA, no conhecimento prévio dos sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg [**14,30**], PtRh_{30%}-Hg [**42**] e dos resultados da difratometria de raios X (**item 6.3.3.3**), microanálise por EDX (**item 6.3.1.3.**) e mapeamento de elementos (**item 6.3.2.3.**).

Uma comparação entre os sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg, Pt-Rh_{30%}-Hg e Pt-Rh_{15%}-Hg, a exemplo da comparação entre os voltamogramas cíclicos (**item 6.1.1.**), revela um comportamento dentro do esperado para o sistema em questão, o sistema Pt-Hg [**14,44**] apresenta um processo de perda de massa em três etapas, sendo que a segunda etapa refere-se à decomposição térmica do intermetálico PtHg₄, de acordo com a reação:



Por outro lado, para o sistema Pt-Rh_{10%}-Hg o processo ocorre em quatro etapas, sendo que a segunda etapa de perda de massa está relacionada à formação do intermetálico PtHg₂, de acordo com a reação:



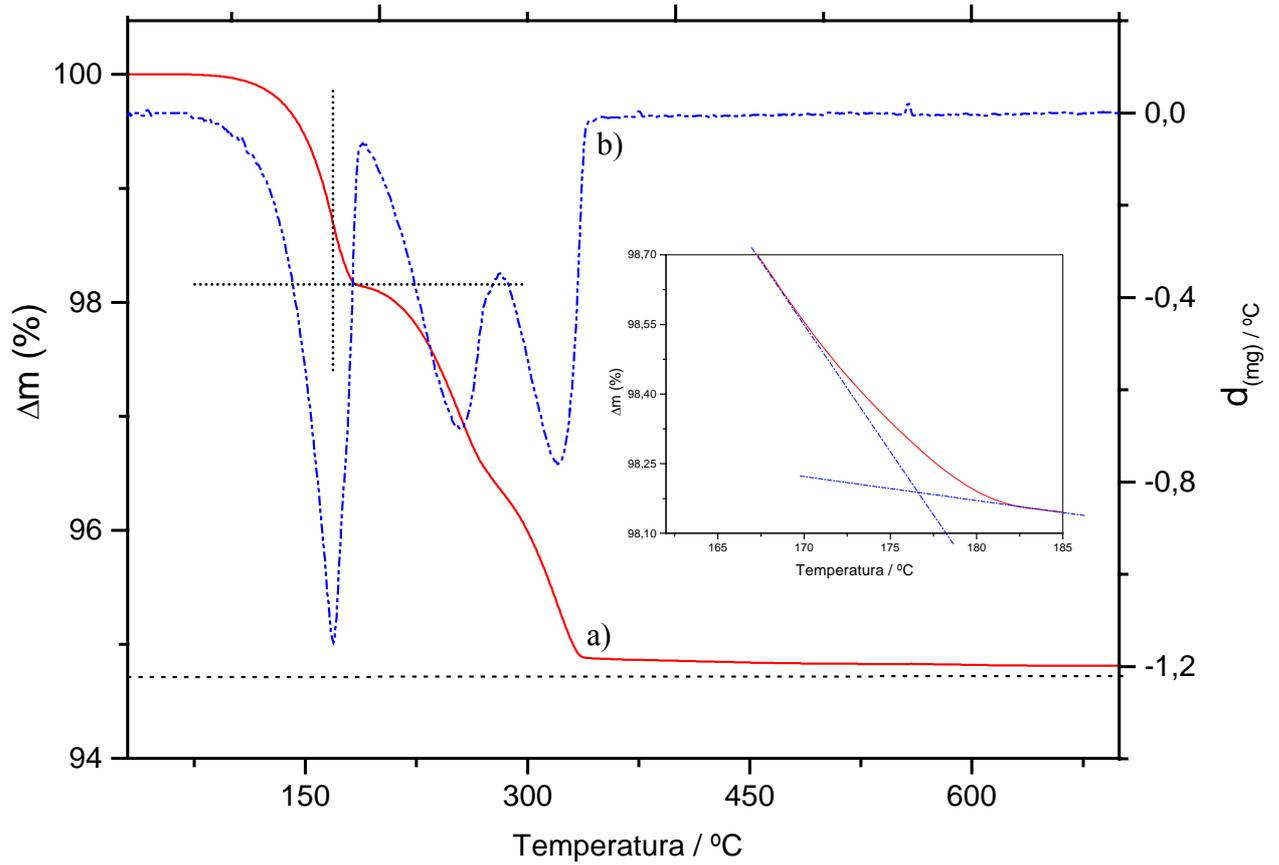


FIGURA 14- a) Curva TG obtida para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg: 30 a 1200°C, razão de aquecimento= 5°C min⁻¹, vazão de N₂= 150 mL min⁻¹, cadinho de α -alumina, $m_{amostra}$ = 105,229 mg. b) Curva derivada (DTG) da curva TG

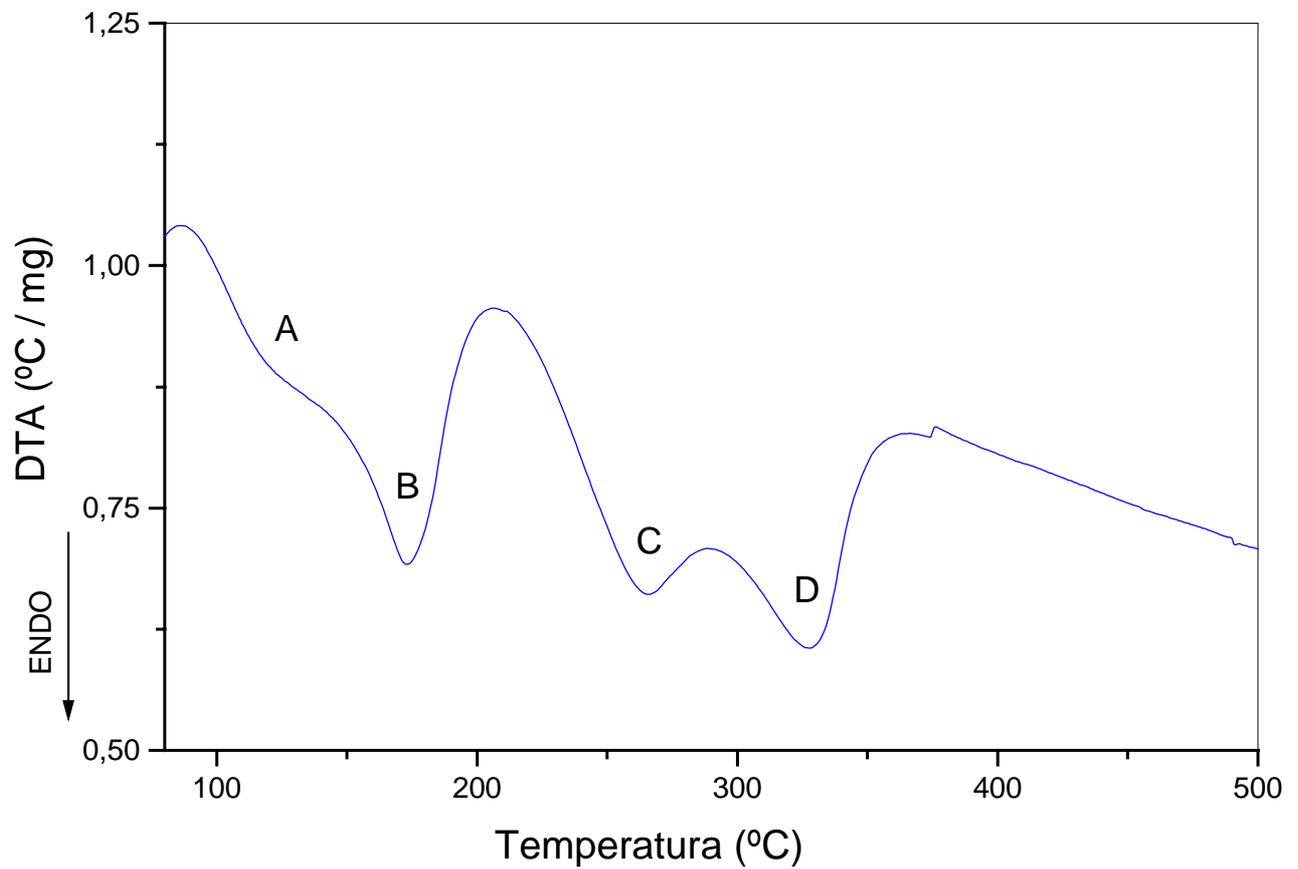
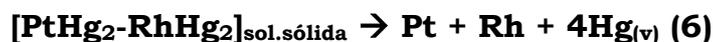


FIGURA 15- Curva DTA obtida para a remoção total do Hg sobre o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg: 30 a 1200°C, razão de aquecimento= 5°C min⁻¹, vazão de N₂=150 mL min⁻¹, cadinho de α -alumina.

A terceira etapa de perda de massa, para este sistema, está relacionada à decomposição total dos intermetálicos PtHg₂ e RhHg₂ de acordo com a reação:



A última etapa, inicialmente, está associada à reação euteticóide do PtHg (reação **3**) simultaneamente a decomposição do PtHg₂ formado em **3** e a remoção do Hg presente nas subcamadas do substrato (reação **3a**).

Para este sistema Pt-Rh_{10%}-Hg a formação e a estabilização do PtHg₂, somente ocorre durante a decomposição do PtHg₄, devido à presença de RhHg₂ que atua como uma barreira de difusão ao calor, além de apresentar estrutura cristalina semelhante à do PtHg₂ [**14,30**]. Para o sistema Pt-Hg, não foi encontrada a espécie PtHg₂.

Porém, para o sistema PtRh_{30%}-Hg, verifica-se a presença, preferencial, dos intermetálicos PtHg e PtHg₂, e a decomposição dos compostos em uma única etapa, fato observado para este sistema visto que não há a presença do intermetálico PtHg₄.

O sistema Pt-Rh_{15%}-Hg para a condição de interrupção da curva TG anterior à decomposição dos intermetálicos, ou seja, após a remoção do Hg(0) volumétrico T= 184°C, e, realizada a análise por difratometria de raios X, revelou a presença de PtHg₂, fato não ocorrido para o sistema Pt-Rh_{10%}-Hg, e Pt-Hg, como descrito anteriormente, sugerindo que com o aumento do teor de Rh na matriz de Pt a formação do intermetálico PtHg₂ é favorecida, porém o teor de Rh ainda não é suficiente para impedir a formação de PtHg₄ como observado para o sistema Pt-Rh_{30%}-Hg.

Comportamento desta natureza, quando comparado aos sistemas anteriormente estudados, poderia ser justificado considerando:

1. a semelhança do comportamento térmico e eletroquímico entre o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg e Pt-Rh_{10%}-Hg,
2. a diminuição da reatividade da liga com o aumento do teor de Rh frente ao sistema Pt-Rh_{10%}-Hg.

