

GLEDISON ROGERIO DE SOUZA

ESTUDO TERMOANALÍTICO E ELETROQUÍMICO DAS
REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE
METÁLICA DOS SISTEMAS Pt-Rh/Hg, EMPREGANDO A
LIGA DE COMPOSIÇÃO Pt-Rh 80:20% (m/m)

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni

Araraquara

2004

GLEDISON ROGERIO DE SOUZA

ESTUDO TERMOANALÍTICO E ELETROQUÍMICO DAS
REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE
METÁLICA DOS SISTEMAS Pt-Rh/Hg, EMPREGANDO A
LIGA DE COMPOSIÇÃO Pt-Rh 80:20% (m/m)

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química

Araraquara, 26 de Julho de 2004

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus por iluminar o meu caminho e me dar forças para que eu pudesse chegar aonde estou.

À minha amada esposa Carina M. de Souza pelo amor, amizade, carinho, companheirismo, apoio, e também por tornar minha vida mais feliz. Dedico também ao meu querido filho, Augusto H. de Souza, fruto da nossa união.

Aos meus pais e avós pela dedicação, amor, carinho e incentivo.

Aos meus amigos pela convivência e apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando L. Fertonani, pela amizade, apoio, incentivo, compreensão e orientação nesta importante etapa de minha vida.

Aos professores do Instituto de Química, pelos ensinamentos e amizade.

Aos funcionários do Instituto, que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

Aos colegas de trabalho, pela amizade, convivência e colaboração.

À todos que colaboraram e/ou torceram por mim.

À CAPES pela bolsa concedida.

À FAPESP, CNPq e demais instituições pela contribuição aos trabalhos da equipe.

CONQUISTAR UM LUGAR (Eladir Albertinn)

“VOAR
Conquistar outros mundos.
SONHAR
Se esquecer por segundos.
CANTAR
Libertar nossa alma.
CRESCER
Quando está difícil viver.
DIALOGAR
Para tentar se entender.
SE OLHAR
Para se conhecer.
SE ISOLAR
E conseguir refletir.
NÃO ESCONDER
O que se está a sentir.
ENFRENTAR
é melhor que fugir.
PARTIR
Quando se sabe onde ir.
ESCALAR
Sem ninguém magoar.
O AMOR
é para usufruir.
DAR
Sem troca pedir.
O OUTRO
é preciso aceitar.
NÃO APENAS
Cativar e seduzir.
BUSCAR
Onde se quer caminhar.
é MAIS DIFÍCIL
Que deixar conduzir.
SER FORTE
Muitas vezes é chorar.
E SORRIR
Quando a dor machucar!
TER CORAGEM
é querer levantar.
SE ERGUER
Sem ter aonde apoiar.
SUPORTAR
Quando se cansou de lutar.
DESCALÇO
Sobre as pedras pisar
com os nossos próprios pés
NOSSO LUGAR CONQUISTAR.”

DADOS CURRICULARES
GLEDISON ROGERIO DE SOUZA

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 28/03/1979

2.2. Nacionalidade: brasileira

3.3. Naturalidade: Araraquara – SP

4.4. Estado civil: casado

5.5. Filiação: Pai: Lúcio Domingos de Souza

Mãe: Leonice Mippo de Souza

6.6. Profissão: estudante

7.7. Documento de Identidade: 29.782.194-5 SSP/SP

8.8. Cadastro de Pessoa Física: 285.629.708-08

9.9. Endereço: Rua Maurício Galli, 1913 – Jd. Uirapuru – CEP 14806-155 –
Araraquara – SP

E-mail: gledison@lugar.com.br

10.10. Endereço Profissional: C. P. 355, CEP 14801-970 – Araraquara – SP

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Licenciado em Química

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

2.2. Mestrado em Química

Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração:

Química, em andamento no Instituto de Química de Araraquara/UNESP

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

1. MOITINHO, A. B. S., IONASHIRO, E. Y., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L. Synthesis and thermal behaviour of solid-state chalets of ethylenediaminetetraacetate with alkali earth metals, except beryllium and radium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** Hungria: , v.75, p.559 - 567, 2004.

2. PASTRE, I. A., OLIVEIRA, I. N., MOITINHO, A. B. S., SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., FERTONANI, F. L. Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Hungria: , v.75, p.661 - 669, 2004.

3. SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L., PASTRE, I. A. Estudo espectroeletroquímico de sistemas estruturados argila-corante. **Eclética Química**. Brasil: , v.28, n.1, p.77 - 83, 2003.

4. IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., SOUZA, G. R., IONASHIRO, M., FERTONANI, F. L. ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE METÁLICA DA LIGA DE PT-RH(30%) COM MERCÚRIO ELETRODEPOSITADO. **Revista de iniciação científica**. Brasil: , p.365 - 375, 2000.

4. TRABALHOS APRESENTADOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. TURQUETTI, J. R., SOUZA, G. R., MILARÉ, E., IONASHIRO, E. Y., FERTONANI, F. L. Estudo termoanalítico (TG-DTA) das reações em estado sólido do sistema Pt-Rh15%-Hg In: IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2004, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos**. , 2004. p.115

2. SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., FERTONANI, F. L. Estudo térmico e eletroquímico sistema PtRh20%-Hg In: IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2004, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos**. , 2004. p.114

3. PASTRE, I. A., OLIVEIRA, I. N., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L. ESTUDO TERMOANALÍTICO DO SISTEMA MONTMORILONITA-8HIDROXIQUINOLINA In: ENCONTRO REGIONAL DOS USUÁRIOS DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS, 2003, São Carlos - SP. **Livro de Resumos**. , 2003. p.26

4. IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L. ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE Rh NA REATIVIDADE DA MATRIZ DE Pt FRENTE AO Hg ELETRODEPOSITADO In: ENCONTRO REGIONAL DOS USUÁRIOS DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS, 2003, São Carlos - SP. **Livro de Resumos**. , 2003. p.34

5. SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L. CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DOS ELETRODOS DE Ir EM MEIO DE NO₃/HNO₃ E KNO₃/HNO₃/Hg(I) In: 9a Jornada Nacional de Iniciação Científica - 54a Reunião Anual da SBPC, 2002, Goiânia-GO. **Anais/Resumos da 54a Reunião Anual da SBPC [CD-ROM]**. , 2002.

6. MOITINHO, A. B. S., IONASHIRO, E. Y., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L. Decomposição térmica de quelatos $H_2[M(EDTA)]$: $M = Mg, Ca, Sr$ e Ba In: III CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria), 2002, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos - III CBRATEC.**, 2002. p.10
7. IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L. Estudo do comportamento eletroquímico e térmico na interfase $Pt-Rh(30\%)-Hg$ In: XIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, 2002, Évora. **Anais do XIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA.**, 2002.
8. SOUZA, G. R., PASTRE, I. A., GESSNER, F., FERTONANI, F. L. Estudo espectroeletroquímico de sistemas estruturados argila-corante orgânico In: XIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, Évora. **Anais do XIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA.**, 2002. v.14.
9. PASTRE, I. A., OLIVEIRA, I. N., SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., FERTONANI, F. L. Estudo termoanalítico do sistema Montmorilonita-8-Hidroquinolina In: III CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria), 2002, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos - III CBRATEC.**, 2002. p.13
10. IONASHIRO, E. Y., SOUZA, G. R., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L. Estudo termogravimétrico da influencia do teor de Rh na reatividade da matriz de Pt frente ao Hg eletrodepositado In: III CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria), 2002, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos - III CBRATEC.**, 2002. p.9
11. SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L. Termogravimetria (TG) aplicada ao estudo da reação em estado sólido do Hg com a Platina In: III CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria), 2002, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos - III CBRATEC.**, 2002. p.12
12. SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L. CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DOS ELETRODOS DE Ir EM MEIO DE KNO_3/HNO_3 E $KNO_3/HNO_3/Hg(I)$ In: XIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - UNESP, 2001, Bauru - SP. **XIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA / CIÊNCIAS EXATAS.**, 2001. p.116
13. IONASHIRO, E. Y., SOUZA, G. R., MILARÉ, E., BENEDETTI, A. V., IONASHIRO, M., FERTONANI, F. L. ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO NA INTERFACE METÁLICA $Pt-Rh30\%/Hg$. In: XII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), 2001, Gramado. **CD-ROM - XII SIBEE.** 2001.

- 14.** SOUZA, G. R., PASTRE, I. A., GESSNER, F., BUCKEWEISER, A. P. P. C., FERTONANI, F. L. ESTUDO ELETROQUÍMICO DE SISTEMAS ESTRUTURADOS ARGILA-CORANTE In: XII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), 2001, Gramado - RS. **CD-ROM - XII SIBEE.** , 2001.
- 15.** SOUZA, G. R., IONASHIRO, M., FERTONANI, F. L., PASTRE, I. A. ESTUDO ELETROQUÍMICO E ESPECTROFOTOMÉTRICO DE SISTEMAS ESTRUTURADOS ARGILA-CORANTE In: XX Enequi (Encontro Nacional dos Estudantes de Química), 2001, Fortaleza - CE., 2001.
- 16.** SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L. ESTUDO TERMOANALÍTICO E ELETROQUÍMICO DAS REAÇÕES DO MERCÚRIO COM METAIS NOBRES, PARTE II: O SISTEMA Ir-Hg In: 1o CONIC - SEMESP, 2001, São Paulo - SP. **1o CONIC - SEMESP - 2001.** , 2001. v.1. p.214
- 17.** PINTO, A. Z., IONASHIRO, E. Y., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L. O EFEITO DA ELETRÓLISE A POTENCIAL CONTROLADO NAS REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE PT-HG(30%)-HG In: XIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - UNESP, 2001, Bauru - SP. **XIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA / CIÊNCIAS EXATAS.** , 2001. p.108
- 18.** SOUZA, G. R., MILARÉ, E., IONASHIRO, M. EMPREGO DO MÉTODO DA DECONVOLUÇÃO NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Rh-Hg E Ir-Hg In: 7a Jornada Nacional de Iniciação Científica, durante a 52a Reunião Anual da SBPC realizada na UnB, 2000, Brasília - DF. **Anais/Resumos da 52a Reunião Anual da SBPC [CD-ROM].** , 2000.
- 19.** SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L., IONASHIRO, M. ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO DO SISTEMA Ir-Hg: UMA ABORDAGEM TERMOANALÍTICA (TG) E ELETROQUÍMICA In: XII Congresso de Iniciação Científica - UNESP, 2000, São José do Rio Preto - SP. **XII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - 2000 / CIÊNCIAS EXATAS.** , 2000. p.101
- 20.** SOUZA, G. R., IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L., IONASHIRO, M. ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO DO SISTEMA Ir-Hg: UMA ABORDAGEM TERMOANALÍTICA (TG) E ELETROQUÍMICA In: XII Jornada Científica, durante a XXX Semana da Química realizada no IQ - UNESP, 2000, Araraquara - SP. 2000.
- 21.** IONASHIRO, E. Y., MILARÉ, E., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L., IONASHIRO, M. ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE METÁLICA DA LIGA DE Pt-Rh(30%) COM MERCÚRIO ELETRODEPOSITADO In: XII Congresso de Iniciação Científica - UNESP, 2000, São José do Rio Preto. **XII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - 2000.** , 2000. p.98

22. SOUZA, G. R., MILARÉ, E., FERTONANI, F. L., IONASHIRO, M., BENEDETTI, A. V., PASTRE, I. A. ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Rh-Hg E Ir-Hg, EMPREGANDO-SE O MÉTODO DA DECONVOLUÇÃO AOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS In: XXVII CIP (Colóquio de Incentivo à Pesq.) realizado no IBILCE - UNESP, 2000, São José do Rio Preto - SP. 2000.

23. MILARÉ, E., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L., IONASHIRO, M., BENEDETTI, A. V. EMPREGO DO MÉTODO DA DECONVOLUÇÃO NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Rh-Hg E Ir-Hg In: XI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 1999, Araraquara - SP. **XI Congresso de Iniciação Científica da Unesp.** , 1999. v.11. p.70

24. MILARÉ, E., SOUZA, G. R., FERTONANI, F. L., IONASHIRO, M., BENEDETTI, A. V. ESTUDO DAS REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE METÁLICA DA Pt, Rh, Ir E LIGAS DESTES METAIS, COM MERCÚRIO ELETRODEPOSITADO In: XI Congresso de Iniciação Científica e na XI Jornada Científica, durante a XXIX Semana da Química, Prof. Waldemar Saffioti, realizados no IQ - UNESP, 1999, Araraquara - SP. **XI Congresso de Iniciação Científica e na XI Jornada Científica, durante a XXIX Semana da Química, Prof. Waldemar Saffioti, realizados no IQ - UNESP.** , 1999.

25. SOUZA, G. R., FABER, M., FERTONANI, F. L. ARRANJOS DE MICROELETRODOS: CONSTRUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DOS ELETRODOS In: X Jornada Científica, durante a XXVIII Semana da Química, Prof. Dr. Petr Melnikov, realizada no IQ - UNESP, 1998, Araraquara - SP. 1998.

RESUMO

Neste trabalho voltametria cíclica, análise térmica (TG/DTG), e análise de superfície (Microanálise por EDX, mapeamento dos elementos, obtenção das imagens SEM e XRD), foram utilizadas para o estudo das reações em estado sólido entre a liga de composição Pt-Rh 80:20%(m/m) e o Hg.

A partir das técnicas de voltametria cíclica e termogravimetria-termogravimetria derivada (TG/DTG), foi possível evidenciar o ataque efetivo do Hg sobre o substrato, e ainda, a formação de compostos de caráter covalente, do tipo: PtHg, PtHg₂, RhHg₂ e PtHg₄, caracterizados através da técnica de difratometria de Raios X (XRD).

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

O sistema Pt-Rh 80:20%(m/m)-Hg apresentou um comportamento térmico (TG) e eletroquímico (VC), similar ao sistema Pt-Rh 85:15%(m/m)-Hg, e também apresentou um ataque considerável ao substrato quando comparado à liga de Pt-Rh 70:30%, esta, por sua vez, não apresenta a formação do intermetálico PtHg₄.

Desta forma, o comportamento observado para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, apresenta reatividade intermediária aos sistemas Pt-Rh 85:15%(m/m)-Hg e Pt-Rh 70:30%(m/m)-Hg, devido ao teor do elemento modificador, Rh, na matriz de Pt, como o esperado.

Palavras-chaves: compostos intermetálicos; platina; ródio; mercúrio.

ABSTRACT

In this work, cyclic voltametry, thermal analysis (TG/DTG), and analysis of surface (EDX Microanalysis, Mapping, and XRD), were utilized for the study of the reactions in solid state between the Pt-Rh 80:20% alloy and the Hg.

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

From the techniques of cyclic voltametry and termogravimetry-derived termogravimetry (TG/DTG), was possible show up an effective Hg attack on the alloy, and the covalent compounds formation as PtHg, PtHg₂, RhHg₂ and PtHg₄, characterized by X-Rays Difratometry (XRD).

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

The Pt-Rh 80:20%(m/m)-Hg system presented an eletrochemical (VC) and thermal behavior (TG), similar to Pt-Rh 85:15%(m/m)-Hg system, and presented also a considerable Hg attack to the alloy when compared to the Pt-Rh 70:30% alloy, this system, doesn't present the intermetallic PtHg₄ formation.

In this way, the behavior observed for the system Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, presents an intermediate reactivity to the systems Pt-Rh 85:15%(m/m)-Hg and Pt-Rh 70:30%(m/m)-Hg, due to the content of the modificador element, Rh, in the matrix of Pt, as him expected.

Keywords: intermetallic compounds; platinum; rhodium; mercury.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustrações do contato elétrico e da construção do eletrodo de trabalho. A) Garra jacaré original. B) Garra jacaré (sem a proteção de borracha), com a lâmina de trabalho fixada nos dentes. C) Aparência final do eletrodo, onde: a – terminal elétrico para conectar ao equipamento; b – corpo do eletrodo, devidamente isolado; c – região isolada com “Parafilm” e d – lâmina exposta.....	30
Figura 2: Célula Eletroquímica: a) Eletrodo auxiliar (platina); b) Entrada de N ₂ dentro da solução e sobre a solução; c) Eletrodo de trabalho: Pt-Rh 80:20% (m/m); d) Saída de N ₂ ; e) Eletrodo de referência (Ag/AgCl, KNO ₃ (sat.)) f) Saída de solução.....	32
Figura 3: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-Rh 80:20% (m/m) em solução de eletrólito suporte (branco). a) (0,025 ≤ v ≤ 0,300) V s ⁻¹ , A _g = 0,36 cm ² ; b) v = 0,025 V s ⁻¹ , A _g = 0,36 cm ² ; c) v = 0,100 V s ⁻¹ , A _g = 0,35 cm ²	34
Figura 4: Curvas TG obtidas para a remoção das espécies de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m); a) Comparação em mg; b) Comparação em %. Foram empregados dois eletrodos preparados a partir de uma mesma lâmina matriz, amostrados em regiões diferentes desta. (30 ≤ T ≤ 300) °C; β = 5 °C min ⁻¹ ; vazão de N ₂ = 150 mL min ⁻¹ . 1) m _i = 72,17 mg; 2) m _i = 68,09 mg.....	42
Figura 5: Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh 80:20% (m/m) variando-se as velocidades de varredura v = (0,025 ≤ v ≤ 0,300) V s ⁻¹ (inseridas nas figuras); para diferentes concentrações: a) C _{Hg(l)} = 0,12x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; b) C _{Hg(l)} = 2,41x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; c) 5,30 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; d) 8,58x10 ⁻³ mol L ⁻¹ . A _g = 0,42 cm ²	46
Figura 6: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: (-0,22 ≤ E _{inv.1} ≤ 0,55) V (valores de E _{inv.1} inseridos nas figuras) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg para: a-b) C _{Hg(l)} = 0,92x10 ⁻³ mol L ⁻¹ e c) C _{Hg(l)} = 3,58x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; v = 0,025 V s ⁻¹ ; A _g = 0,36 cm ²	49
Figura 7: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: (0,31 ≤ E _λ ≤ 0,79) V (valores de E _λ inseridos nas figuras) sobre a região anódica para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg para a concentração de Hg(l): C _{Hg(l)} = 3,58x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; v = 0,025 V s ⁻¹ ; A _g = 0,36 cm ²	51
Figura 8: a) Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: (-0,40 ≤ E _{inv.1} ≤ 0,13) V (valores de E _{inv.1} inserido na figura) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg para as concentração de Hg(l): C _{Hg(l)} = 7,51x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; v = 0,025 V s ⁻¹ ; área geométrica do eletrodo de trabalho: A _g = 0,36 cm ² ; b-d) Desconvoluções dos picos F , G , H , I e J , para o ramo anódico do voltamograma apresentado em (a) para: E _{inv.1} = 0,13 V (b) ; E _{inv.1} = -0,04 V (c) ; E _{inv.1} = -0,19 V (d)	53
Figura 9: Valores calculados de carga normalizados pela área do eletrodo (Q / μC cm ⁻²) como função do E _{inv.1} para os picos E , F , G , H , I e J . Desconvolução do ramo anódico dos voltamogramas apresentados na Figura 6c	54
Figura 10: a) Varredura para eliminação do Hg volumétrico (pico E) para concentração de Hg(l): C _{Hg(l)} = 8,10x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; velocidade de varredura: v = 0,005 V s ⁻¹ ; A _g = 0,52 cm ² ; b) Voltametria cíclica após a remoção do Hg volumétrico para velocidade de varredura: v = 0,050 V s ⁻¹ ; A _g = 0,52 cm ²	56
Figura 11: a) Curva TG obtida para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg: (30 ≤ T ≤ 600) °C, β = 5 °C min ⁻¹ , vazão de N ₂ = 150 mL min ⁻¹ , cadinho de α-alumina; b) Curva derivada (DTG) da curva TG; c) Detalhe evidenciando a região de remoção do Hg(0) que está presente sobre a nova superfície (Hg atividade).....	59
Figura 12: Curvas TG normalizadas obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre os sistemas a) Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg, b) Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg e c) Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg. β = 5 °C min ⁻¹ , vazão de N ₂ = 150 mL min ⁻¹ , cadinho de α-alumina.....	64

Figura 13: Espectro de EDX obtidos para: a) Branco; b) Superfície do grão da amostra submetida à voltametria cíclica para a remoção do Hg(0) em 0,46 V para a condição de $I = 0$ A; c) Superfície do grão da amostra submetida à voltametria cíclica para a remoção total do Hg(0): $E_f = 1,35$ V, $I = 0$ A; $E_{\text{feixe}} = 30$ keV; $t_{\text{aquisição}} = 300$ s; VFS: 4096.	66
Figura 14: Espectros de EDX obtidos para as amostras submetidas à análise térmica. Temperatura final de cada etapa da curva TG: a) 175 °C; b) 224 °C; c) 305 °C; d) 600 °C. $E_{\text{feixe}} = 30$ keV; $t_{\text{aquisição}} = 300$ s; VFS: 4096.	69
Figura 15: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para a amostra não submetida ao ataque por Hg (branco). b-c) Mapas (ampliação 200X): para Pt e Rh, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30$ keV.	73
Figura 16: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_f = 0,45$ V, para $I = 0$ A. b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30$ keV.	73
Figura 17: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica das espécies Hg-substrato ($E_f = 1,35$ V, para $I = 0$ A). b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30$ keV.	75
Figura 18: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 175$ °C. b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30$ keV.	75
Figura 19: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção térmica das espécies Hg-substrato. Aquecimento ate o final da segunda etapa da curva TG, $T_f = 224$ °C. b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30$ keV.	78
Figura 20: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para amostra aquecida à temperatura de 600°C. b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30$ keV.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores das massas das lâminas (ausência de Hg) e massas iniciais das amostras, área geométrica e respectivas variações de massa ao longo das curvas.	43
Tabela 2: Caracterização do substrato para a amostra não submetida ao ataque por Hg (branco); Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	77
Tabela 3: Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_\lambda = 0,45 \text{ V}$; $I = 0 \text{ A}$; $C_{\text{Hg(l)}} = 8,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	79
Tabela 4: Caracterização das fases formadas para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg (0) para as temperaturas finais das etapas de perda de massa da curva TG: 175, 224, 305 e 600°C ; $\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$; atmosfera dinâmica de N_2 , vazão: 150 mL min^{-1} . Radiação: $\text{K}\alpha_{\text{Cu}} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG - Termogravimetria derivada

EDX - Microanálise por dispersão de Raios X

Mapping – Mapeamento de elemento Químico

SEM - Microscopia eletrônica de varredura

STM - Microscopia eletrônico de tunelamento

TG - Termogravimetria

VC - Voltametria cíclica

VFS - Volts For Scale

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

XRD - Difratometria de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

A_g – Área geométrica

$C_{Hg(l)}$ - Concentração de Hg(l) em solução

E_{ca} - Potencial de circuito aberto

E_{dep} – Potencial de depósito

$E_{inv.1}$ – Potencial de inversão 1 (primeiro)

$E_{inv.2}$ – Potencial de inversão 2 (segundo)

E_i - Potencial inicial

E_f - Potencial final

E_λ – Potencial de corte

I – Corrente elétrica

Q - Densidade de carga

t_{dep} – Tempo de depósito

T - Temperatura

T_f – Temperatura final

v - Velocidade de varredura

Δm – Variação de massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos Gerais	24
2.2. Objetivos Específicos	25
3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES UTILIZADOS	26
3.1. Materiais	26
3.2. Equipamentos:	26
3.3. Reagentes:	27
4. METODOLOGIAS	28
4.1. Preparo das lâminas de Pt-Rh 80:20% (m/m)	28
4.1.1. Tratamento térmico, limpeza e armazenamento	28
4.1.2. Limpeza da célula eletroquímica	30
4.1.3. Construção dos eletrodos	30
5. OBTENÇÃO DOS DADOS ANALÍTICOS	31
5.1. Montagem da célula eletroquímica:	31
5.2. Tratamento eletroquímico da superfície do eletrodo	32
5.3. Voltametria Cíclica	35
5.3.1. Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre o substrato metálico Pt-Rh 80:20% (m/m)	35
5.3.2. Metodologia 2: Estudo eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão na região catódica de potenciais sobre os picos na região anódica do voltamograma.	36
5.3.3. Metodologia 3: Deposição eletroquímica de Hg(0) sobre a superfície do substrato metálico de Pt-Rh 80:20% (m/m) para posterior análise térmica ...	37
5.3.4. Metodologia 4: Estudo eletroquímico da oxidação do filme fino de intermetálicos preparado por voltametria cíclica	38
5.4. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução ...	39
5.5. Curvas Termogravimétricas	39
5.5.1. Obtenção das curvas termogravimétricas (TG)	39
5.5.2. Estudo de repetibilidade na obtenção das curvas termogravimétricas	41
5.6. Preparo das amostras para a Análise de Superfície	43

5.6.1. Imagens SEM, mapeamento de elementos e microanálise por EDX	43
5.6.2. Preparo das amostras para Difractometria de raios X	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES:	44
6.1. Voltametria Cíclica:	44
6.1.1. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, em solução de Hg(I)	44
6.1.2. Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presentes na região anódica dos voltamogramas cíclicos	48
6.1.3. Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m) preparados por via Eletroquímica	55
6.2. Estudo Termogravimétrico (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg	57
6.3. Análise de Superfície	65
6.3.1. Microanálise por EDX	65
6.3.1.1. Microanálise por EDX da superfície do substrato não submetida ao ataque por Hg	65
6.3.1.2. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m) preparado por via eletroquímica	65
6.3.1.3. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m) preparado por via térmica	68
6.3.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg	71
6.3.2.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg	71
6.3.2.2. Amostras preparadas por voltametria cíclica:	72
6.3.2.3. Amostras preparadas por termogravimetria:	74
6.3.3. Difractometria de Raios X	77
6.3.3.1. Amostras não submetidas ao ataque por Hg.	77
6.3.3.2. Amostras submetidas à remoção térmica do Hg (0)	79
7. CONCLUSÕES	82
8. REFERÊNCIAS	86

INTRODUÇÃO

Atualmente, as ligas à base de Pt com metais nobres apresentam grande aplicabilidade industrial, como por exemplo, na fabricação de eletrodos e catalisadores.

Dentre as inúmeras aplicações, se pode citar o emprego desses catalisadores em escapamentos de veículos automotivos (movidos à gasolina, principalmente) [1]. Esses catalisadores do tipo alumina recoberta com platina têm sido empregados também no refinamento da gasolina [2]. Além da alumina, podem ser utilizadas outras matrizes inertes, como o SiC, o carvão e o asbesto, na construção dos catalisadores [2-5].

As indústrias que utilizam esses tipos de catalisadores têm preparado novos substratos metálicos, incorporando outros metais a este, como: Re, Ir, Pd, Cr, Ga, etc., de forma a aumentar sua seletividade e prolongar sua vida útil. A proposição para o funcionamento dos catalisadores modificados está baseada no fato de que, o elemento adicionado, em pequena proporção, permaneça nas camadas superficiais do substrato (1ª subcamada), de forma a modificar as propriedades do catalisador, porém, manter a Pt exposta como superfície catalisadora [2].

Já as ligas à base de Rh vêm sendo empregadas no preparo de pontas para STM (Microscopia de Tunelamento), por apresentarem uma dureza superior à da Pt, porém, mantendo as mesmas características da mesma, com relação à baixa reatividade [6,7]. Essas ligas também vêm sendo empregadas na fabricação de sensores para equipamentos de análise térmica (termopares) [8], e na produção de catalisadores utilizados no processo de produção de NH_3 [9].

Outra aplicação interessante é a fabricação e desenvolvimento de eletrodos, usando as ligas de Pt, para utilização em células a combustível, por estas ligas apresentarem a estabilidade e a reatividade necessária em meio ácido [10].

Um problema de elevada importância, que os processos catalíticos podem apresentar constantemente, é o “envenenamento” do mesmo, devido à presença de certos íons metálicos, isto ocorre principalmente com os íons de Hg, que interagem com os catalisadores e alteram as suas propriedades catalíticas. O Hg pode ser considerado o principal contaminante dos metais nobres e suas ligas, por apresentar alta reatividade e uma ação corrosiva sobre os mesmos [11,12]. Essa contaminação pode ocorrer nas formas naturais e por poluição antropogênica. A contaminação natural se deve ao ciclo biogeoquímico do Hg, tendo sua origem em algumas bacias, como a bacia do Rio Negro no Brasil e algumas regiões lacustres [13,14].