Desta forma, verifica-se que, o aumento do teor de Rh na liga resulta na diminuição da reatividade da liga frente ao Hg, imprimindo à liga um comportamento térmico e eletroquímico semelhante ao sistema Rh-Hg [19-23,35], e que teores de Rh entre 10% e 30% (m/m) causam alteração em relação aos produtos formados para o sistema em questão e os sistemas anteriormente estudados.

6.3. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

6.3.1. Microanálise por EDX

6.3.1.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg

A **Figura 16a** mostra os espectros de EDX obtidos para o substrato de Pt-Rh_{15%} empregado como branco, permite observar raias intensas de Pt, metal em maior quantidade na liga, ainda, permite observar a raia referente ao Rh de forma definida.

6.3.1.2. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh_{15%} preparado por via eletroquímica.

As amostras preparadas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico através da **metodologia 4**, foram submetidas à microanálise por EDX, para a confirmação da presença do Hg.

A **Figura 16b** para amostras obtidas após a remoção eletroquímica “total” obtido para a região de contorno de grão, e indica a presença de Hg na região intergrãos, a presença desse Hg na região intergrãos, sugere que o ataque pelo Hg, ocorra, também na região de contorno de grão.

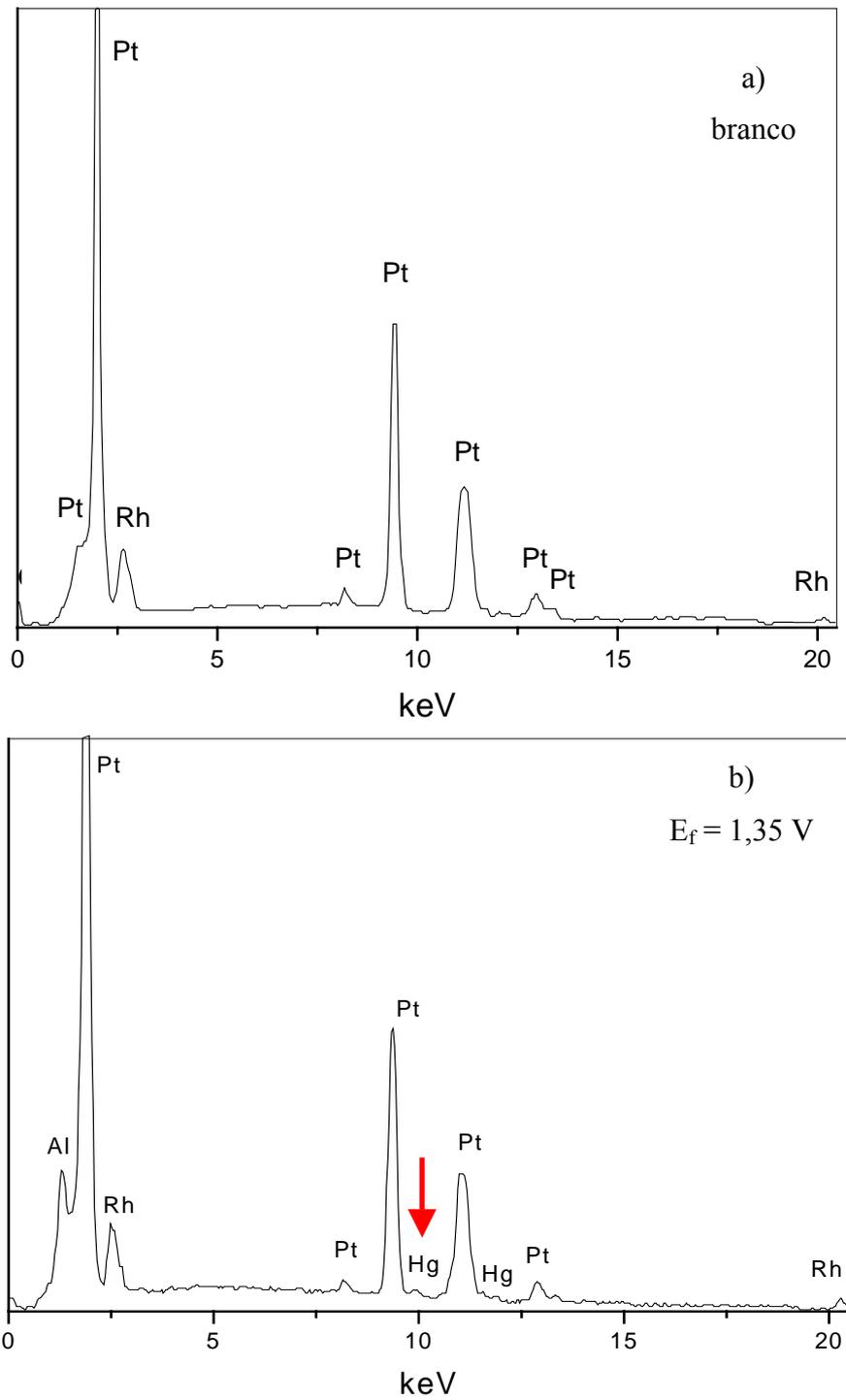


FIGURA 16- Espectro de EDX obtido para: a) branco; b) região de contorno de grão da amostra submetida à voltametria cíclica para a remoção “total” do Hg ($E_f = 1,35$ V, $I = 0$ A); $E_{\text{feixe}} = 30$ keV; $t_{\text{aquisição}} = 300$ s; VFS: 8192.

A **Figura 17** apresenta o resultado de microanálise por EDX para as amostras submetidas à voltametria cíclica para: a) oxidação parcial do Hg e b) oxidação “total” do Hg em $E = 1,35$ V para a condição de $I = 0$ A.

Os resultados da microanálise permitiram constatar o ataque pelo Hg ao substrato.

Para as amostras submetidas à voltametria cíclica com remoção “total” do Hg (**Figura 17b**), os resultados de microanálise, revelaram a presença de Hg difundido para as subcamadas do substrato.

A presença deste mercúrio no substrato sugere que, mesmo após a execução do ciclo completo, o Hg não é oxidado totalmente. O resultado de microanálise, realizado na região intergrãos, permitiu observar a presença de Hg na mesma proporção quando comparado ao resultado obtido para a superfície do grão, o que sugere que o ataque por Hg ocorra tanto na região de contorno quanto na superfície do grão.

Para a amostra submetida à remoção parcial do Hg (**Figura 17a**) os resultados indicam raias intensas de Hg o que sugere a presença de grande quantidade de Hg sobre o substrato, este Hg, está presente na forma de um filme de intermetálicos do tipo PtHg, PtHg₂, RhHg₂ e PtHg₄, como evidenciado pelos resultados de XRD (**item 6.3.3.2.**)

Esta figura permitiu observar, um decréscimo do pico referente ao Rh, quando comparado ao branco, pode-se esperar com esse fato uma menor reatividade por parte do Rh em comparação à Pt, e permite sugerir que o Rh permaneça segregado abaixo do filme de intermetálicos, atuando como uma barreira de difusão ao Hg para as subcamadas do substrato.

Comportamento desta natureza foi observado para os sistemas de Pt-Rh_{10%}-Hg [**14,30**], Pt-Rh_{30%}-Hg [**17,42**], Pt-Ir_{20%}-Hg [**34**].

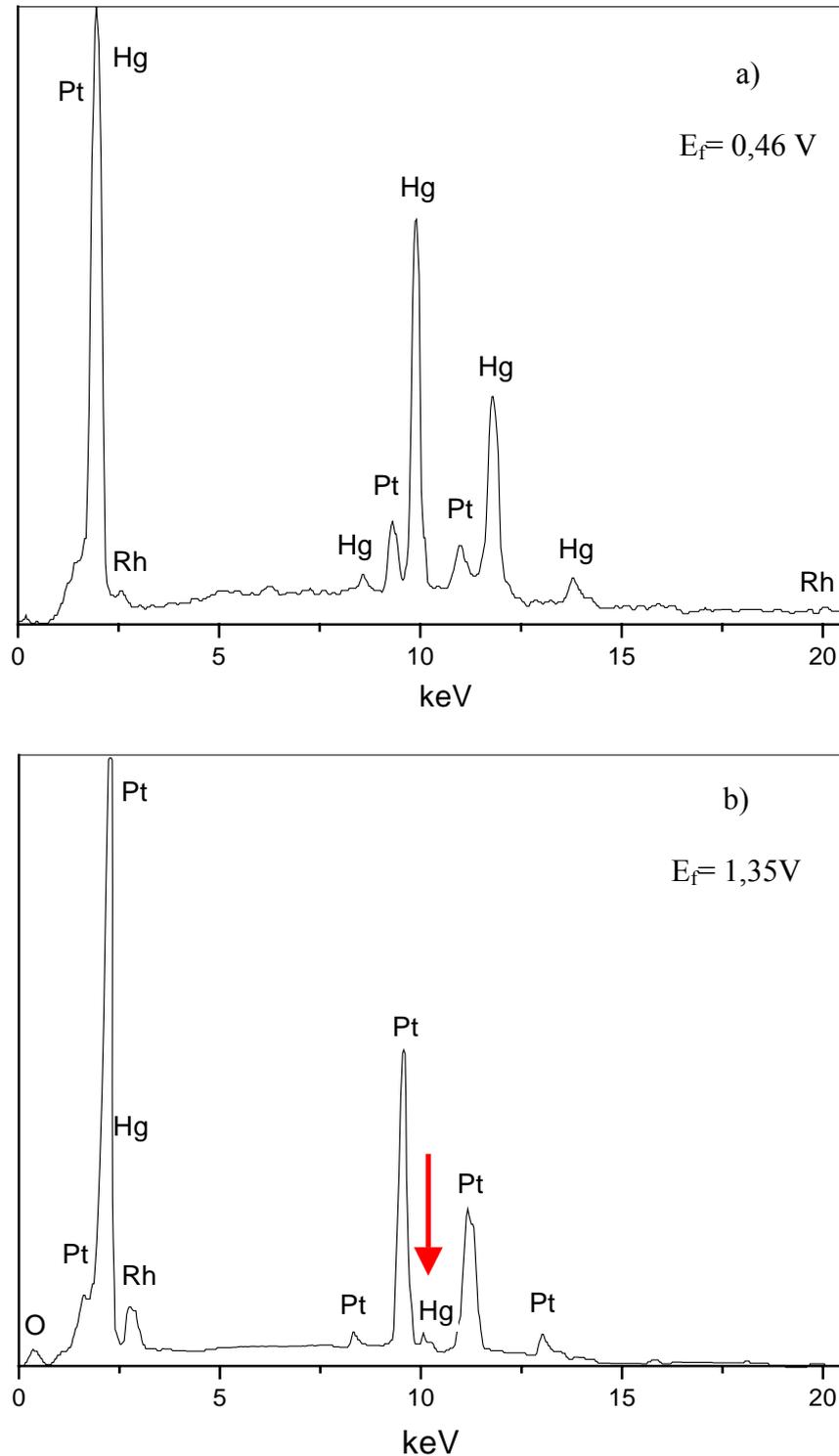


FIGURA 17- Espectro de EDX obtido para as amostras submetidas à:
 a) voltametria cíclica para a remoção do Hg(0) em 0,46 V para a condição de $I = 0 \text{ A}$; b) voltametria cíclica para a condição de $E_f = 1,35 \text{ V}$ para $I = 0 \text{ A}$ (oxidação total das espécies Hg-substrato); $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$; $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$; VFS: 8192.