Estudos recentes com o protótipo da massa padrão (cuja composição é de Pt-Ir 90:10% (m/m)), em relação ao Hg presente no ambiente atmosférico, evidenciaram 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 metálico, permitindo a adsorção de uma nova monocamada de Hg. Por meio desses estudos, ficou constatado que a quantidade de Hg adsorvida não tende a um limite imediato, porém, continua crescendo como função da raiz quadrada do tempo, e este crescimento pode perdurar por um período de 10 a 600 anos [15].

Por outro lado, o Hg, quando presente na fase volume e submetido às condições experimentais empregadas, como nos processos de hidrogenação catalítica por exemplo, utilizando-se a liga Pd-Pt, dá origem a produtos do tipo PdHg, PdHg₄, PtHg₄, Pd₂Hg₅, etc., cuja formação inibe o processo de catálise [11].

Devido a estes e outros fatores, essa linha de pesquisa tem investigado as reações em estado sólido entre o Hg e os substratos laminares de Pt [16-22], Rh [23-27], e Ir [26-31] puros e suas ligas, Pt-Rh [16,18-21,32-37] e Pt-Ir [16-21,38,39].

Os resultados experimentais, empregando-se técnicas termoanalíticas associadas a técnicas de análise de superfície, evidenciaram a formação de amálgama de Hg, formação de compostos intermetálicos Hg-substrato e a presença de Hg nas subcamadas do substrato.

Em paralelo, estudos eletroquímicos foram conduzidos, para realizar a eletrodeposição do Hg e sua remoção, empregando-se a técnica da voltametria cíclica (VC) como técnica complementar.

Os resultados de VC para os substratos Rh e Ir puros permitem 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 ($\Delta\phi = \phi_m - \phi_{Hg}$) entre o metal do substrato e o Hg, pois os picos presentes na região anódica, referentes à oxidação dos compostos intermetálicos formados, apresentam um desvio (positivo) da relação linear esperada para a relação $\Delta E \times \Delta\phi$, na condição de interação unicamente de caráter físico (interações de curta distância) [27,30,31,40].

A partir dos resultados de análise de superfície para o sistema Rh-Hg, foi possível caracterizar o composto intermetálico $RhHg_2$ como sendo o principal produto formado sobre o substrato, após a remoção do Hg.

Por meio dos resultados de análise térmica para o sistema Rh-Hg, foi possível a realização de um estudo detalhado do processo de dessorção térmica do Hg presente no substrato de Rh. Durante esse estudo, nos finais de cada etapa da curva de perda de massa para a TG, foram obtidas imagens SEM, acompanhadas

de microanálises por EDX e mapeamento de superfície para os elementos Rh e Hg, confirmando a presença de Hg nas subcamadas do substrato (Rh) [23-25].

Por sua vez, estudos com o sistema Ir-Hg permitiram caracterizar a presença de Hg nas subcamadas do substrato de Ir e sugerir a formação de uma nova superfície composta de Ir e Hg, porém, sem a formação de compostos intermetálicos. Tal constatação foi evidenciada a partir da verificação de um aumento da rugosidade da superfície do substrato (Ir) na dessorção térmica do Hg [16,30,31].

Um fato amplamente explorado na literatura tange à formação de amálgama e intermetálicos entre a Pt e o Hg [12,14,30,31,41-43]. Por outro lado, a liga de Pt-Ir 80:20% (m/m) é apresentada na literatura como sendo um substrato adequado para a fabricação de eletrodos de Hg [44]. Isso está baseado em dois fatores:

- 1 - Não há solubilização do Ir pelo Hg (não há formação de fases para o sistema Ir-Hg), o que confere à liga uma baixa solubilidade desta no Hg;
- 2 – A liga apresenta uma baixa tensão de estiramento, quando comparado com o metal irídio puro [16,30,31].

Os eletrodos de Hg, que empregam Pt e suas ligas, apresentam problemas com a formação de intermetálicos e a formação destes compostos proporciona distorções quando se estudam os processos desses eletrodos [12,14,16-21,23,32,33,39,40,43,45]. Por outro lado, a literatura considera que não há formação de amálgama entre o Hg e a liga Pt-Ir 80:20%(m/m) [44], porém este fato não condiz com os resultados dos estudos realizados com esta liga, pois foi constatada a formação dos intermetálicos do tipo PtHg, PtHg₂ e PtHg₄, caracterizados a partir dos resultados de XRD e XPS [39].

A análise térmica foi empregada para o estudo do processo de remoção térmica do Hg presente nos substratos metálicos de Pt, Rh, Ir, Pt-Rh 90:10% (m/m),

Pt-Ir 80:20% (m/m), Pt-Ir 70:30% (m/m) e Pt-Rh 70:30% (m/m) [16-21,33,34,39]. Os resultados obtidos permitiram uma avaliação detalhada do processo de remoção térmica do Hg presente nos substratos, submetendo-se, ao final de cada uma das etapas da curva TG, as amostras para análises de superfície (imagens SEM, microanálise por EDX, XRD e mapeamento dos elementos Pt, Rh, Ir e Hg) e observando-se os resultados, foi possível confirmar a presença de Hg nas subcamadas dos substratos investigados [16,18-22,24-27,30,31,33,34,38].

Neste sentido, o presente trabalho vem contribuir para o estudo do sistema Pt-Rh-Hg, empregando a liga Pt-Rh 80:20% (m/m).

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivos Gerais

Este trabalho faz parte de um projeto maior, cujo objetivo é estudar as reações no estado sólido entre o Hg depositado eletroquimicamente sobre diferentes substratos metálicos: Pt, Rh, Ir, e suas ligas metálicas de Pt-Rh e Pt-Ir, de diferentes composições, na tentativa de obter-se uma abordagem mais profunda em relação às reações que ocorrem em estado sólido, seus mecanismos, a caracterização dos produtos formados pela interação entre os substratos e o Hg, assim como os efeitos causados pela presença do Ir ou Rh no retículo cristalino da Pt, levando em consideração a possibilidade desses metais ou alguns intermetálicos atuarem como barreira de difusão, impedindo a penetração do Hg para as subcamadas dos substratos.

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

comparado à Pt e ao Ir puros. Assim, levando isso em consideração, somado às aplicações das ligas à base de Pt e Rh, o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m) merece uma abordagem mais profunda com relação às reações que se processam no estado sólido e seus mecanismos, a caracterização dos possíveis produtos formados, o efeito causado pelo aumento e/ou diminuição do teor de Rh na matriz de Pt e a possibilidade do Rh apresentar o mesmo efeito de barreira de difusão frente ao Hg, como observado para o Ir, na liga Pt-Ir 80:20% (m/m) [39].

1.2. Objetivos Específicos

O presente trabalho tem como objetivo o estudo das reações no estado sólido na interfase da liga Pt-Rh 80:20% (m/m), frente ao Hg eletrodepositado. De modo a:

- Complementar os resultados apresentados para os sistemas anteriormente estudados;
- Estudar os efeitos: a) da deposição e redissolução do Hg na superfície do substrato utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica; b) da remoção eletroquímica e da dessorção térmica do Hg, sobre as propriedades físico-químicas do substrato; c) causados pelo aumento do teor de Rh na matriz de Pt;

2. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES UTILIZADOS

2.1. Materiais

- Para a obtenção das lâminas de trabalho, foi empregada uma matriz (lâmina de Pt-Rh 80:20% (m/m)) com $6,25 \text{ cm}^2$ de área (2,5 x 2,5 cm), HERAEUS VECTRA.
- “Parafilm” M NOVIX 2-10 ‘IWAKI Clinical test Ware’ para a vedação e isolamento dos contatos elétricos na montagem dos eletrodos e da célula eletroquímica.
- Célula eletroquímica que permitia a troca de solução matriz de compartimento único com capacidade para 10 mL, tendo uma tampa de vidro esmerilhada com cinco entradas: a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo auxiliar; c) eletrodo de referência; d) entrada de gás na solução; (borbulhamento) e) entrada de gás acima da solução (para manter atmosfera inerte).

2.2. Equipamentos:

- Potenciostato ECOCHIMIE PGSTAT 10, interfaceado com um computador tipo PC (Personal Computer), compatível com a linha IBM em conjunto com o programa de aquisição de dados GPES3.EXE (MS-DOS).
- Para o estudo da morfologia, da microanálise da superfície e do mapeamento do Hg sobre a superfície das lâminas posterior à dessorção

térmica foi empregado um microscópio eletrônico JEOL JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE tendo acoplado um microanalisador NORAN.

- Para a obtenção dos difratogramas de raios X foi empregado um difratômetro marca SIEMENS, modelo D5000.
- Para o tratamento de desconvolução dos dados obtidos por voltametria cíclica foi empregado o programa de tratamento de dados gráficos MICROCAL ORIGIN v. 5,0 – MICROCAL SOFTWARE, INC.
- Para o tratamento dos dados de difratometria de raios X foi empregado o programa AFRAP para a geração das fichas referentes aos protótipos para os sistemas PtHg, PtHg₂, PtHg₄, RhHg, Pt, Rh e Hg.
- Para medir a massa das lâminas foi utilizada uma balança analítica eletrônica AG 204 – METTLER TOLEDO.
- Para a limpeza do material, empregou-se um equipamento para banho de ultra-som ULTRASONIC CLEANER – UNIQUE USC 1450.
- Para o estudo de análise térmica das lâminas foi utilizado o equipamento SDT 2960 – SIMULTANEOUS DSC-TGA – TA INSTRUMENTS.
- Para o recozimento da lâmina de Pt-Rh, utilizou-se uma mufla EDG 7000 – EDGCON 3P – EDG EQUIPAMENTOS.

2.3. Reagentes:

- EXTRAN MA 02 neutro (Merck) 5% (v/v) foi utilizado para a limpeza da célula.
- HNO₃ 50% (v/v) foi utilizado para a limpeza das lâminas de Pt-Rh 80:20% (m/m) e do eletrodo auxiliar de Pt.

- Solução de KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ – HNO_3 0,5% (v/v), empregada como eletrólito de suporte.
- HNO_3 5% (v/v) para a lavagem da célula eletroquímica e dos demais acessórios.
- Solução estoque de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$, diluída conforme as necessidades de cada experimento, empregada nos processos de deposição eletroquímica de Hg e nos estudos de voltametria cíclica.

3. METODOLOGIAS

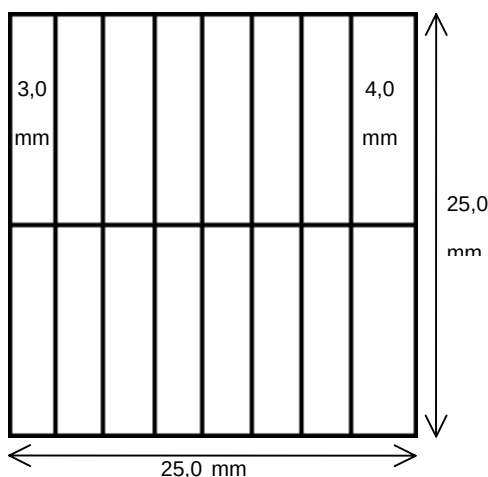
3.1. Preparo das lâminas de Pt-Rh 80:20% (m/m)

3.1.1. Tratamento térmico, limpeza e armazenamento

Uma lâmina de Pt-Rh 80:20% (m/m) com $2,5 \text{ cm}^2$ de área (cada face), passou por um processo de recozimento, utilizando-se uma mufla.

O aquecimento foi realizado lentamente, da temperatura ambiente até atingir 1000°C , que foram mantidos por 8 horas, sob vazão constante de N_2 . O resfriamento foi conduzido desligando-se o forno e deixando voltar naturalmente à temperatura ambiente, sob fluxo de N_2 .

Posteriormente, essa lâmina foi segmentada em dezesseis partes, sendo quatorze partes de 12,5 mm de comprimento e 3,0 mm de largura e duas partes de 12,5 x 4,0 mm, conforme o esquema abaixo:



As lâminas resultantes foram levadas ao equipamento de ultra-som, submersas em solução aquosa de EXTRAN 5% (v/v) e água desionizada e o equipamento ficou ligado durante quarenta e cinco minutos. Em seguida a solução foi trocada por uma solução de HNO_3 50% (v/v) e submetida novamente ao ultra-som pelo mesmo período. Por último, as lâminas foram lavadas em água desionizada pelo mesmo processo, porém foram realizadas trocas da água em intervalos de quinze minutos.

Estes procedimentos, além de remover as impurezas (poeira, gordura, etc.), também foram realizados com o objetivo de eliminar prováveis óxidos formados durante o processo de têmpera. Após a secagem das lâminas em fluxo de N_2 , as mesmas foram armazenadas em frascos de vidro, lacrados, sob atmosfera de N_2 .

3.1.2. Limpeza da célula eletroquímica

Para a limpeza da célula eletroquímica, inicialmente utilizou-se água desionizada, com o auxílio de uma pisseta. Em seguida, a célula foi mergulhada em solução de EXTRAN 5% e submetida ao banho de ultra-som durante quarenta e cinco minutos. Posteriormente, repetiu-se o processo utilizando-se solução de HNO_3 5% (v/v). Por último, trocou-se a solução ácida por água desionizada e a célula foi submetida novamente ao mesmo processo, porém, assim como o processo descrito para a limpeza das lâminas, a troca de água desionizada foi realizada a cada quinze minutos.

3.1.3. Construção dos eletrodos

Para a construção dos eletrodos, foram utilizadas um contato elétrico do tipo “garra jacaré” (**Figura 1**). As lâminas de trabalho, Pt-Rh 80:20% (m/m), foram presas pela garra e o isolamento foi realizado com “Parafilm”, de maneira a isolar o contato da garra e pequena parte da lâmina (cerca de dois milímetros), para evitar a penetração de solução na região da garra.



Figura 1: Ilustrações do contato elétrico e da construção do eletrodo de trabalho. **A)** Garra jacaré original. **B)** Garra jacaré (sem a proteção de borracha), com a lâmina de trabalho fixada nos dentes. **C)** Aparência final do eletrodo, onde: **a** – terminal elétrico para conectar ao equipamento; **b** – corpo do eletrodo, devidamente isolado; **c** – região isolada com “Parafilm” e **d** – lâmina exposta.

4. OBTENÇÃO DOS DADOS ANALÍTICOS

4.1. Montagem da célula eletroquímica:

Para a montagem da célula eletroquímica (**Figura 2**) as juntas da mesma foram unidas e vedadas com “Parafilm”, de modo a evitar a entrada de oxigênio na solução de trabalho. Utilizou-se N_2 como gás inerte, conectado a um sistema de comutação manual que permitia alterar o local de inserção do gás, sob ou sobre a solução. Este procedimento é necessário para evitar contra-fluxo de ar e a contaminação do sistema com produtos presentes na atmosfera do laboratório. Sendo a saída do gás imersa em um selo d’água.

Durante o preparo para o início da execução de todos os experimentos, foram realizadas desaerações do sistema, durante 20 minutos, e durante a execução do experimento mantinha-se uma atmosfera de N_2 sobre a solução. Para a solução de eletrólito de suporte foram utilizados 10,00 mL de solução KNO_3 $1,00\text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 0,5% (v/v) e para a solução de trabalho, foi utilizada uma solução estoque de $Hg_2(NO_3)_2$ $0,123\text{ mol L}^{-1}$.

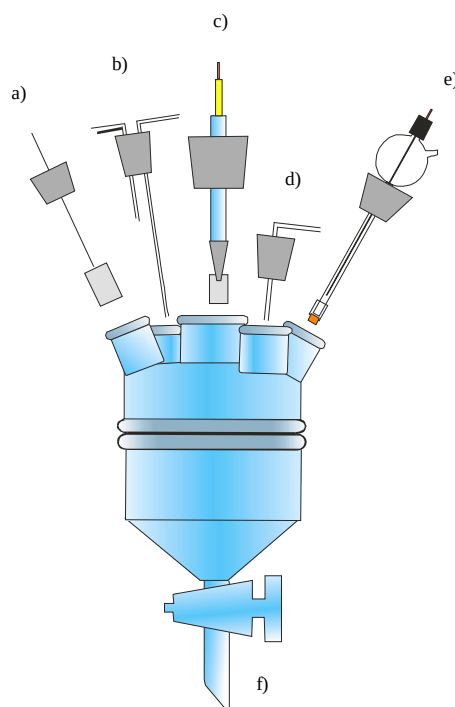


Figura 2: Célula Eletroquímica: **a)** Eletrodo auxiliar (platina); **b)** Entrada de N_2 dentro da solução e sobre a solução; **c)** Eletrodo de trabalho: Pt-Rh 80:20% (m/m); **d)** Saída de N_2 ; **e)** Eletrodo de referência (Ag/AgCl, $KNO_{3(sat.)}$) **f)** Saída de solução.

4.2. Tratamento eletroquímico da superfície do eletrodo

Para todos os eletrodos laminares utilizados, foi realizado o tratamento de envelhecimento potenciodinâmico, no início dos experimentos. Estes tratamentos potenciodinâmicos foram realizados utilizando-se as seguintes condições experimentais: $E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$; $E_{inv.1} = -0,15 \text{ V}$; $E_{inv.2} = 1,15 \text{ V}$; $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$; 100 ciclos. O referido tratamento é realizado individualmente para cada lâmina de Pt-Rh 80:20% (m/m) na presença do eletrólito de suporte e tem a finalidade de minimizar as tensões mecânicas da superfície dos eletrodos, sendo realizado até obter-se um voltamograma cíclico característico. Este procedimento garante uma mesma condição inicial, em todos os experimentos.

Na **Figura 3** estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de trabalho em solução de eletrólito suporte (denominado de branco), para os diferentes valores de velocidade de varredura (v) empregados neste trabalho. A **Figura 3a** apresenta o conjunto dos VC, obtidos para $(0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$, revelando o efeito de v sobre o perfil $I \times E$. As **Figuras 3 b e c** apresentam os VC obtidos para $v = 0,025$ e $0,100 \text{ V s}^{-1}$, evidenciando o primeiro e o último ciclo.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 3a** revelam a presença de dois picos, sendo um pico na varredura anódica e outro na varredura catódica. O pico presente na varredura anódica refere-se à formação de um filme fino de óxidos hidratados de metais do substrato, Pt e Rh. Por sua vez, o pico presente na varredura catódica está relacionado a redução dos óxidos formados na varredura anódica [46].

As **Figuras 3 b e c**, apresentam os voltamogramas obtidos para diferentes eletrodos (áreas geométricas apresentadas na figura), diferentes valores de v ($0,025$ e $0,100 \text{ V s}^{-1}$, respectivamente) e apresentando o primeiro e o último ciclo, dos 100 ciclos aplicados. Os voltamogramas, primeiro e último: 1- revelam um perfil $I \times E$ semelhantes; 2- sugerem a diminuição da área de cobertura do filme de óxido; 3- levam a minimização das tensões mecânicas.

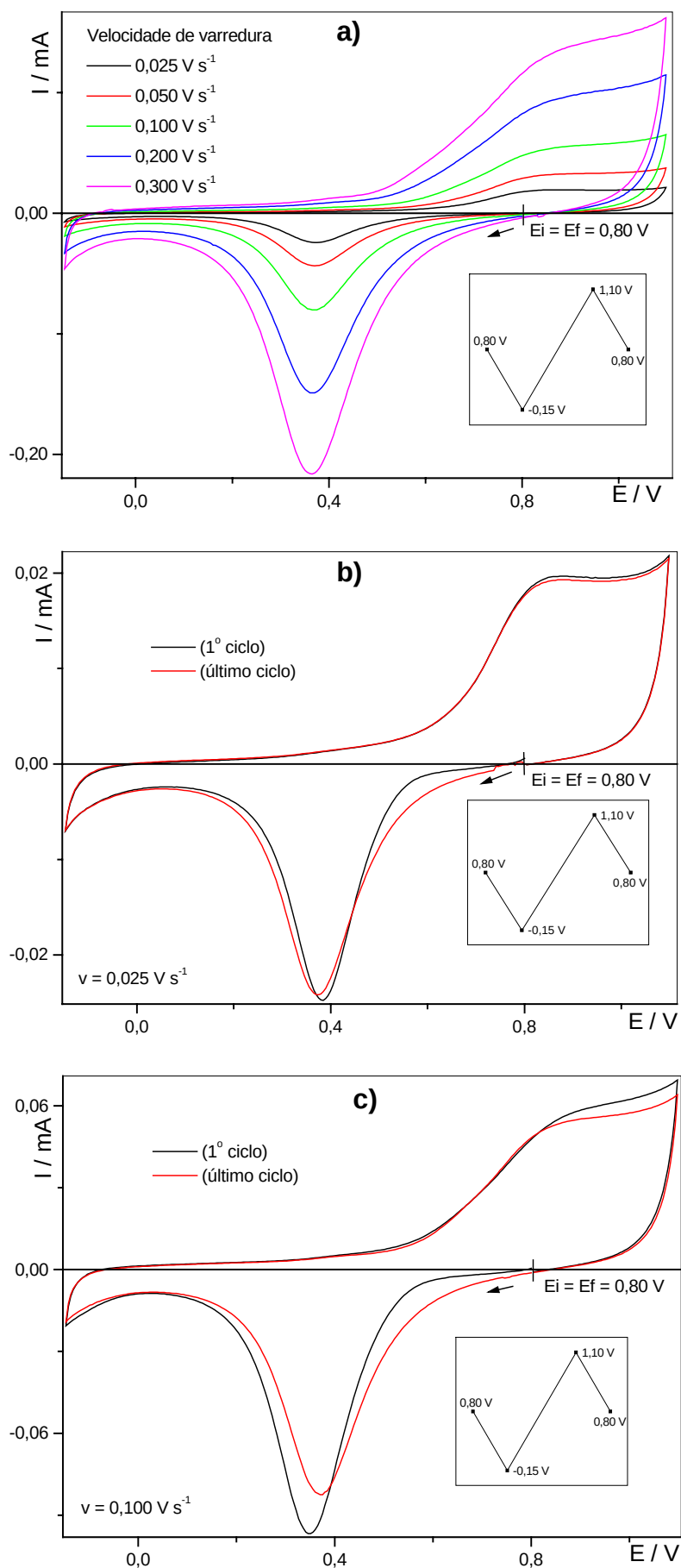


Figura 3: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-Rh 80:20% (m/m) em solução de eletrólito suporte (branco). **a)** $(0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$, $A_g = 0,36 \text{ cm}^2$; **b)** $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$, $A_g = 0,36 \text{ cm}^2$; **c)** $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, $A_g = 0,35 \text{ cm}^2$.

4.3. Voltametria Cíclica

4.3.1. Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(l) sobre o substrato metálico Pt-Rh 80:20% (m/m)

Após o tratamento das superfícies dos eletrodos laminares, obtenção do branco (**item 5.2.**), foram realizados os estudos através da técnica de VC variando-se a concentração de Hg(l) ($C_{\text{Hg(l)}}$) na solução, para a investigação do comportamento eletroquímico do sistema.

Foram adicionados volumes crescentes de uma solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a solução do eletrólito de suporte (10,00 mL), para obter-se diferentes concentrações de Hg(l) para o estudo do comportamento eletroquímico, com concentrações de Hg(l) para o intervalo de concentrações: $(0,12 \times 10^{-3} \leq C_{\text{Hg(l)}} \leq 8,58 \times 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$.

O sistema foi desaerado por 15 minutos, em fluxo constante de N_2 após cada adição de Hg, então, procedeu-se a leitura do potencial de circuito aberto (E_{ca}).

Após a adição de Hg(l), determinou-se o intervalo de potenciais a ser empregado no estudo do processo de redução e oxidação do Hg(l) sobre o eletrodo de trabalho laminar de Pt-Rh 80:20% (m/m): $E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,15 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,15 \text{ V}$, e velocidades de varredura: $(0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$. Foram obtidos ciclos até a estabilização do perfil do voltamograma, depois obtidos os voltamogramas para estudos de: 1) variação de velocidade com $C_{\text{Hg(l)}}$ constantes e 2) variação de $C_{\text{Hg(l)}}$ com velocidade de varredura fixa.

Posteriormente ao procedimento realizado nesta metodologia, as amostras foram lavadas por imersão, com três repetições (em três frascos diferentes contendo água desionizada), depois armazenadas em atmosfera de N_2 e encaminhadas para as análises de superfície (microanálise por EDX, Imagens SEM e mapeamento dos elementos).

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

Foram obtidos voltamogramas cíclicos, revertendo-se a varredura de potenciais sobre a região catódica (com incrementos de 5 mV para o $E_{inv.1}$), utilizando uma velocidade de varredura $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$, para se estabelecer a relação entre os picos situados na região catódica e o aparecimento dos picos na região anódica.

O experimento foi realizado adicionando-se volume necessário de solução de $Hg_2(NO_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ para atingir os valores de concentração desejados e o sistema foi deixado sob agitação, pelo fluxo de N_2 , durante 15 minutos para desaeração e homogeneização da solução após as adições de Hg (I).

Para este estudo, durante a obtenção dos voltamogramas, procedeu-se a inversão do sentido de varredura, como descrito acima, para diferentes valores de potenciais de inversão: $(-0,40 \leq E_{inv.1} \leq 0,60) \text{ V}$, sobre a região catódica. O procedimento executado foi realizado utilizando-se os seguintes programas de perturbação de potenciais:

a) $E_{\text{inv.2}} = 1,15\text{V}$; $C_{\text{Hg (l)}} = 0,92 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;

b) $E_{\text{inv.2}} = 1,30\text{V}$; $C_{\text{Hg (l)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;

c) $E_{\text{inv.2}} = 1,30\text{V}$; $C_{\text{Hg (l)}} = 7,51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Para todos os itens acima: $E_i = E_f = 0,80\text{V}$; $E_{\text{inv.1}}$ variável; $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$.

4.3.3. Metodologia 3: Deposição eletroquímica de Hg(0) sobre a superfície do substrato metálico de Pt-Rh 80:20% (m/m) para posterior análise térmica

Para a realização dos estudos empregando o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, utilizando-se a análise térmica (termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)), foi necessário efetuar a deposição eletroquímica de um filme de Hg sobre a superfície do eletrodo em estudo.

Para a deposição do filme de Hg empregando-se a técnica de voltametria cíclica, foi utilizada uma solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ de concentração $3,02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi agitada por 10 minutos sob vazão constante de N_2 , para desaeração. Na sequência, foram realizados 20 ciclos, para $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, até a estabilização do sistema. Assim que o sistema tornou-se estável, a velocidade de varredura foi alterada para $0,025 \text{ V s}^{-1}$ e então efetuada uma pausa na varredura catódica, para o potencial de deposição $E_{\text{dep.}} = -0,3 \text{ V}$, por um tempo de depósito $t_{\text{dep.}} = 20$ minutos; com agitação mecânica, empregando o fluxo de N_2 .

O mesmo procedimento de eletrodeposição foi repetido para outros 8 eletrodos laminares. A cada nova eletrodeposição foi realizada a troca da solução matriz, de modo a sempre repetir as mesmas condições experimentais, no intuito de garantir uma deposição equivalente para todos os eletrodos utilizados. Ao término

das deposições, as lâminas contendo Hg eletrodepositado foram armazenadas em frascos de vidro, em atmosfera inerte (N_2).

4.3.4. Metodologia 4: Estudo eletroquímico da oxidação do filme fino de intermetálicos preparado por voltametria cíclica

Foram realizados experimentos para a eletrodeposição do Hg empregando o procedimento descrito na **Metodologia 3**, porém, utilizou-se uma $C_{Hg(l)} = 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Para a remoção do Hg volumétrico (Hg que não se encontra sob a ação do substrato) um novo programa de perturbação de potenciais foi empregado: $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$; $E_i = -0,30 \text{ V}$; $E_f = 0,42 \text{ V}$ com a aplicação de eletrólise a potencial controlado até a condição de $I = 0 \text{ A}$.

Ao atingir esta condição, os cabos elétricos do potenciostato foram desconectados do sistema para que este não ficasse em circuito aberto. Na seqüência, foi realizada a troca de solução estoque, e a célula foi lavada com água desionizada (três vezes com 20,0 mL). O sistema foi montado novamente, foram adicionados 20,0 mL de solução de eletrólito de suporte (duas vezes) para ambientar a célula, descartou-se esta solução e adicionou-se novamente 10,0 mL de solução para a posterior obtenção do voltamograma cíclico característico da oxidação do filme de intermetálicos, presente sobre o substrato de Pt-Rh. Para a obtenção deste voltamograma cíclico empregou-se o seguinte programa de perturbação de potenciais: $E_i = E_f = -0,30 \text{ V}$; $E_{inv.1} = 1,40 \text{ V}$; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. Ao término do experimento, a lâmina foi lavada por imersão em água desionizada e armazenada em frasco de vidro, em atmosfera inerte de N_2 .