6.3.1.3. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh_{15%} preparado por via térmica

As amostras preparadas a partir da remoção térmica do Hg foram sistematicamente submetidas à microanálise por EDX e estão representadas nas **Figuras 18 e 19**.

Os resultados da microanálise revelaram grande quantidade de Hg presente na amostra, para o final da primeira etapa de perda de massa da curva TG ($T = 184^{\circ}\text{C}$) (**Figura 18a**), devido à presença de um filme de intermetálicos presentes sobre o substrato conforme caracterizado por XRD (**item 6.3.3.3**), e em concordância aos resultados de Imagens SEM (**item 6.3.2.3**).

Permite ainda, observar a diminuição do pico de Rh, similarmente ao observado para a amostra submetida à voltametria cíclica, este fato deve-se a uma menor reatividade do Rh frente ao Hg quando comparado à Pt, este fato, sugere a presença do Rh segregado sob o filme de intermetálicos.

Uma comparação entre os resultados de microanálise por EDX para as amostras preparadas por voltametria cíclica e análise térmica, permite observar que, para a amostra aquecida ao final da primeira etapa de perda de massa da curva TG ($T = 184^{\circ}\text{C}$) há uma menor quantidade de Hg sobre a superfície do substrato quando comparada à amostra após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico ($E_f = 0,46 \text{ V}$), este fato, deve-se, à presença de um filme de Hg mantido sobre a superfície por forças de curtas distâncias, que, ao final da curva TG, é removido, ao passo que, para a amostra submetida à voltametria cíclica, esse filme é oxidado em potenciais mais elevados, ou seja, após a oxidação do pico **G** ($E = 0,74 \text{ V}$).

A **Figura 18b** apresenta a microanálise por EDX obtida para o final da terceira etapa da curva TG (340°C); esta figura revela um enriquecimento em Pt e sugere um enriquecimento em Rh, quando comparado ao branco.

Este enriquecimento, está relacionado ao fato, dos metais Pt e Rh estarem presentes na fase volume do Hg, formando intermetálicos, e estes, por sua vez, após sua decomposição térmica, causam a redeposição desses metais (Pt e Rh) sobre o substrato, alterando, portanto, a superfície original.

Os resultados permitem, ainda, observar a presença de Hg, em menor quantidade quando comparado à situação anterior, porém estando este Hg presente nas subcamadas do substrato.

A **Figura 19** apresenta os resultados para a amostra submetida a aquecimento a $T = 600^\circ\text{C}$ (**Figura 19a**), quarta etapa da perda de massa. A figura permite observar um considerável enriquecimento da superfície em Pt e Rh, ao mesmo tempo a diminuição da intensidade do pico referente ao Hg, devido à remoção de parte do Hg difundido para as subcamadas do substrato.

A **Figura 19b** apresenta o resultado da microanálise por EDX para amostra aquecida até 1200°C , a figura permite observar a diminuição da intensidade do pico referente à Pt e ao Rh quando comparado às condições anteriores, tal diminuição possivelmente, está associada à redistribuição da Pt e do Rh sobre a superfície, indicando uma possível reestruturação da superfície do substrato. Observa-se a ausência de Hg para esta condição, e uma considerável semelhança quando comparado ao branco.

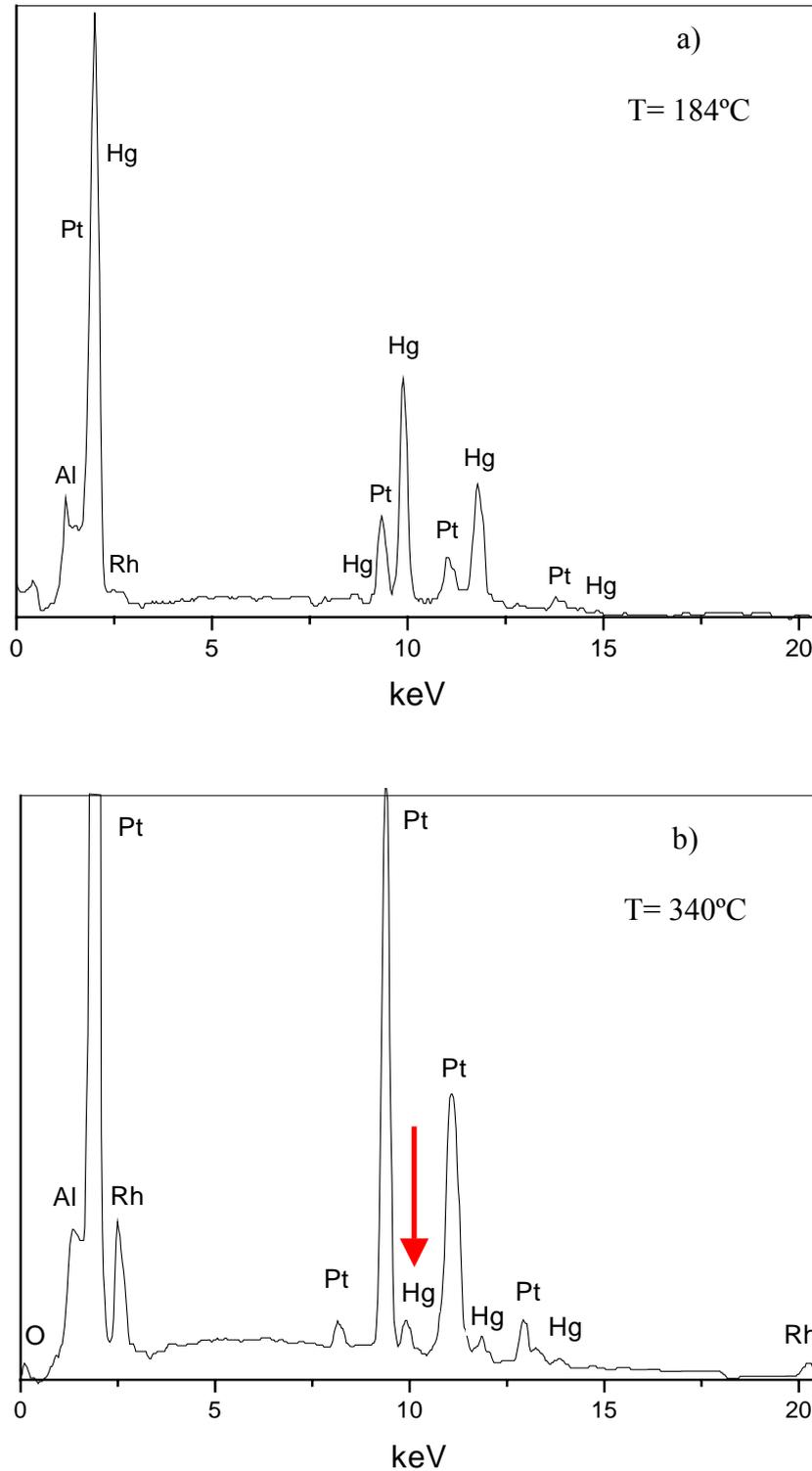


FIGURA 18- Espectro de EDX obtidos para as amostras submetidas à análise térmica: a) aquecimento a 184°C b) aquecimento a 340°C; $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$; $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$; VFS: 8192.

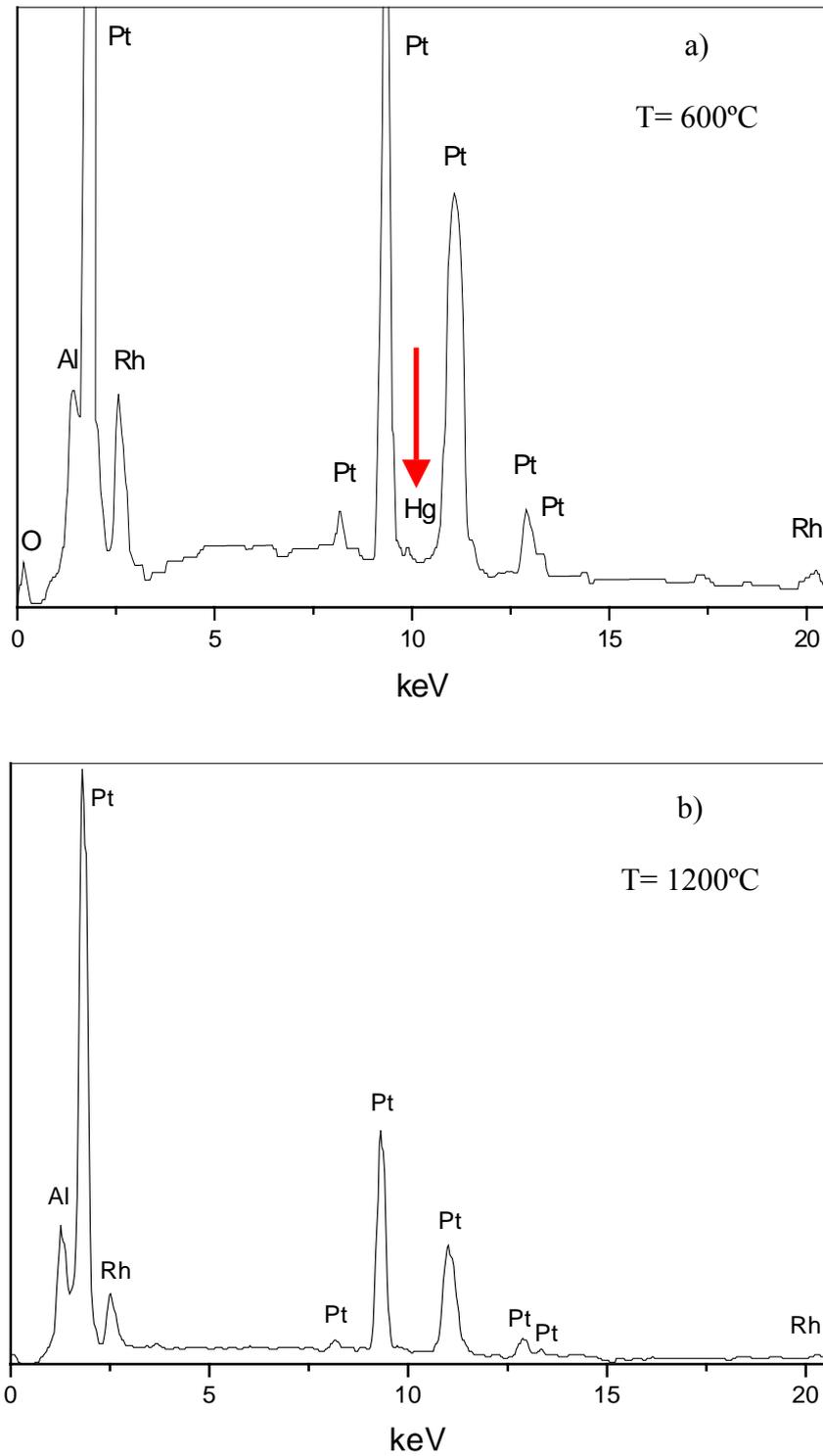


FIGURA 19- Espectro de EDX obtido para as amostras submetidas à análise térmica: a) aquecimento a 600°C; b) aquecimento a 1200°C; $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$; $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$; VFS: 8192.

6.3.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg.

6.3.2.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg

A **Figura 20** apresenta a imagem SEM e os mapeamentos de elementos realizados em uma amostra não submetida ao ataque pelo Hg (branco), a imagem SEM revela contornos de grão e orientação cristalográfica bem definidos, o mapeamento dos elementos (sendo apresentados em todos os casos negativo, sendo os pontos escuros a presença do elemento e os pontos escuros a ausência do elemento) apresentados nas **Figuras 20a e 20b** permitem sugerir a co-existência de domínios de Pt e de Rh, o que indica uma distribuição não homogênea por parte desses metais.

6.3.2.2. Amostras preparadas por voltametria cíclica:

A **Figura 21** apresenta as imagens SEM para a amostra submetida à voltametria cíclica com interrupção da varredura em $E = 0,46$ V para a condição de $I = 0$ A, ou seja, após a oxidação do Hg volumétrico e anterior à oxidação dos intermetálicos na região anódica da varredura, a imagem mostra uma superfície rugosa, dificultando a visualização da região de contorno de grão e a orientação cristalográfica (ausente) quando comparada ao branco, sugerindo a presença de um filme recobrando a superfície da amostra.

Estes resultados quando associados aos resultados de microanálise por EDX, revelam uma grande quantidade de Hg, o que confirma a presença de intermetálicos na superfície como constatado por XRD (**item 6.3.3.2.**).

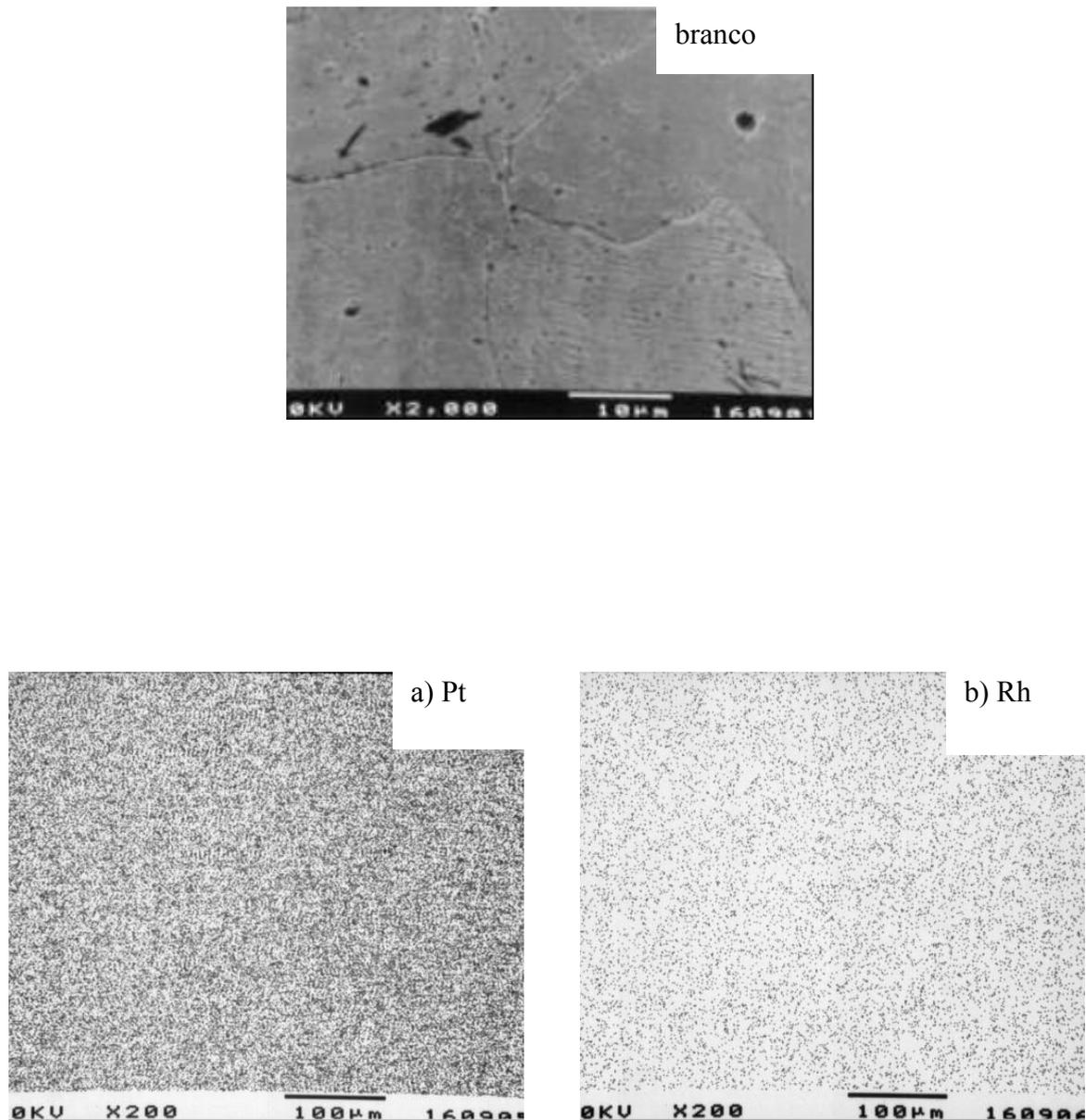


FIGURA 20- Imagem SEM obtida para a amostra não submetida ao ataque por Hg (branco) na ampliação 2000X. Mapas (apresentado em forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh.

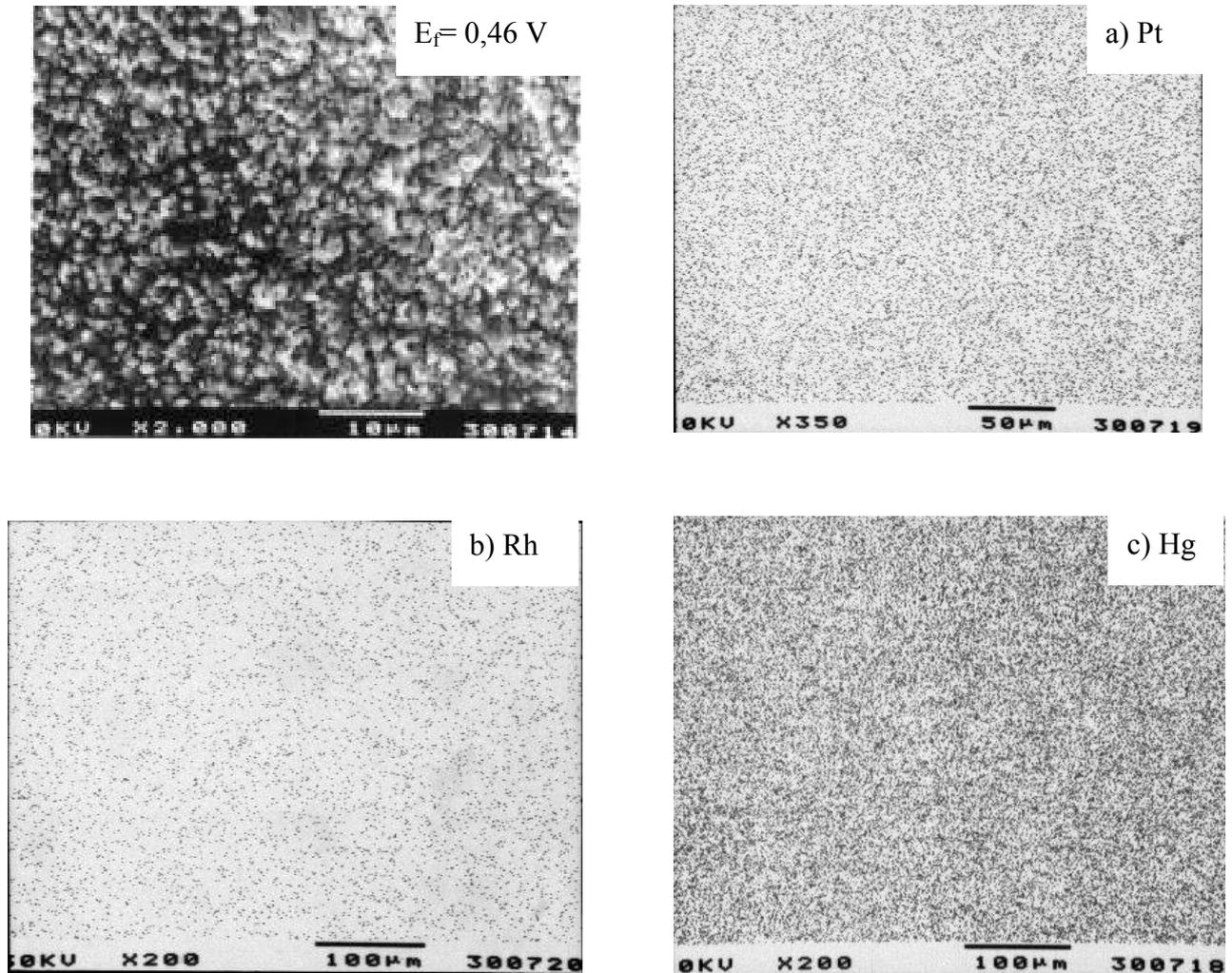


FIGURA 21- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica do $\text{Hg}(0)$ $E_f = 0,46 \text{ V}$, para $I = 0 \text{ A}$. Mapas (apresentado na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh; C) Hg.

Os resultados do mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg permitiram observar uma distribuição homogênea do Hg sobre a superfície do substrato, e a ausência do ataque preferencial sobre a região de contorno de grão, portanto constatado o ataque por parte do Hg sobre o grão e também à região de contorno de grão.

A **Figura 22** apresenta as imagens SEM para as amostras provenientes da **metodologia 1**, esta imagem revela uma superfície comprometida após o ataque por Hg, porém, revela a região de contorno de grão, a figura permite, ainda, verificar a ausência das orientações cristalográficas, quando comparada ao branco. As imagens SEM associadas ao resultado de microanálise por EDX, e mapeamento dos elementos, permitem verificar a existência do Hg difundido para as subcamadas, sugerindo que o Hg mesmo após a varredura completa não é totalmente oxidado.