4.4. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução

Os voltamogramas cíclicos, obtidos a partir da **Metodologia 2**, foram desconvoluídos para uma melhor visualização dos picos presentes na região anódica. Para o tratamento de desconvolução dos dados obtidos por voltametria cíclica, foi empregado o programa de tratamento de dados gráficos MICROCAL ORIGIN v. 5,0 – MICROCAL SOFTWARE, INC. Para o ajuste das curvas, foi levado em conta o conhecimento prévio dos sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)–Hg [16,19-21]; Pt-Rh 85:15% (m/m)–Hg [48]; Pt-Rh 70:30% (m/m)–Hg [32,34]; Pt-Ir 80:20% (m/m)–Hg [39]; Rh_{puro}–Hg [23,24,26,27]; Pt_{puro}–Hg [16,18-21] e Ir_{puro}–Hg [16,17,39]. Por meio das desconvoluções dos picos presentes no ramo anódico, foi possível observar o comportamento dos picos **F**, **G**, **H**, **I** e **J** com o avanço controlado dos potenciais de inversão no ramo catódico para valores mais negativos.

4.5. Curvas Termogravimétricas

A termogravimetria foi realizada com as amostras de Pt-Rh 80:20% (m/m) contendo Hg eletrodepositado, obtidas a partir das amostras preparadas de acordo com a **metodologia 3**.

4.5.1. Obtenção das curvas termogravimétricas (TG)

Antes de iniciar a obtenção das curvas TG, executou-se o procedimento de verificação das calibrações do equipamento termoanalítico, conforme o programa

operacional padrão (POP) elaborado dentro do programa da qualidade, em implementação no laboratório de Análise Térmica. Tal procedimento consiste na verificação das condições em que se encontram: a) a calibração da balança analítica (interna) do equipamento; e b) a calibração do termopar do sistema DTA. Este procedimento envolve a utilização de material de referência certificado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, In, Sn, Zn e Al).

Para a obtenção das curvas TG, utilizou-se dois cadinhos de α -alumina, sendo um deles como suporte das lâminas, e o outro como referência. Antes de utilizá-los, os cadinhos foram flambados em chama de Bico de Bunsen ao rubro. Depois de flambados e esfriados, os cadinhos foram introduzidos no compartimento de amostras do forno, para a obtenção da linha base.

Na seqüência, a amostra era posicionada dentro do cadinho, de tal forma que não houvesse o contato das mesmas com as paredes do cadinho, e que a parte inferior também apresentasse o menor contato possível com a lâmina, de modo a melhorar a distribuição homogênea do calor sobre a lâmina. Para tanto, dobra-se a lâmina em ângulo de cerca de 60° , com o auxílio de uma pinça (protegida com "Parafilm"), apoiando-a sobre uma folha de papel sulfite, com cautela, pois a lâmina está fragilizada pela ação do Hg. Depois de inserida a amostra, iniciou-se a obtenção das curvas TG, para a eliminação parcial e total do Hg eletrodepositado sobre a lâmina.

O mesmo procedimento foi aplicado para todas as amostras investigadas, alterando-se apenas o programa de temperatura utilizado para a obtenção das curvas TG/DTG, como segue:

Intervalo de temperatura: a) 30 – 1200 °C (exploratório); b) 30 – 140 °C; c) 30 – 160 °C; d) 30 – 210 °C; e) 30 – 290 °C; f) 30 – 600 °C; g) 30 – 1200 °C, na ausência de Hg (branco).

Para todos os programas acima foi utilizada uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e vazão de 100 mL min⁻¹ de N₂.

O primeiro programa (a) foi empregado para a dessorção total do Hg e também para elaborar os demais programas, que foram adotados de acordo com as etapas observadas na curva TG de 30-1200 °C. Assim, as eliminações parciais de Hg eletrodepositado foram conduzidas nos intervalos de temperaturas para o final de cada etapa da curva TG, e para temperaturas intermediárias em determinadas etapas. Após a obtenção das curvas, as amostras eram acondicionadas em frascos de vidro sob atmosfera de N₂, para posterior análise de superfície.

4.5.2. Estudo de repetibilidade na obtenção das curvas termogravimétricas

Foi realizado um experimento de repetibilidade de modo a observar a precisão da metodologia empregada. Para a realização deste ensaio foram obtidas curvas TG para duas lâminas de Pt-Rh 80:20% (m/m) contendo Hg eletrodepositado (**Figura 4**). Para a obtenção das curvas TG, as lâminas foram submetidas a dessorção térmica do Hg utilizando-se o seguinte programa de temperaturas: T_i = 30 °C e T_f = 300 °C, razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e atmosfera de N₂ (vazão de 100 mL min⁻¹).

A **Tabela 1** apresenta os valores de Δm , em mg, obtidos para o final de cada etapa da curva de perda de massa, além das massas iniciais das lâminas (anterior a eletrodeposição do mercúrio) e a área geométrica das lâminas.

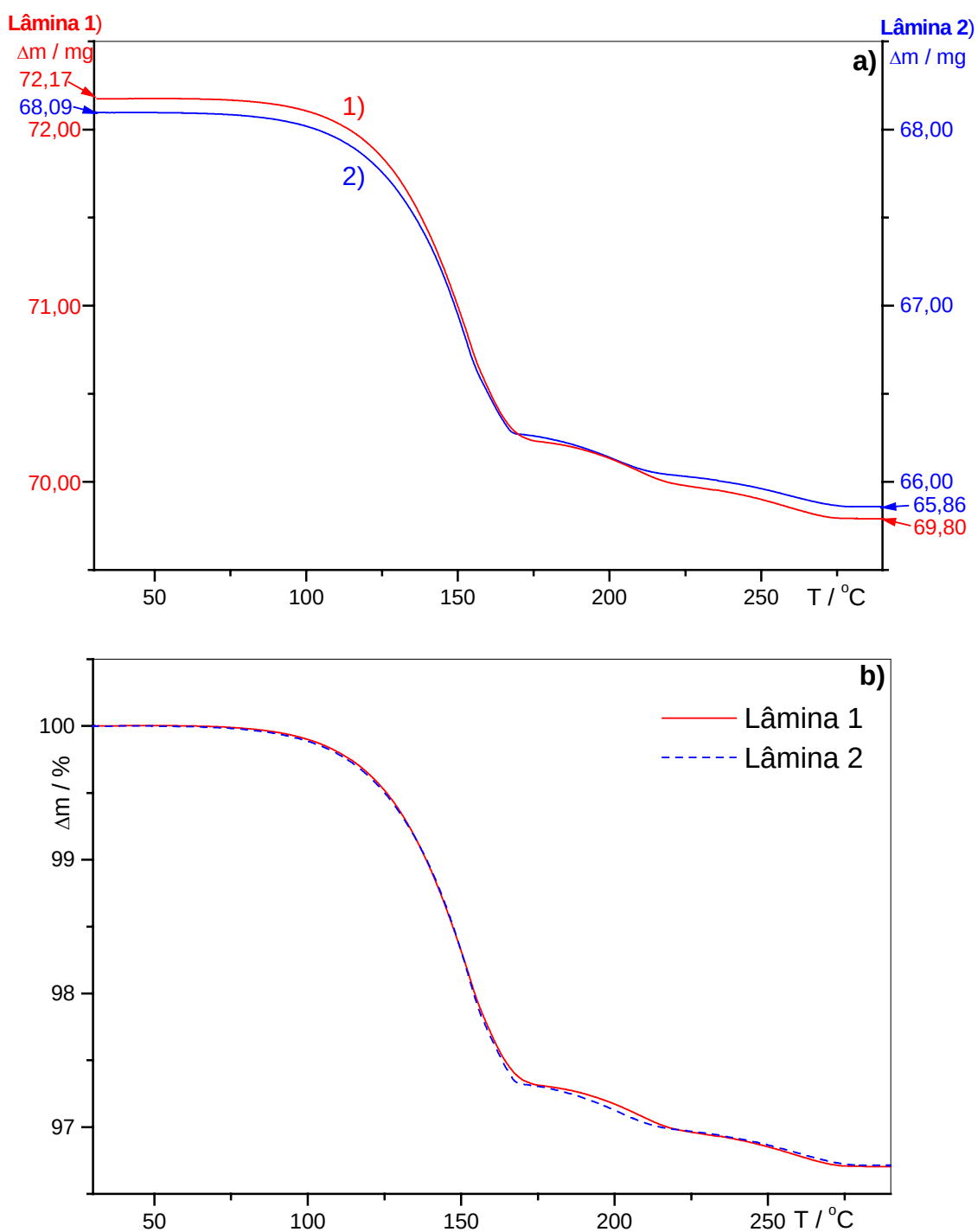


Figura 4: Curvas TG obtidas para a remoção das espécies de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m); **a)** Comparação em mg; **b)** Comparação em %. Foram empregados dois eletrodos preparados a partir de uma mesma lâmina matriz, amostrados em regiões diferentes desta. ($30 \leq T \leq 300$) °C; $\beta = 5$ °C min⁻¹; vazão de N₂ = 150 mL min⁻¹. **1)** $m_i = 72,17$ mg; **2)** $m_i = 68,09$ mg.

Tabela 1: Valores das massas das lâminas (ausência de Hg) e massas iniciais das amostras, área geométrica e respectivas variações de massa ao longo das curvas.

Amostra	$m_{\text{lâmina}}$	m_i	m_{Hg}	A_g	Δm_1	Δm_2	Δm_3	$\Delta m_{\text{tot.}}$
a)	69,80	72,17	2,37	0,377	1,92	0,25	0,19	2,36
b)	65,70	68,09	2,39	0,389	1,82	0,23	0,18	2,23

Massas: mg; área geométrica (depósito de Hg): cm^2 .

Uma avaliação da **Figura 4 a e b** e dos dados apresentados na **Tabela 1** revela um comportamento térmico semelhante entre as curvas, apresentando valores de Δm muito próximos. A diferença no valor de Δm_{total} em comparação com a massa de Hg eletrodepositado, para as amostras **a** e **b**, pode estar associada à diferença de área apresentada pelos substratos. Desta forma, uma massa menor de mercúrio deve ser esperada, quando se considera o Hg difundido para as subcamadas.

4.6. Preparo das amostras para a Análise de Superfície

4.6.1. Imagens SEM, mapeamento de elementos e microanálise por EDX

Os eletrodos laminares, provenientes dos ensaios de voltametria cíclica e de termogravimetria, foram submetidos a estudos de superfície, através de técnicas de microscopia eletrônica (obtenção de imagens SEM), microanálise por EDX e mapeamento de elemento químico (mapping).

As amostras foram fixadas na superfície do porta amostra, empregando-se um adesivo condutor. Após todas as amostras terem sido fixadas, o porta amostras foi posicionado no compartimento de amostras do microscópio e as condições gerais para as análises foram ajustadas: - energia do feixe (imagens SEM, microanálise por

EDX e mapeamento): 30 kV; -ampliações: 200 a 5000X; tempo de aquisição da microanálise por EDX: 300 s.

4.6.2. Preparo das amostras para Difratomia de raios X

Empregou-se a técnica de difratometria por raios X, para as amostras submetidas aos tratamentos de voltametria cíclica e de termogravimetria, com o objetivo de caracterizar os possíveis compostos intermetálicos formados.

As amostras foram posicionadas no centro do suporte de amostra, na forma de disco de vidro, e fixadas com uma base de esmalte, a qual não apresentava reflexões na região 2θ investigada. Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro SIEMENS, modelo D5000 com radiação de $K\alpha_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$, com um passo de 0.005° , cobrindo a faixa de ângulo de incidência (2θ) de 4° a 70° .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

5.1. Voltametria Cíclica:

5.1.1. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, em solução de Hg(I)

A **Figura 5 a-d** apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se a **metodologia 1**, para diferentes concentrações de Hg(I): $(0,12 \leq C_{Hg(I)} \leq 8,58) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, variando-se a velocidade de varredura no intervalo: $(0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$. A **Figura 5a** apresenta os voltamogramas obtidos para $C_{Hg(I)} = 0,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, constante, variando-se a velocidade. A partir desta figura verifica-se a presença de um único pico, o pico **A** ($E_p = 0,31 \text{ V}$), na região catódica de varredura de potenciais

e a presença de dois outros picos no ramo anódico, picos **G** ($E_p = 0,62$ V) e **H** ($E_p = 0,77$ V). Observa-se, ainda, a ausência do pico de Hg volumétrico e, principalmente, a discriminação acentuada do pico **H**, com o aumento da velocidade de varredura.

Com o aumento da concentração de Hg(I), para $C_{\text{Hg(I)}} \geq 2,41 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ observa-se a presença de quatro picos no ramo catódico, picos **A**, **B** (0,22 V), **C** (-0,010 V) e **D** (-0,10 V), e cinco picos no ramo anódico, picos **E** (0,34 V), **F** (0,54 V), **G** (0,62 V), **H** (deslocado para 0,87 V), **I** (0,95 V) e **J** (1,02 V).

A presença dos picos nas regiões catódica e anódica pode ser atribuída a: **1-** pico **A** – deposição de Hg na condição de subpotencial (UPD); **2-** pico **B** – deposição efetiva do Hg (redução de Hg(I) a Hg(0)); **3-** pico **C** e **D** – formação de compostos intermetálicos de Pt, conforme sugerido por Arvia e col. [47], e de Pt e Rh por Fertonani e col. [16,18,23-26]; **4-** pico **E** – oxidação do Hg volumétrico ($\text{Hg(0)} \rightarrow \text{Hg(I)}$); **5-** pico **F** – eliminação do Hg(I) adsorvido no novo substrato, formado no pico **E**; **6-** pico **G** – eliminação do Hg depositado na condição de UPD, para baixos valores de $C_{\text{Hg(I)}}$, porém, para altos valores de $C_{\text{Hg(I)}}$, refere-se a presença de um filme de Hg líquido molhando a superfície do novo substrato; **7-** pico **H** - oxidação da espécie intermetálica PtHg [16]; **8-** picos **I** e **J**, atribuídos a oxidação dos intermetálicos PtHg_2 , RhHg_2 e PtHg_4 . As espécies intermetálicas propostas estão baseadas em resultados de difratometria de raios X, que serão apresentados e discutidos mais adiante.