6.3.2.3. Amostras preparadas por análise térmica:

A **Figura 23** mostra a imagem SEM obtida para a lâmina aquecida a 184°C. A figura revela uma superfície rugosa, quando comparada ao branco, não permitindo a visualização da região de contorno de grão e orientações cristalográficas.

Os resultados do mapeamento dos elementos (**Figuras 23a, 23b e 23c**), revelam uma grande quantidade de Hg sobre o substrato e a distribuição homogênea do Hg sobre a superfície cobrindo o grão e, também, a região de contorno de grão.

A **Figura 23c** revela uma menor quantidade de Hg sobre a superfície da amostra quando comparada à amostra preparada por voltametria cíclica (**Figura 21c**), devido ao fato de a amostra preparada por via eletroquímica,

ainda, possuir um filme de Hg retido por forças de curta distância, enquanto que, para a amostra submetida ao aquecimento este Hg foi totalmente removido à $T= 184^{\circ}\text{C}$.

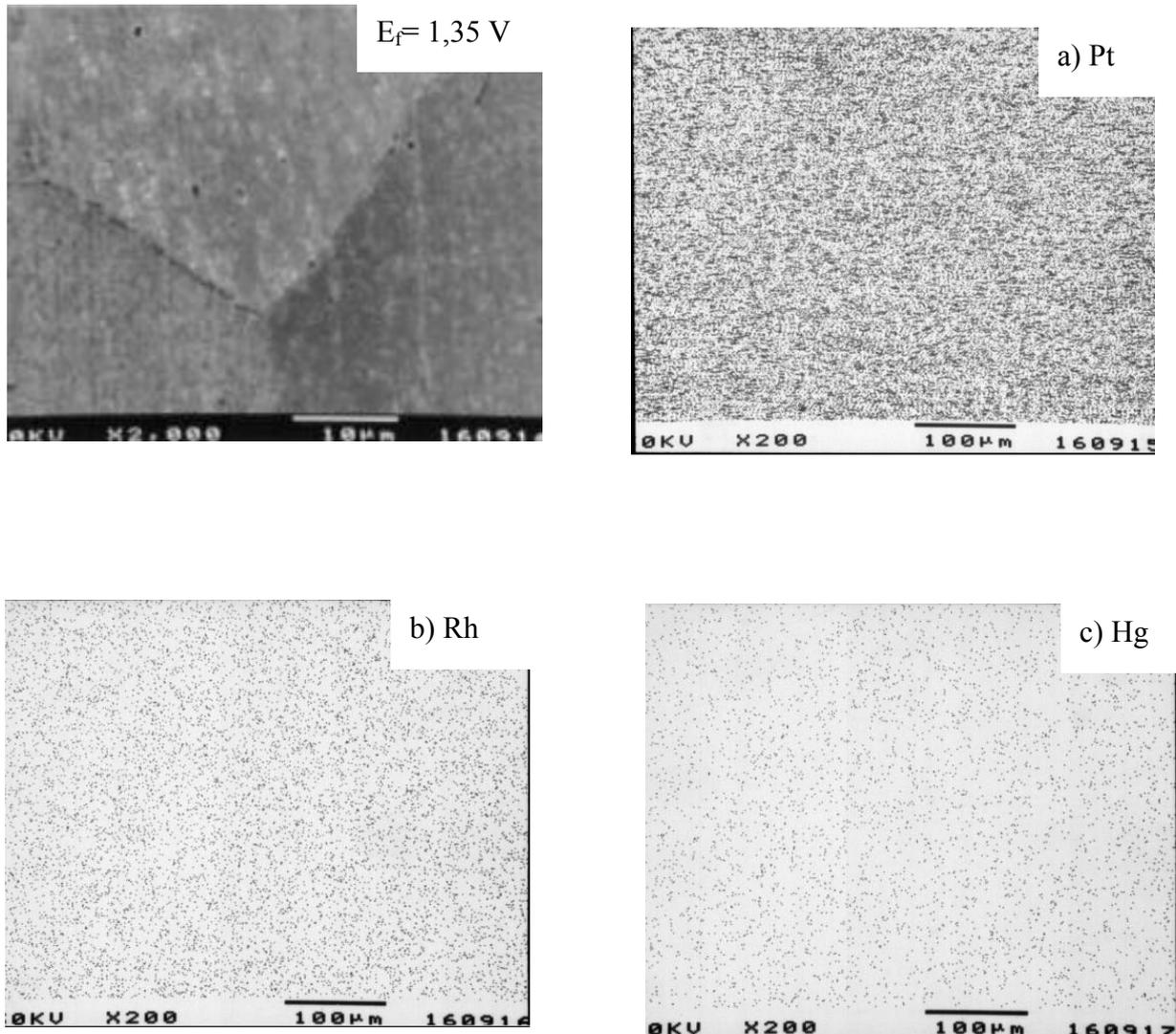


FIGURA 22- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica das espécies Hg-substrato ($E_f = 1,35 \text{ V}$, para $I = 0 \text{ A}$). Mapas (apresentado na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh; C) Hg.

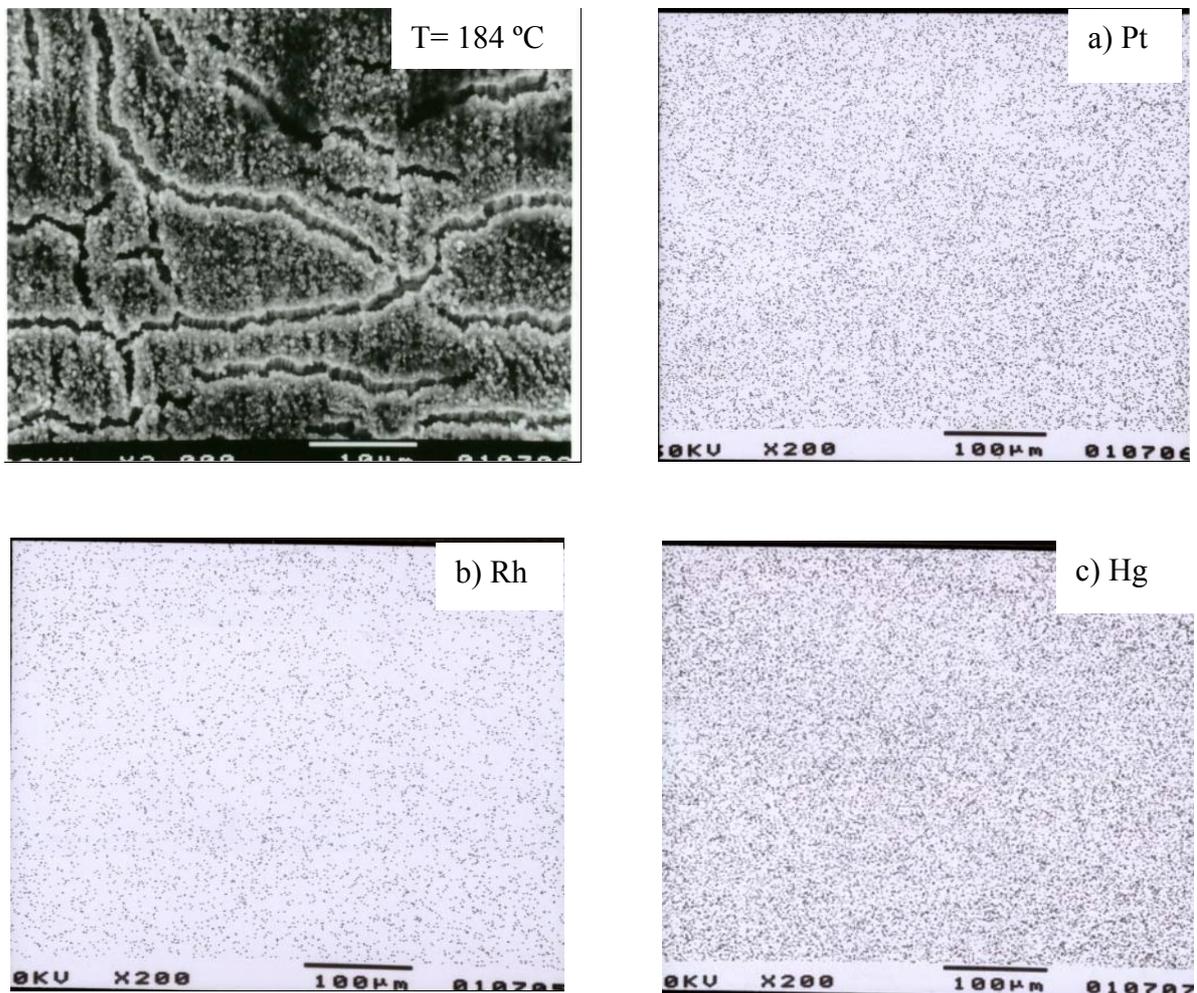


FIGURA 23- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 184^{\circ}\text{C}$. Mapas (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh e C) Hg.

A **Figura 24** apresenta a imagem SEM obtida para a amostra aquecida a $T = 340^{\circ}\text{C}$, a figura revela uma superfície, ainda, consideravelmente rugosa quando comparada ao branco, e a imagem apresentada na **Figura 23**. Os mapeamentos de Pt, Rh e Hg mostram um decréscimo na quantidade de Hg devido à decomposição térmica, total, dos intermetálicos.

As **Figuras 24a, 24b e 24c** revelam, também, um enriquecimento em Pt e sugere o mesmo para o Rh, porém em menor intensidade, quando comparado à condição anterior e ao branco, revela, ainda, uma distribuição homogênea de Hg sobre a amostra. O resultado de mapeamento para o Hg, confirma a presença de Hg difundido para as subcamadas do substrato, em concordância com a quarta etapa de perda de massa observada para a curva TG.

A **Figura 25** apresenta a imagem SEM obtida para a amostra submetida ao aquecimento até 600°C . A figura revela uma superfície rugosa devido à remoção do Hg difundido para as subcamadas do substrato, porém, revela a região de contorno de grão, e uma aparente reestruturação das orientações cristalográficas, o que sugere uma reorganização estrutural na superfície da amostra.

Os resultados de mapeamento de Pt (**Figura 25a**), Rh (**Figura 25b**) e Hg (**Figura 25c**), revelam um significativo decréscimo da quantidade de Hg na amostra devido ao aquecimento. Os mapeamentos de Pt e Rh revelam um enriquecimento superficial em Pt e Rh quando comparado ao branco, em concordância com a microanálise por EDX.

A **Figura 26** apresenta a imagem SEM para a amostra aquecida a $T_f = 1200^{\circ}\text{C}$. A figura revela uma superfície reorganizada, apresentando baixa rugosidade, com a revelação da região de contorno de grão, porém, não foram observadas as orientações cristalográficas, quando comparado ao branco.