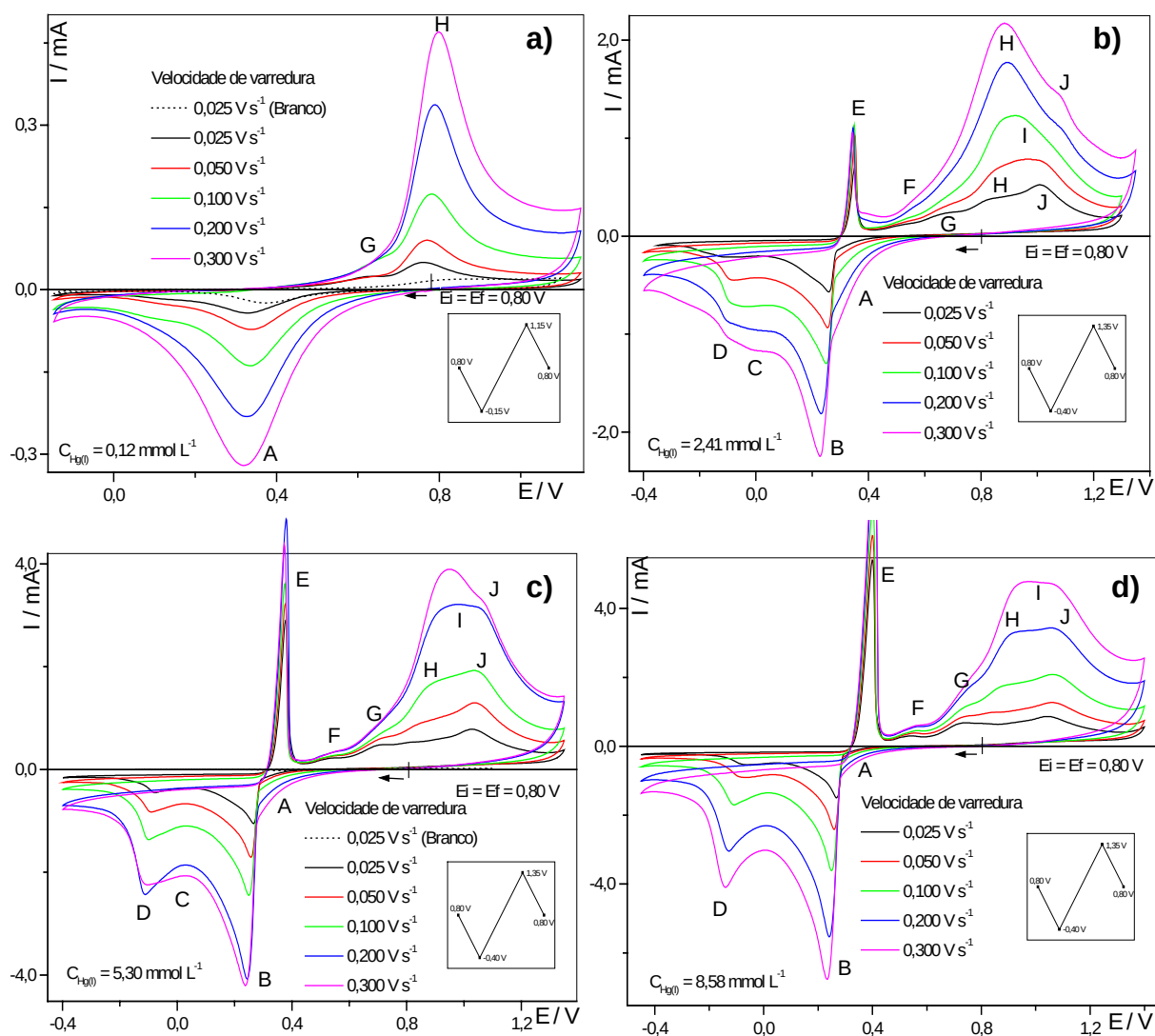


Figura 5: Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-Rh 80:20% (m/m) variando-se as velocidades de varredura $v = (0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$ (inseridas nas figuras); para diferentes concentrações: **a)** $C_{\text{Hg(II)}} = 0,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; **b)** $C_{\text{Hg(II)}} = 2,41 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; **c)** $5,30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; **d)** $8,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $A_g = 0,42 \text{ cm}^2$.

Um aspecto importante a ser observado a partir do estudo da variação da velocidade de varredura para $C_{\text{Hg(l)}}$ constante é a discriminação dos picos. Para baixos valores de $C_{\text{Hg(l)}}$, o pico **H** prepondera sobre os demais, porém, para valores intermediários isto somente ocorre para velocidades de varredura, $v \geq 0,050 \text{ V s}^{-1}$, sugerindo que o tempo de contato é um fator importante para a formação dos intermetálicos PtHg_2 , RhHg_2 e PtHg_4 . Em concordância com tais observações, o pico **J** se faz presente, para baixas e altas concentrações, porém, para valores de $v \leq 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

O pico **G**, como citado anteriormente, foi correlacionado à oxidação do pico **A** (**Figura 5a**) que é referente à deposição de Hg volumétrico sob a condição de subpotencial. A desconvolução dos picos **A** e **B** presentes no ramo catódico, e dos picos **G** e **H**, presentes no ramo anódico, posterior à subtração do branco, permitiu a determinação razão entre as cargas dos picos **G** e **A**. A razão entre as cargas apresentou um valor $Q_A / Q_G \approx 1$, o que sugere que o pico **G** está relacionado, ao menos para baixos valores de $C_{\text{Hg(l)}}$, à remoção do Hg depositado na condição de UPD.

Considerando o comportamento IxE do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m) e comparando-o, para iguais valores de $C_{\text{Hg(l)}}$, com os voltamogramas cíclicos obtidos para os sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)–Hg [16], Pt-Rh 85:15% (m/m)–Hg [48] e Pt-Rh 70:30% (m/m)–Hg [34], pode-se observar que o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m) apresenta uma reatividade, frente ao Hg, semelhante à observada para o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)–Hg. Ao apresentar tal comportamento, o sistema afasta-se do perfil IxE observado para o sistema Pt_{puro} -Hg [16], passando a revelar um comportamento eletroquímico tendendo ao do sistema Rh_{puro} -Hg [25,48].

Comportamento desta natureza vem sugerir que, com o aumento da concentração de Rh na matriz da Pt, o sistema apresenta uma menor reatividade frente ao mercúrio, assumindo as características do elemento modificador da matriz.

5.1.2. Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presentes na região anódica dos voltamogramas cíclicos

A **Figura 6 a-c** apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo laminar de Pt-Rh 80:20% (m/m), em solução aquosa de Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 0,92 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, **Figura 6 a e b**, e $C_{\text{Hg(I)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, **Figura 6c**), $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$, para o processo de deposição e redissolução do Hg de acordo com a **Metodologia 2**.

O programa de perturbação de potenciais aplicado permitiu a interrupção da varredura catódica para diferentes valores de potencial de inversão ($E_{\text{inv.1}}$), avançando sobre a região dos picos **A**, **B**, **C** e **D**, permitindo observar a resposta eletroquímica dos picos presentes no ramo anódico (picos **E**, **F**, **G**, **H**, **I** e **J**).

Na **Figura 6a** estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos no intervalo de potenciais ($0,28 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55$) V, avançando sobre a região dos picos **A** e **B**. A partir da figura é possível observar que, com o avanço do $E_{\text{inv.1}}$ sobre o pico **A**, ocorre o aparecimento, inicialmente, do pico **G** e sua intensificação com o avanço do potencial até 0,36 V. A partir deste potencial o pico **H** aparece, tendo seu sinal intensificado com o avanço do potencial de inversão ($E_{\text{inv.1}}$) para valores mais negativos.

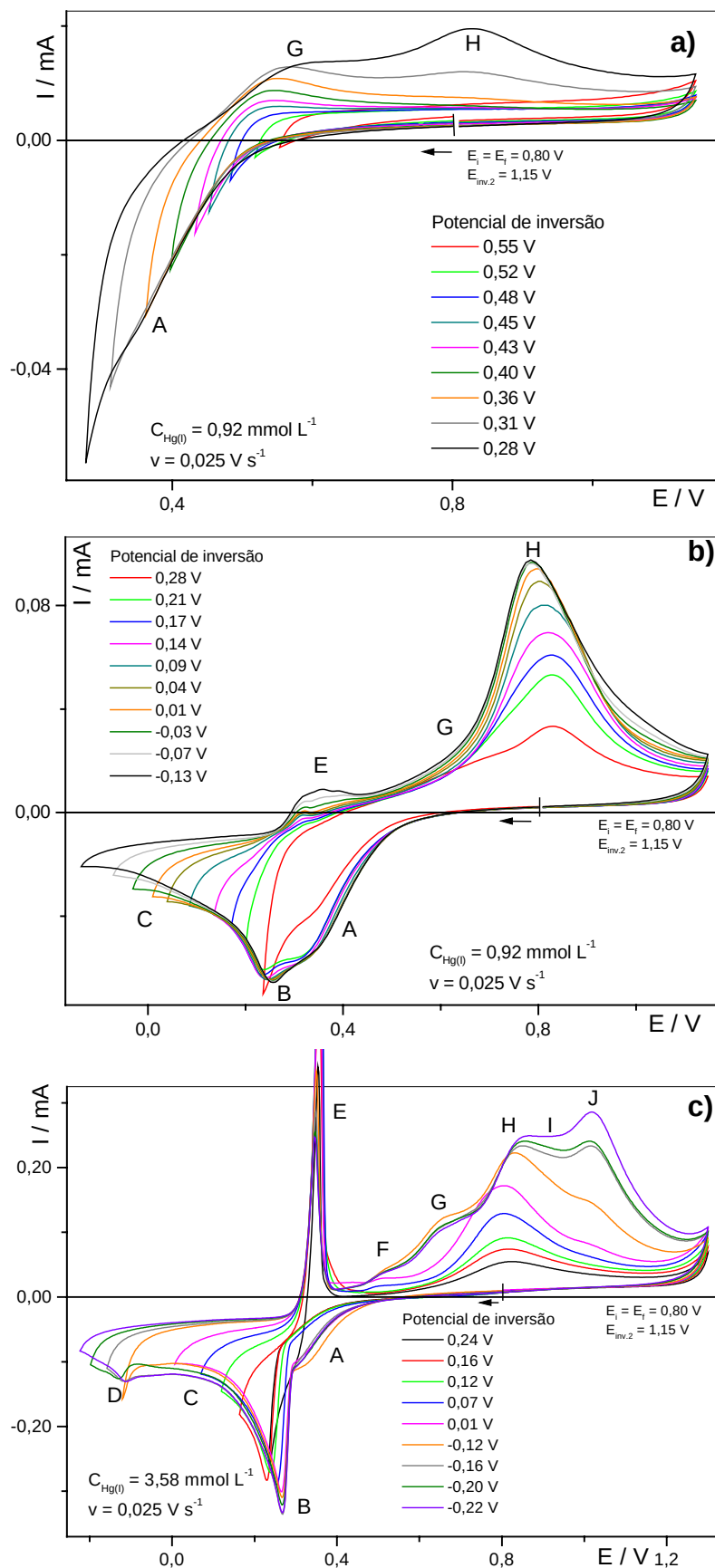


Figura 6: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: ($-0,22 \leq E_{inv,1} \leq 0,55$) V (valores de $E_{inv,1}$ inseridos nas figuras) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg para: **a-b)** $C_{Hg(l)} = 0,92 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e **c)** $C_{Hg(l)} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$; $A_g = 0,36 \text{ cm}^2$.

A **Figura 6b**, apresenta o conjunto de voltamogramas obtidos para $(-0,13 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,28)$ V. Esta figura revela que com o avanço do $E_{\text{inv.1}}$, sobre a região do pico **C**, mesmo para baixas concentrações de Hg(I), causa: **1-** a intensificação do pico **H**; **2-** a superposição do pico **H** sobre o pico **G**; **3-** o aparecimento do pico **E**; **4-** o surgimento de um novo sinal na região de 1,00 V, evidenciando a formação inicial do pico **J**, sendo este fato confirmado na **Figura 6b**, para maiores concentrações de Hg(I).

A **Figura 6c**, por sua vez, apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $(-0,22 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,24)$ V, avançando sobre região dos picos **C** e **D**. Esta figura revela, em conexão com as **Figuras 6 a e b**: **1-** o aparecimento do pico **J** e sua intensificação com o avanço sobre o pico **D**; **2-** o concomitante deslocamento e intensificação do pico **H** para potenciais mais catódicos até $-0,10$ V; **3-** o deslocamento do pico **H**, porém, para potenciais mais positivos para $(-0,22 \leq E_{\text{inv.1}} \leq -0,12)$ V; **4-** a discriminação e intensificação do pico **J** para $E_{\text{inv.1}} \leq -0,12$ V; **5-** o aparecimento do pico **I** (0,95 V).

O avanço do potencial para valores $E_{\text{inv.1}} \leq -0,22$ V e o aumento da concentração de Hg(I) em solução, $C_{\text{Hg(I)}} > 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, leva a um considerável aumento da carga de Hg eletrodepositado e, como consequência, à sobreposição dos picos **G**, **H**, **I** e **J** que, associada ao aumento da carga do pico **E**, dificulta a interpretação dos voltamogramas.