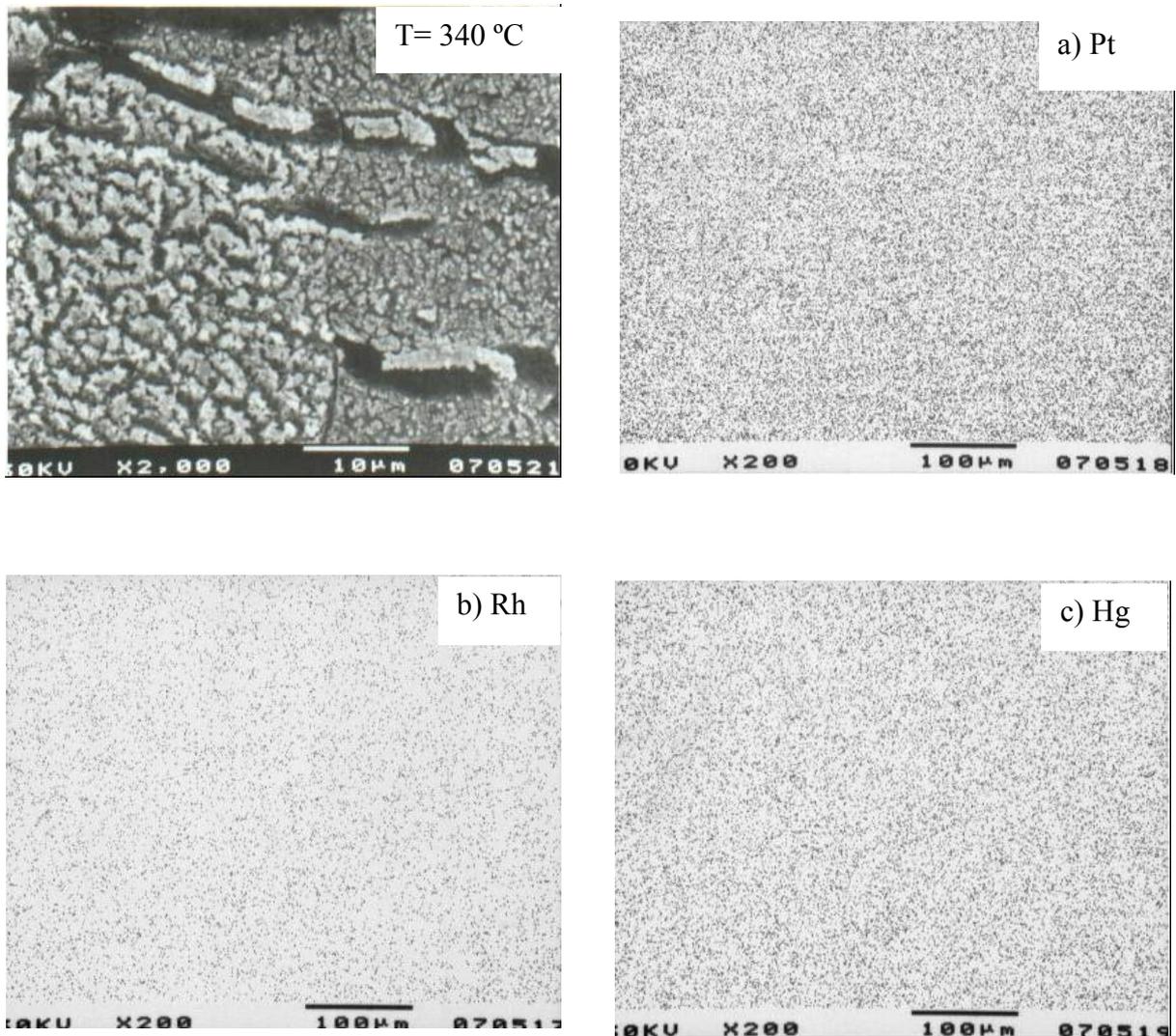


FIGURA 24- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção térmica das espécies Hg-substrato ($T_f = 340^\circ\text{C}$). Mapas (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh e C) Hg.

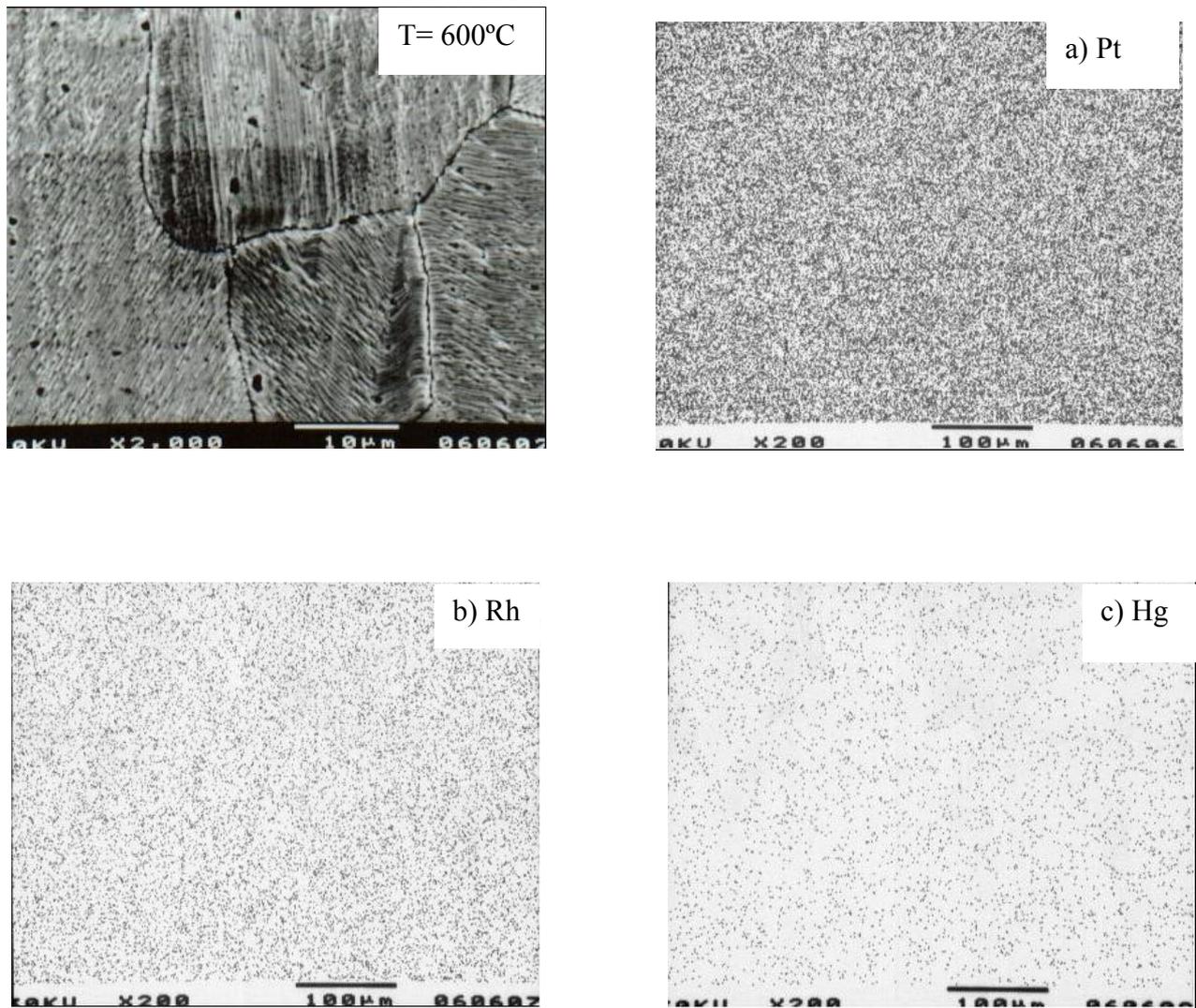


FIGURA 25- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para amostra aquecida à temperatura de 600°C. Mapas (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh; C) Hg.

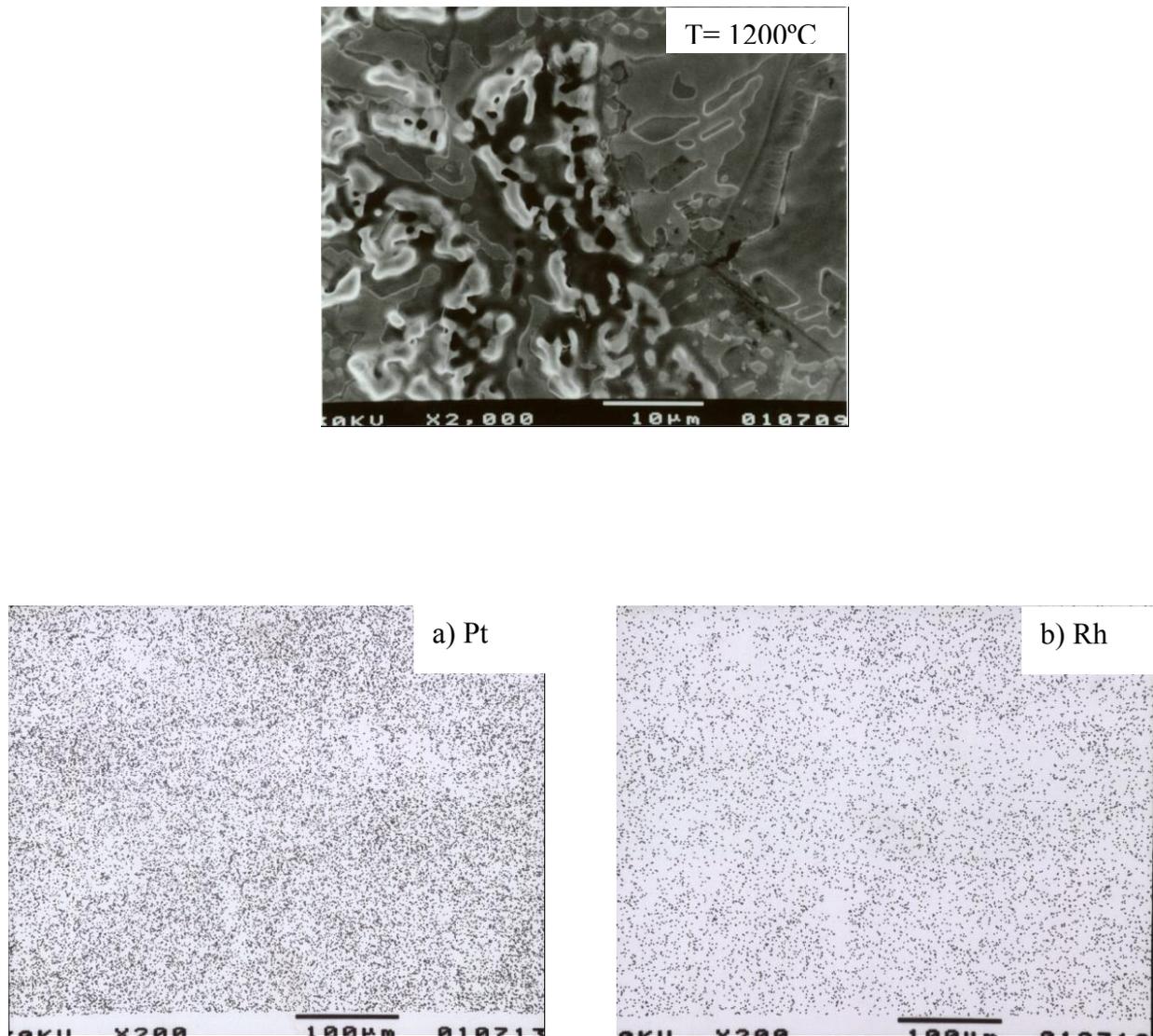


FIGURA 26- Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para amostra aquecida à temperatura de 1200°C. Mapeamentos (apresentados na forma de **negativo**: ampliação de 200X): A) Pt; B) Rh.