Para facilitar a interpretação dos picos presentes no ramo anódico, dois procedimentos foram adotados:

1- foram obtidos voltamogramas cíclicos efetuando-se cortes de potencial (E_λ) no ramo anódico, avançando-se sobre a região dos picos **F**, **G**, **H** e **I**, no intuito de verificar se há interdependência entre os picos (**Figura 7**);

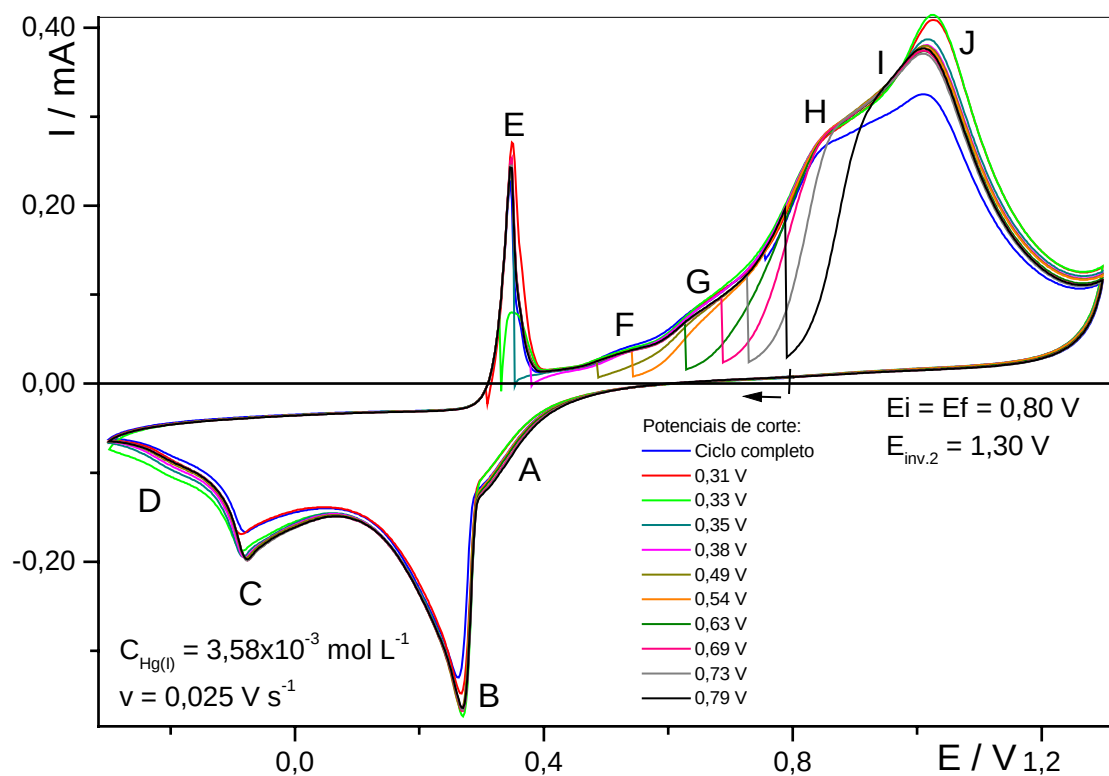


Figura 7: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: ($0,31 \leq E_\lambda \leq 0,79$) V (valores de E_λ inseridos nas figuras) sobre a região anódica para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg para a concentração de Hg(I) : $C_{\text{Hg(I)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$; $A_g = 0,36 \text{ cm}^2$.

2- foram desconvoluídos (item 5.4.) os voltamogramas cíclicos da **Figura 8a**, para $C_{\text{Hg(l)}} = 7,51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, apenas para a região dos picos anódicos **F, G, H e I**, **Figura 8 b-d**, considerando os valores de potencial de inversão catódico no intervalo $(-0,40 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,12) \text{ V}$. A **Figura 8 b-d** apresenta o resultado da desconvolução obtido para $E_{\text{inv.1}} = 0,13 \text{ V (b)}$; $-0,04 \text{ V (c)}$ e $-0,19 \text{ V (d)}$.

Os cortes de potenciais aplicados sobre o ramo anódico dos voltamogramas, apresentados na **Figura 7**, revelam que a eliminação de um pico não afeta a existência dos demais e, portanto, em conjunto com as desconvoluções da mesma região de potenciais, apresentadas na **Figura 8**, confirmam a existência dos picos **F, G, H, I e J**.

A partir dos resultados da desconvolução, efetuada para o intervalo de $(-0,40 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,14) \text{ V}$, foram calculados os valores de carga ($Q / \mu\text{C cm}^{-2}$), para todos os picos observados. Na **Figura 9** estão representados graficamente os valores de Q como função dos respectivos valores de $E_{\text{inv.1}}$.

Pode-se observar a partir da **Figura 9**:

1- o aumento na carga do pico **H**, com o avanço do potencial para valores de $E_{\text{inv.1}} < -0,050 \text{ V}$, atingindo um valor máximo de carga, $Q = 2,76 \text{ mC cm}^{-2}$ definindo um patamar para $E_{\text{inv.1}} \approx -0,25 \text{ V}$;

2- o aumento da carga do pico **G** a partir de $E_{\text{inv.1}} \approx 0,050 \text{ V}$ passando por um valor máximo de carga ($Q = 5,48 \text{ mC cm}^{-2}$) em $E_{\text{inv.1}} \approx -0,050 \text{ V}$, seguido da diminuição de Q gerando um patamar para valores de $E_{\text{inv.1}} < -0,20 \text{ V}$;

3- o aumento crescente da carga do pico **J** a partir de $E_{\text{inv.1}} \approx -0,050 \text{ V}$, tendendo a um valor estável de carga ($Q = 9,70 \text{ mC cm}^{-2}$) para $E_{\text{inv.1}} < -0,25 \text{ V}$;

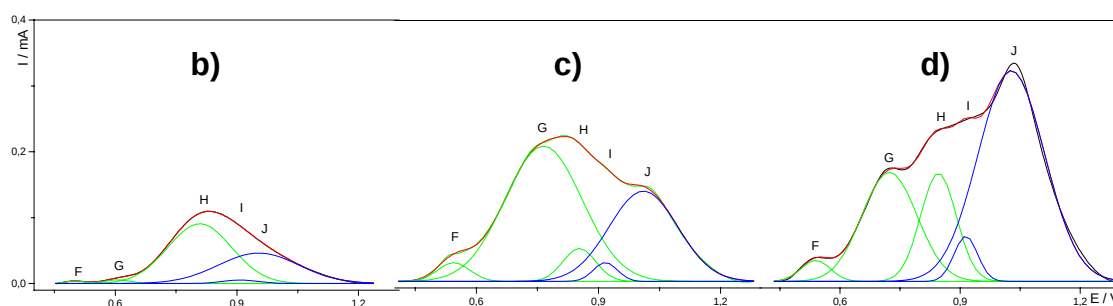
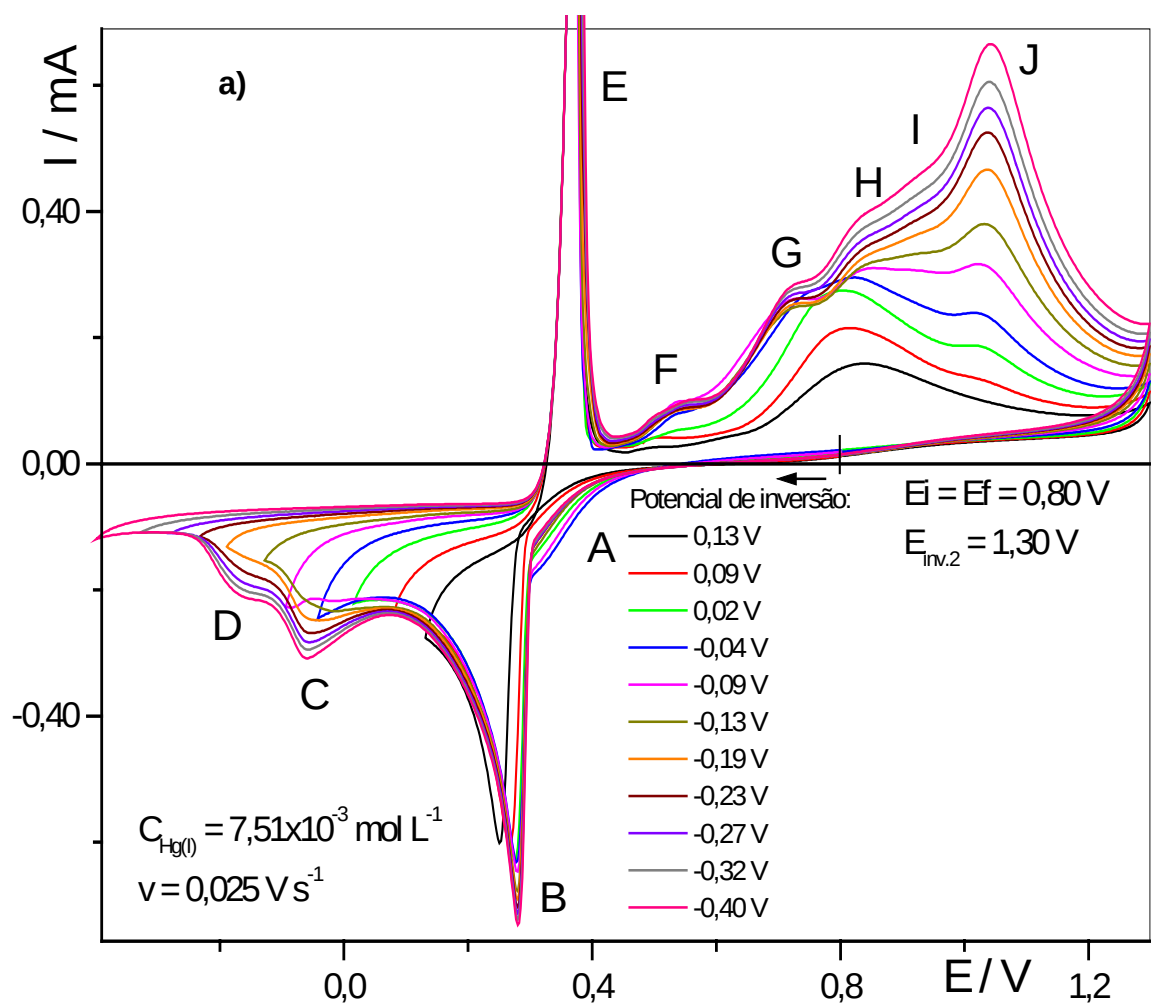


Figura 8: **a)** Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,40 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,13) \text{ V}$ (valores de $E_{\text{inv.1}}$ inserido na figura) sobre a região catódica para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg para as concentração de Hg(I) : $C_{\text{Hg(I)}} = 7,51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$; área geométrica do eletrodo de trabalho: $A_g = 0,36 \text{ cm}^2$; **b-d)** Desconvoluções dos picos F, G, H, I e J, para o ramo anódico do voltamograma apresentado em (a) para: $E_{\text{inv.1}} = 0,13 \text{ V}$ (b); $E_{\text{inv.1}} = -0,04 \text{ V}$ (c); $E_{\text{inv.1}} = -0,19 \text{ V}$ (d).

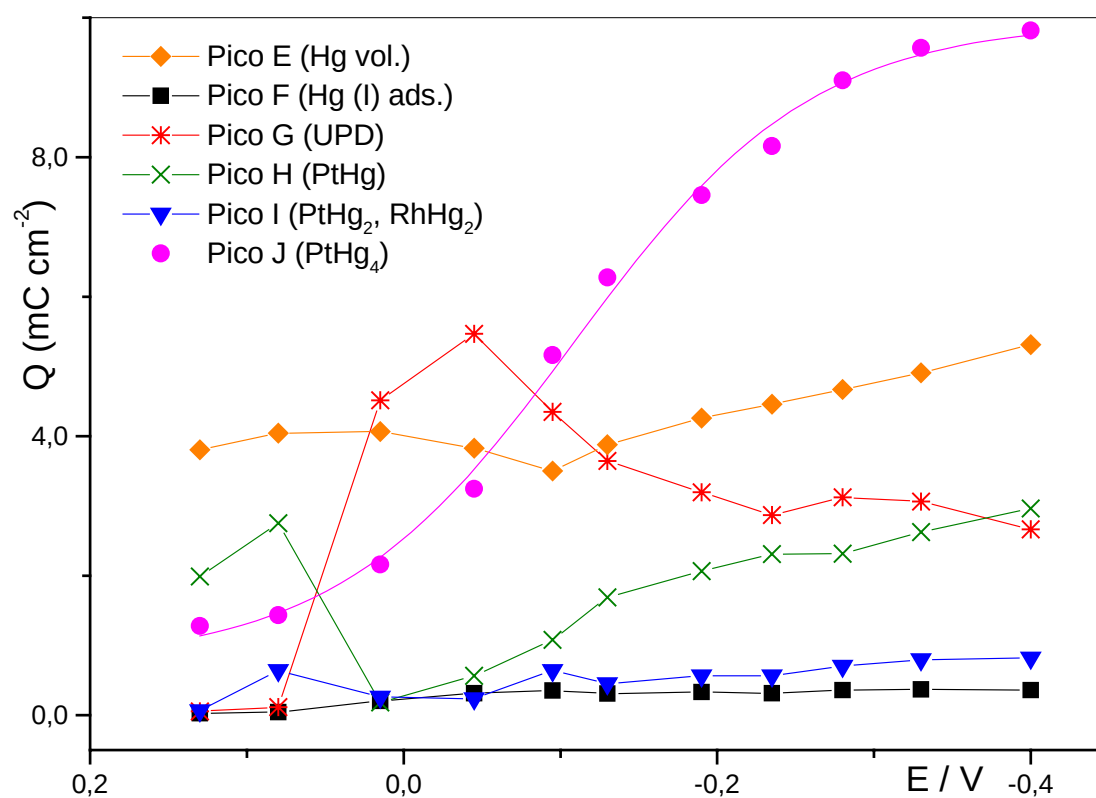


Figura 9: Valores calculados de carga normalizados pela área do eletrodo ($Q / \mu\text{C cm}^{-2}$) como função do $E_{\text{inv.1}}$ para os picos **E**, **F**, **G**, **H**, **I** e **J**. Desconvolução do ramo anódico dos voltamogramas apresentados na **Figura 6c**.

4- uma diminuição no valor de Q do pico **E** com o avanço do $E_{inv.1}$, apresentando um valor de mínimo de Q para $E_{inv.1} = -0,10$ V, voltando a aumentar lentamente sua carga; 5- o pico **I** apresenta um aumento de Q com o potencial para $E_{inv.1} < -0,10$ V mantendo-se aproximadamente constante ($Q = 0,78 \text{ mC cm}^{-2}$); 6- o pico **F** apresenta um valor de carga aproximadamente constante ($Q = 0,37 \text{ mC cm}^{-2}$), conforme o esperado para um processo de adsorção.

Uma análise geral das **Figuras 5 a 9** revela que a formação dos picos **G**, **H**, **I** e **J** trata-se de um processo espontâneo, ocorrendo mesmo na ausência de potencial aplicado, dependendo apenas da quantidade de Hg presente sobre o sistema, porém, quando se estuda o sistema empregando a técnica de voltametria cíclica, a região de potenciais catódicos que envolve os picos **C** e **D** favorece a formação das espécies associadas aos picos **H**, **I** e **J**.