Os resultados de mapeamento dos elementos indicam a redistribuição da Pt e do Rh sobre a superfície do substrato, observa-se uma condição semelhante à condição da amostra não submetida ao ataque por Hg (branco).

6.3.3. Difratometria de Raios X

6.3.3.1. Amostras não submetidas ao ataque por Hg.

Foram obtidos difratogramas de raios X para as amostras não submetidas ao ataque por Hg (branco), a **Tabela I** permite observar a existência de cinco picos no difratogramas de raios X, picos estes, atribuídos à solução sólida formada entre Pt e Rh (Pt-Rh), e ao metal Pt, presente em maior quantidade no substrato.

6.3.3.2. Amostras submetidas à remoção eletroquímica do Hg (0)

A **Tabela II** apresenta os resultados de XRD obtidos para as amostras submetidas à voltametria cíclica com $E_f = 0,46$ V para a condição de $I = 0$ A (remoção do Hg volumétrico).

Os difratogramas de raios X revelaram grande quantidade de picos que puderam ser atribuídos aos intermetálicos formados e aos metais base da liga Pt-Rh_{15%}. Os resultados de XRD revelaram a presença dos intermetálicos PtHg, PtHg₂, PtHg₄ e RhHg₂. A presença das raias de PtHg₂, como discutido anteriormente, está associada a menor reatividade da liga em estudo.

Tabela I- Caracterização das espécies para as amostras não submetidas ao ataque por Hg (branco); Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70° .

| $2\theta_{\text{experimental}}$ | $d_{\text{experimental}}$ | $d_{\text{teórico}}$ | Composto |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------|
| 40,18 | 2,2443 | 2,2263 | Pt-Rh |
| 46,70 | 1,9450 | 1,9616 | Pt |
| 46,85 | 1,9391 | 1,9280 | Pt-Rh |
| 68,05 | 1,3777 | 1,3870 | Pt |
| 68,25 | 1,3742 | 1,3633 | Pt-Rh |

Tabela II- Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico; Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70° .

| $2\theta_{\text{experimental}}$ | $d_{\text{experimental}}$ | $d_{\text{teórico}}$ | Composto |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|
| 19,10 | 4,6465 | 4,6870 | PtHg₂ |
| 20,30 | 4,3681 | 4,3699 | PtHg₄ |
| 21,30 | 4,1713 | 4,2000 | PtHg |
| 23,26 | 3,8241 | 3,8200 | PtHg |
| 24,59 | 3,6202 | 3,5699 | PtHg₄ |
| 26,52 | 3,3609 | 3,3142 | PtHg₂ |
| 28,60 | 3,1211 | 3,0900 | PtHg₄ |
| 40,06 | 2,2507 | 2,2650 | Pt |
| 40,60 | 2,1931 | 2,1935 | RhHg₂ |
| 41,03 | 2,1997 | 2,1978 | Rh |
| 46,60 | 1,9490 | 1,9500 | PtHg |
| 67,10 | 1,3949 | 1,3900 | PtHg₂ |
| 68,00 | 1,3786 | 1,3765 | PtHg₂ |
| 68,20 | 1,3750 | 1,3700 | PtHg₂ |

6.3.3.3. Amostras submetidas à remoção térmica do Hg(0)

A **Tabela III** apresenta o resultado de difratometria de raios X para as amostras submetidas ao aquecimento para a remoção térmica do Hg (0), os resultados indicam a presença dos intermetálicos PtHg, PtHg₂, PtHg₄ e RhHg₂.

As amostras foram submetidas ao aquecimento a 184°C, e, posteriormente obtidos os difratogramas de raios X. Os resultados de XRD indicaram uma considerável quantidade de raios de PtHg₄, superior à amostra submetida à remoção eletroquímica do Hg(0).

A presença do PtHg₄ em maior quantidade, pode estar relacionada ao tempo de contato entre o substrato e o Hg(0) eletrodepositado e ao efeito da temperatura.

Desta forma, o tempo de contato e a temperatura, inicialmente, favorecem a formação do intermetálico PtHg₄, mais estável termodinamicamente que o intermetálico PtHg₂.

Assim, o aquecimento pode estar favorecendo a reação de formação do PtHg₄ a partir do Hg(0) e do intermetálico PtHg₂, da mesma forma como sugerido para os estudos realizados pela técnica de voltametria cíclica.

Tabela III- Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg (0); Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70° .

| $2\theta_{\text{experimental}}$ | $d_{\text{experimental}}$ | $d_{\text{teórico}}$ | Composto |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|
| 19,11 | 4,6441 | 4,6870 | PtHg₂ |
| 20,33 | 4,3681 | 4,3699 | PtHg₄ |
| 27,22 | 3,2761 | 3,2900 | PtHg |
| 28,85 | 3,0946 | 3,0900 | PtHg₄ |
| 35,49 | 2,5294 | 2,5230 | PtHg₄ |
| 38,75 | 2,3237 | 2,3400 | PtHg |
| 40,15 | 2,2459 | 2,2650 | Pt |
| 41,22 | 2,1900 | 2,1978 / 2,1900 | Rh / PtHg₂ |
| 46,65 | 1,9470 | 1,9500 | PtHg |
| 51,12 | 1,7871 | 1,7840 | PtHg₄ |
| 64,83 | 1,4381 | 1,4392 | RhHg₂ |
| 67,95 | 1,3795 | 1,3794 | PtHg₂ |

7. CONCLUSÕES

Os resultados de voltametria cíclica e de análise térmica obtidos para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg mostraram um comportamento similar ao sistema Pt-Rh_{10%}-Hg.

Os valores de potenciais de pico observados para os sistemas Pt-Rh_{15%}-Hg e Pt-Rh_{10%}-Hg ocorrem na mesma região, aproximando-se do sistema Pt-Hg.

A comparação entre os sistemas Pt-Rh_{15%}-Hg e Pt-Rh_{30%}-Hg revela que os potenciais de pico para o sistema Pt-Rh_{30%}-Hg encontram-se nas mesmas regiões em que são observados para o sistema Rh-Hg, indicando assim um comportamento por parte do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg distante do sistema Pt-Rh_{30%}-Hg.

Os resultados de análise térmica permitiram observar a curva TG com quatro etapas distintas de perda de massa, sendo a primeira atribuída à:

- 1) evaporação do Hg volumétrico e a evaporação do filme de Hg(0) retido por forças de curta distância,
- 2) decomposição do intermetálico PtHg₄ em PtHg₂ e Hg_(v)
- 3) decomposição dos intermetálicos RhHg₂ e PtHg₂ em Pt_(s), Rh_(s) e Hg_(v),
- 4) remoção lenta do Hg difundido para as subcamadas do substrato.

O sistema Pt-Rh_{15%}-Hg se assemelha ao comportamento térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh_{10%}-Hg, portanto, diferente do sistema Pt-Rh_{30%}-Hg, e apresenta reatividade intermediária frente ao Hg quando comparado aos sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg e Pt-Rh_{30%}-Hg.

À partir dos resultados de análise térmica e de voltametria cíclica, foi possível sugerir uma correlação entre as etapas do processo de remoção térmica e eletroquímica do Hg, para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg:

- 1) os picos **E** e **G** atribuídos à oxidação do Hg(0) na superfície do eletrodo, pode ser correlacionado à primeira perda de massa da curva TG e aos picos **A** e **B** da curva DTA, tendo sido o pico **G** (VC) e **B** (DTA) atribuídos à remoção de Hg(0) retido por forças de curta distância;
- 2) o pico **J**, atribuído à oxidação do intermetálico PtHg₄ foi relacionado à segunda etapa de perda de massa da curva TG, e ao pico **C** da curva DTA, observado de forma idêntica para o sistema Pt-Rh_{10%}-Hg. O intermetálico PtHg₄ presente na região mais externa do filme de intermetálicos como descrito para o sistema Pt-Ir_{20%}-Hg, funciona como uma barreira de difusão ao calor estabilizando os intermetálicos PtHg, PtHg₂ e RhHg₂.
- 3) os picos **H** e **I**, foram correlacionados a terceira etapa de perda de massa da curva TG e ao pico **D** da curva DTA, atribuídos à decomposição dos intermetálicos RhHg₂, PtHg₂ e PtHg.

O RhHg₂ possui estabilidade térmica superior ao PtHg₂, estabilizando este intermediário da decomposição térmica do PtHg₄, e o PtHg₂ previamente existente no sistema, que leva ao desdobramento das curvas TG dos sistemas Pt-Rh_{10%}-Hg e Pt-Rh_{15%}-Hg;

Os resultados de microanálise por EDX permitiram sugerir a presença de Hg difundido para as subcamadas após a execução de voltamograma até 1,35 V (após a oxidação dos intermetálicos) e da mesma forma observado para a decomposição térmica dos intermetálicos a 340 °C, ainda, permitiram sugerir a ausência de ataque preferencial à região de contorno de grão, permitindo assim

verificar o ataque pelo Hg por toda a superfície do substrato, permitiram ainda observar o enriquecimento superficial em Pt e em Rh para temperaturas entre 184°C e 600°C.

Os resultados de Imagens SEM para a remoção térmica e eletroquímica do Hg volumétrico permitiram observar a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície do substrato, permitiram ainda, observar o comprometimento da superfície atacada pelo Hg, quando comparada ao branco e o aumento da rugosidade da superfície da amostra com o aumento de temperatura e conseqüente decomposição das espécies intermetálicas formadas sobre o substrato de Pt-Rh_{15%}.

Os resultados do mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg permitiram observar a presença de Hg distribuído homogeneamente para todas as amostras exceto para a amostra submetida ao aquecimento a 1200°C devido à ausência deste metal para esta condição.

Permitiu, ainda, verificar a diminuição da quantidade de Hg com o aumento da temperatura e enriquecimento da superfície em Pt e em Rh para as temperaturas entre 340°C e 600°C, em concordância com os resultados de microanálise por EDX.

Os resultados de difratometria de raios X permitiram identificar a presença dos intermetálicos PtHg₄, PtHg₂, PtHg e RhHg₂ para a oxidação do Hg volumétrico ($E_f = 0,46V$, para $I = 0A$) e para a remoção térmica do Hg(0) ($T_f = 184°C$). A presença do intermetálico PtHg₂ para esta condição sugere uma menor reatividade do substrato em comparação ao sistema Pt-Rh_{10%}-Hg, este último apresentando a formação do intermetálico PtHg₂ apenas como resultado da decomposição térmica do intermetálico PtHg₄.

Para o sistema Pt-Rh_{30%}-Hg foi caracterizado preferencialmente o intermetálico PtHg₂ o que sugere que o aumento do teor de Rh no substrato de Pt atua como uma barreira de difusão ao Hg dificultando assim a “solvatação” e a transferência da Pt da região de interfase para o Hg volumétrico impedindo a formação do PtHg₄. A presença do PtHg₂ para o sistema Pt-Rh_{15%}-Hg pode estar associada ao mecanismo de reação sendo o PtHg₂ o intermediário para a formação do PtHg₄ devido à proximidade do valor da energia livre de Gibbs para estes intermetálicos.

Como resultado dos estudos realizados, foi possível sugerir uma menor reatividade por parte do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg em comparação ao sistema Pt-Rh_{10%}-Hg e, uma maior reatividade frente ao sistema Pt-Rh_{30%}-Hg, portanto o aumento do elemento modificador (Rh) causa a diminuição da reatividade da liga frente ao Hg e portanto, o elemento Rh, atua como uma barreira de difusão ao Hg.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 CLERC, J. C. Catalytic diesel exhaust aftertreatment. **Applied Catalysis B- Environmental**, Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 99-115, 1996.
- 2 JOYNER, R. W. et al. Alloying in Platinum-Based catalysts for Gasoline. **Catalysis Letter**, Amsterdam, v. 9, n. 3-4, p. 239-244, 1991.
- 3 KIZLING, M. B. et al. Characterization and catalytic activity of silicon-carbide powder as catalyst support in exhaust catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, Amsterdam, v. 1, n. 3, p. 149-168, 1992.
- 4 XUE, E. et al. Studies on model reactions over a EuroPt-1 (Pt / SiO₂) Catalysts. **Applied Catalysis B- Environmental**, Amsterdam, v. 2, n. 2-3, p. 183-197, 1993.
- 5 POIRIER, G. E. et al. Scanning Tunneling Microscopy and Auger-Electron spectroscopy characterization of a model catalyst-Rhodium on TiO₂ 9001. **Journal of Physical Chemistry**, Birmingham, v. 97, n. 22, p. 5965-5972, 1993.
- 6 HEBEN, M. J. et al. Preparation of STM tips for in situ characterization of electrodes surfaces. **Journal Microscopy**, Oxford, v. 152, n. 3, p. 651-661, 1998.
- 7 CHEN, Z. F. et al. Fabrication and characterization of tips for electrochemical scanning tunneling microscopy. **Electroanalysis**, Schauernheim, v. 6, p. 672-676, 1994.
- 8 CATÁLOGO do equipamento TA Instruments, Model SDT 2960, 1997, p. 1- 11.
- 9 FIERRO, J. L. F. G. et al. Characterization of catalyst and catchments gauzes used in medium-pressure and low pressure ammonia oxidation plants. **Journal of Material Science**, London, v. 27, n. 3, p. 685-691, 1992.
- 10 HORGARTH, M. P. et al. Catalysis for low temperature fuel cells. **Platinum Metals Reviews**, London, v. 46, n. 1, p. 146-164, 2001.

11 MALLAT, T. et al. Bulk alloy formation during metal-ion poisoning of palladium. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 69, n. 1, p. 85-95, 1991.

12 AFFROSSMAN, S. et al. Investigation of the poisoning of platinum group catalytic by thermal desorption. **Trans. Faraday Society**, Cambridge, v. 64, n. 10, p. 2856-2863, 1968.

13 FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. Fluxos de mercúrio gasoso na bacia do Rio Negro. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 117, p. 62-69, 2001.

14 FERTONANI, F. L. **Preparo e caracterização de filmes finos de Mercúrio com substratos de Platina, Platina-Irídio e Platina-Ródio**, 1996. 251 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

15 FERTONANI, F. L. et al. Contribution to the study of the reaction of mercury with platinum and platinum-iridium alloy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 265, p. 151-161, 1995.

16 FERTONANI, F. L. et al. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. **Thin Solid Films**, Laussane, v. 349, n. 341, p. 147-154, 1999.

17 IONASHIRO, E. Y. et al. Estudo das reações em estado sólido na interface metálica Pt-Rh_{30%} com Hg eletrodepositado. **Revista de Iniciação Científica**, São Paulo, v. 2, p. 365-375, 2000.

18 CUMPSON, P. J.; SEAH, M. P. Stability of reference masses.3. Mechanism and long-term effects of mercury contamination on platinum-iridium mass standards. **Metrologia**, Bureal, v. 5, n. 31, p. 375-388, 1995.

19 MILARÉ, E. et al. Preparacion e caracterizacion de microelectrodos de mercurio depositado sobre el rodio. In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, 13., 1998, Viña del Mar. **Resúmenes...** Viña del Mar: Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 1998. p. 140.

20 FERTONANI, F. L. et al. Estudo eletroquímico e termoanalítico do sistema Rh-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 11., 1999, Maragogi. **Anais...** Maragogi: UFAL, 1999. p. 419.

21 MILARÉ, E. et al. Contribution to the study of the solid state reaction of mercury with pure rhodium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 59, n. 3, p. 617- 624, 2000.

22 FERTONANI, F. L. et al. Estudo do comportamento eletroquímico dos Sistemas Rh-Hg E Ir-Hg empregando-se a técnica de voltametria cíclica. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 10., 1998. Rio Claro. **Resumos...** Rio Claro: UNESP/CNPq/PIBIC, 1998. p. 54.

23 MILARÉ, E. et al. 1º relatório enviado para apreciação junto à FAPESP em Julho de 1999. (PROCESSO 98/13253-2)

24 MILARÉ, E. et al. Contribuição para o estudo dos eletrodos de Ir em meio de $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$ e $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3/\text{Hg(I)}$. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, p. 155-169, 2003.

25 MILARÉ, E. et al. The influence of metallic oxides formed by repetitive cyclic voltammetry of Ir-Hg system. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, p. 69-78, 2003.

26 MILARÉ, E. et al. 2º relatório enviado para apreciação junto à FAPESP em Dezembro de 1999. (PROCESSO 98/13253-2).

27 FERTONANI, F. L. et al. Preparación y caracterización de microelectrodos de mercurio electrodepositado sobre Pt y sus aleaciones, In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUIMICA, 12., 1996, Merida. **Resúmenes...** Merida: Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 1996. p. 416.

28 FERTONANI, F. L. et al. Estudo termoanalítico das reações em estado sólido entre Pt e suas ligas com Hg. In: ENCONTRO DE ANÁLISE TÉRMICA, 1., 1996, Alfenas. **Resumos...** Alfenas: EFOA, Associação Brasileira de Química, 1996. p. 45.

29 COMPLEX des Programme, CNRS, France, 1990.

30 IONASHIRO, E. Y. et al. Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reaction of mercury with platinum-rhodium alloy. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 383, p. 153-160, 2002.

31 FERTONANI, F. L. et al. Preparación y caracterización de Microelectrodos de Mercurio Electrodepositado sobre Pt y Sus Aleaciones.

In: CONGRESO IBEROAMERICANO y ENCUENTRO VENEZOLANO DE ELECTROQUÍMICA, 12., 1996, Merida. **Resúmenes...** Merida: Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 1996. p. 416.

32 FERTONANI, F. L. et al. Microeletrodos: liga Pt-Rh_(10%) como substrato para microeletrodos de mercúrio. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 4., 1992, Araçatuba. **Resumos...** Araçatuba: UNESP/CNPq/PIBIC, 1992. p. 234.

33 FERTONANI F. L. et al. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. **Thin Solid Films**, Laussane, v. 349, n. 1-2, p. 147-154, 1999.

34 FERTONANI F. L. et al. Contribution to the study of the reaction of mercury with platinum-iridium alloy. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 265, p. 151-161, 1995.

35 MILARÉ, E. et al. Contribution to the study of the solid-state reaction of mercury with pure rhodium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 59, n. 3, p. 617-624, 2000.

36 ARVIA, J. et al. Complex processes related to early stages of mercury electrodeposition on Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 33, n. 8, p. 1031-1037, 1988.

37 KOUNAVES, S. P. et al. An Iridium based Mercury-Film Electrode. 1. Selection of the substrate and preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 216, n. 1-2, p. 53-69, 1987.

38 BERTHGE, H. et al. (Eds) **Materials science monographs: electron microscopy in solid state physics**. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 175.

39 MASSALSKI, T. B. et al. Binary Alloy Phase Diagrams. **A. S. M. International Press**. USA: John Wiley & Sons, 1990. v. 3.

40 CHANDLER, J. A. X-ray Microanalysis in the electron microscope In: GLANERT, A. M. (Ed). **Practical methods on electron microscopy**. 4th ed. Amsterdam: Elsevier North-Holland Biomedical Press, 1987.

41 LAWES, G. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

42 IONASHIRO, E. Y. **Estudo térmico e eletroquímico das reações em estado sólido na interfase metálica dos sistemas Pt-Rh / Hg, empregando a liga de composição Pt-Rh 70 : 30% (m/m)**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

43 MILARÉ, E. et al. Estudo termoanalítico e eletroquímico da influência do teor de Ir na reatividade da Pt frente ao Hg eletrodepositado. Parte I: Pt-Ir_(30%)/Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3., 2002, Poços de Caldas. **Resumos...** Poços de Caldas: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2002. p. 14.

44 SOUZA, G. R. et al. Termogravimetria (TG) aplicada ao estudo da reação em estado sólido do Hg com a platina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3., 2002, Poços de Caldas. **Resumos...** Poços de Caldas: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2002. p. 12.

45 TURQUETTI, J. R. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 13, 2002, Araraquara. **Anais...** Araraquara: Instituto de Química/UNESP, 2002. p. 235-237.

46 TURQUETTI, J. R. et al. Contribution to the electrochemical study of behavior of Pt-Rh_{15%} with electrodeposited Hg. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54., 2003, São Pedro. **Abstracts...** São Pedro: Instituto de Química USP/UFSCar, 2003. p. 205.

47 TURQUETTI, J. R. et al. Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43., 2003, Ouro Preto. **Resumos...** Ouro Preto: UFOP, Associação Brasileira de Química, 2003. p. 430.

48 TRASATTI, S. Work function: electronegativity and electrochemical behavior of metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 33, p. 351-378, 1997.

49 WELCHER, C.; OSTERYOUNG, J. Voltammetric characterization of small platinum-iridium based mercury film electrodes. **Analítica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 234, p. 275-284, 1990.

50 FERREIRA, A. C. Estudos de formação e redução eletroquímica de sub e monocamada de PtOH e PtO sobre a superfície de platina policristalina. 1991. Tese (Doutorado em ciências. Área: Físico-Química) – Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

51 GREEF, R. et al. Instrumental methods in electrochemistry. New York: John Willey & Sons, 1985. p. 9-13.

52 CATÁLOGO do equipamento PG-STAT10 Ecochemie.