5.1.3. Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m) preparados por via Eletroquímica.

As **Figuras 10 a** e **b** apresentam o voltamograma linear obtido para a remoção do Hg volumétrico (**Figura 10a**) e os voltamogramas cíclicos sucessivos (**Figura 10b**) obtidos para a oxidação do filme de intermetálicos presente sobre o substrato de Pt-Rh. Os voltamogramas de varredura linear e cíclico foram obtidos empregando a metodologia 4.

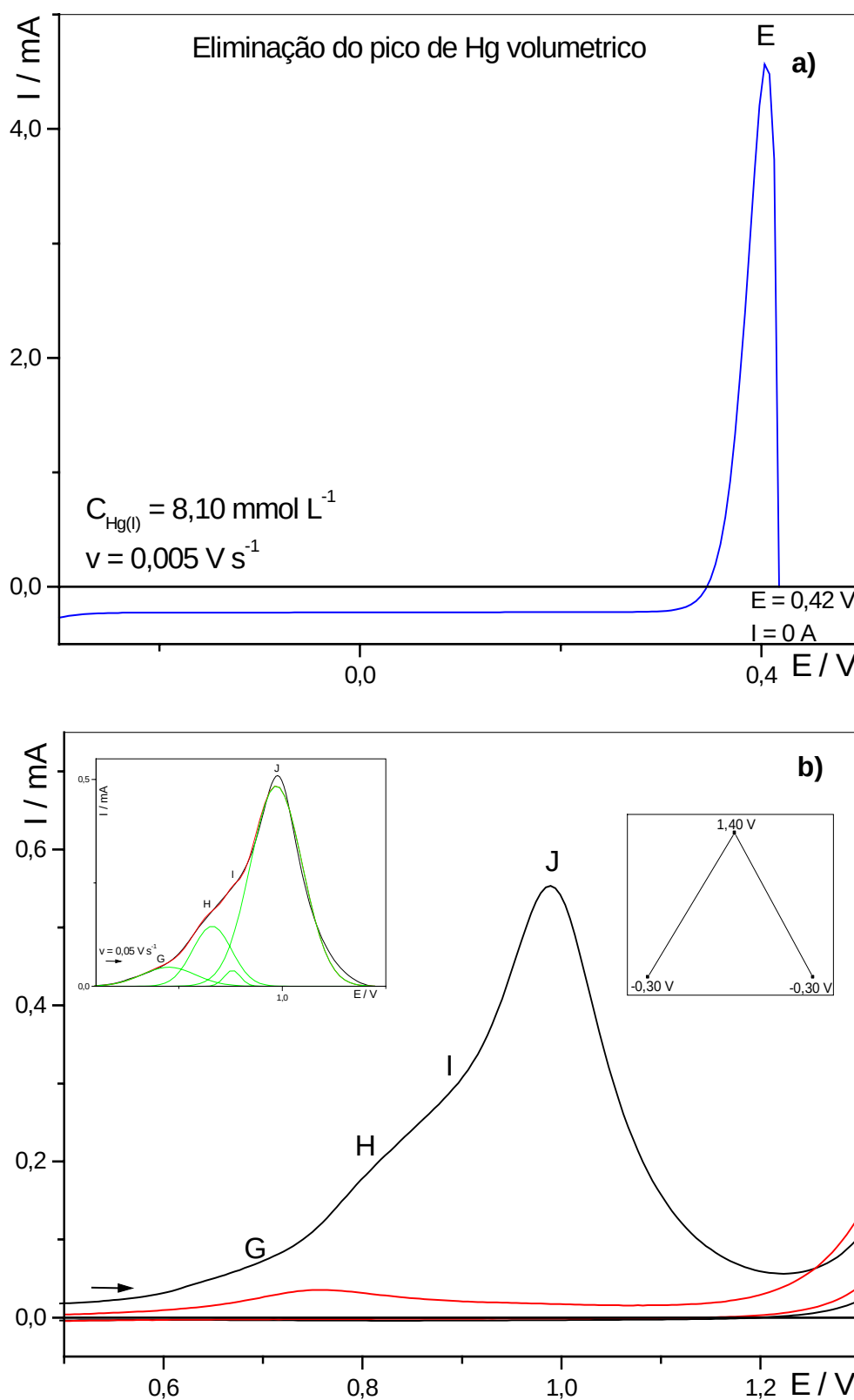


Figura 10: a) Varredura para eliminação do Hg volumétrico (pico **E**) para concentração de Hg(I): $C_{\text{Hg(I)}} = 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; velocidade de varredura: $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$; $A_g = 0,52 \text{ cm}^2$; **b)** Voltametria cíclica após a remoção do Hg volumétrico para velocidade de varredura: $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; $A_g = 0,52 \text{ cm}^2$.

Após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico (**Figura 10a**) e efetuada a troca de solução matriz, foram obtidos os voltamogramas cíclicos sucessivos no eletrólito de suporte. A **Figura 10b**, obtida nesta condição revela: **1-** a ausência do pico **F**, anteriormente atribuído à presença da espécie Hg(I), gerada em **E**, e adsorvida sobre o novo substrato; **2-** a ausência da influência de sinais provenientes do Hg(I) em solução, ficando claro que os picos nesta região não são devidos a processos em solução, mas ao processo de oxidação das espécies de intermetálicos presentes na superfície do eletrodo; **3-** após a desconvolução, a presença de um conjunto de quatro picos (**G**, **H**, **I** e **J**) em 0,73V, 0,83V, 0,89V e 0,99 V, respectivamente; **4-** com o aumento do número de ciclos (segundo ciclo, **Figura 10b**) o aparecimento de um pico de pequena intensidade em 0,75 V (Pico **G**), não sendo observados os demais picos, de **H** a **J**.

Também é importante observar que os voltamogramas apresentados anteriormente apresentam perfis IxE muito semelhantes, quando comparados aos obtidos para o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [48], situação para a qual foram observadas pelo menos quatro fases distintas sobre o sistema (PtHg, PtHg₂, RhHg₂ e PtHg₄ - evidenciadas a partir dos difratogramas de raios X).

5.2. Estudo Termogravimétrico (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg

A **Figura 11** apresenta a curva termogravimétrica e termogravimétrica derivada (TG/DTG) obtida para o processo de remoção térmica do Hg eletrodepositado e da decomposição dos intermetálicos formados sobre o substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m). A curva TG revela, ainda, que a perda de massa para o sistema Pt-Rh

80:20% (m/m)-Hg, ocorre em 3 etapas distintas bem definidas, o que é corroborado pela curva DTG (**Figura 11**). Porém, observando-se a última etapa da curva, região de temperaturas compreendida entre 305 e 600 °C, verifica-se uma perda de massa de cinética lenta, correspondendo a quarta e última etapa da curva TG.

A primeira perda de massa ocorre entre 55 °C e 175 °C e corresponde a um Δm de 2,57% da massa inicial da amostra tendo sido atribuída à remoção térmica de todo o mercúrio eletrodepositado presente, na forma de Hg metálico, sobre a superfície do substrato.

A partir da curva TG é possível verificar, para o final da primeira etapa, em concordância com a curva DTG, uma mudança de cinética do processo de evaporação do Hg, para a o intervalo de temperatura de 150 - 175 °C. A curva DTG, para a mesma região de temperaturas, revela a ausência de simetria para o pico, apresentando um ombro nesta região de temperaturas (vide detalhe na **Figura 11**).

Assim, a mudança de cinética na curva TG, corroborada pela curva DTG, e em concordância com a presença do pico **G** nos voltamogramas cíclicos (**Figuras 5 a 8**), permite sugerir que a mudança de cinética, no processo de evaporação do Hg, está relacionada à remoção de um filme de Hg (depositado na condição de UPD) mantido sobre a superfície do substrato por interações de curta distância.

Comportamento desta natureza foi anteriormente observado para os sistemas, Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [36,37,48], Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg [32,34] e Rh_{puro}-Hg [24,25].

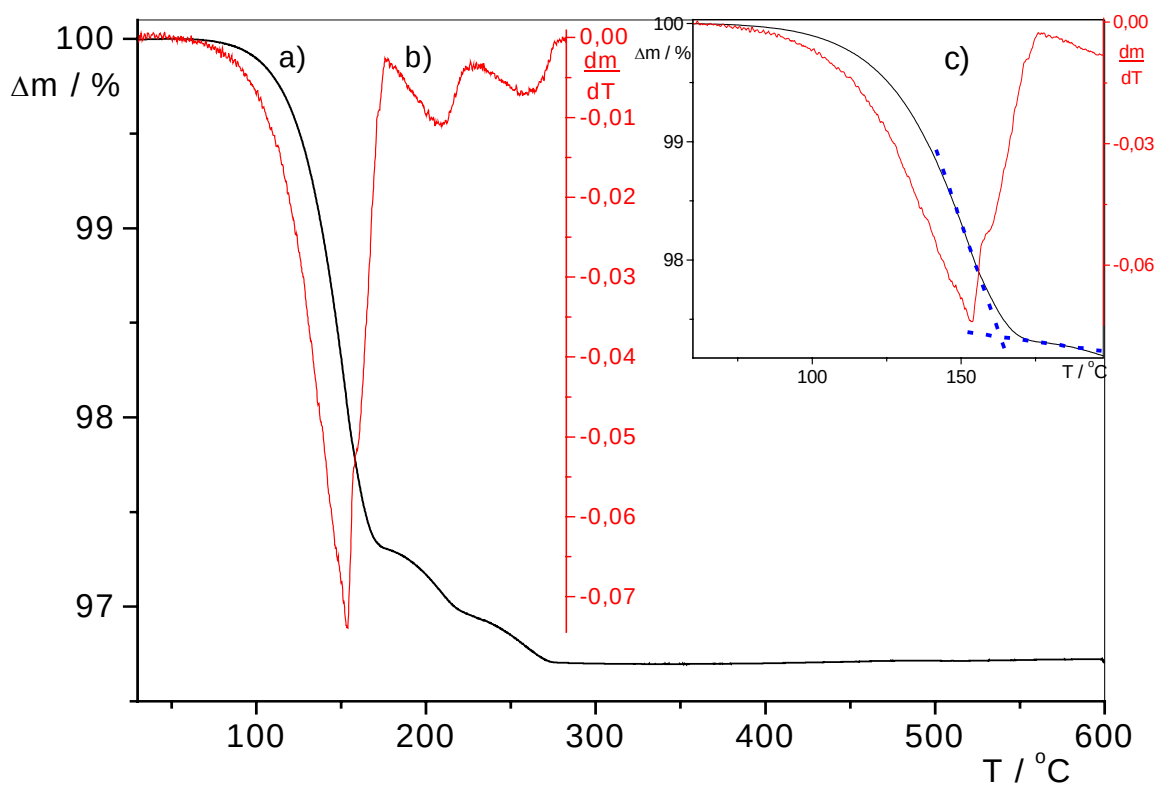


Figura 11: **a)** Curva TG obtida para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg: ($30 \leq T \leq 600$) $^\circ\text{C}$, $\beta = 5$ $^\circ\text{C min}^{-1}$, vazão de $\text{N}_2 = 150$ mL min^{-1} , cadinho de α -alumina; **b)** Curva derivada (DTG) da curva TG; **c)** Detalhe evidenciando a região de remoção do Hg(0) que está presente sobre a nova superfície (Hg atividade).

A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 175 °C e 224 °C, correspondendo a um Δm de 0,35 % e está relacionada ao segundo pico da DTG, com máximo em 209 °C, tendo sido atribuída à decomposição do intermetálico PtHg_4 , 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 224 °C a 305 °C e corresponde a um Δm de 0,26 %, estando relacionada ao segundo pico da DTG, com máximo em 209 °C, e atribuída à decomposição térmica da solução sólida composta das espécies intermetálicas RhHg_2 e PtHg_2 . A presença destes intermetálicos foi confirmada pela difratometria de raios X (**item 6.3.3.3.**), para o sistema em estudo e está em concordância com os sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [16,19-21,33], Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [36,37,48], de acordo com a reação:



Para temperaturas superiores a 305 °C, não se verifica a presença de uma rampa contínua de perda de massa, tão acentuada como observado anteriormente, para os sistemas Pt_{pura} -Hg [16-22], Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [16,19-21,33], Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [36,37,48] e Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [25,30,31]. No entanto, amostras do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, aquecidas para a temperatura de 600 °C apresentam Hg no substrato, como revelado a partir dos resultados obtidos pelas técnicas de microanálise por EDX (**Figura 14, item 6.3.3.1.3.**) e de mapeamento de elementos químicos (**Figuras 20, item 6.3.2.3.**). A presença de Hg difundido para as subcamadas do substrato foi determinada para os sistemas descritos no parágrafo anterior, empregando amostras submetidas ao aquecimento para temperaturas

intermediárias entre o final da terceira etapa e a temperatura final da rampa, confirmando a presença do Hg difundido para as subcamadas do substrato e a sua remoção lenta do mesmo.

Em conexão com os resultados de voltametria cíclica, a primeira etapa de perda de massa (evaporação do Hg líquido) pode ser relacionada aos picos de oxidação **E** e **G** (remoção do Hg volumétrico e do filme de Hg) e a segunda e terceira etapas (decomposição térmica dos intermetálicos) aos picos **H**, **I** e **J** (oxidação das espécies intermetálicas) dos voltamogramas cíclicos apresentados nas **Figuras 5 a 8**.

A atribuição e associação entre as etapas de perda de massa (TG) e dos picos (DTG) e da voltametria cíclica para o sistema investigado foi feita considerando-se os resultados de 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**), obtidos para o sistema investigado e a partir do conhecimento prévio dos sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [**16,19-21,33**], Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [**36,37,48**], Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg [**16,19-21,33,34,36,37,48**], Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg, Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg [**16,17,38,39**], anteriormente estudados.

Uma comparação dos sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg, Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg e Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, previamente estudados, com o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg revela um comportamento dentro do esperado para o sistema em questão, a considerar o aumento de 5% no teor do modificador para esta liga. O sistema Pt-Hg [**16,22**] 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 90:10% (m/m)-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:



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:



Para os sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg **[16,19-21,33]** e Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg **[36,37,48]** 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 **[16,33]**. Já, para o sistema Pt_{pura}-Hg **[16,22]**, não foi encontrada a espécie PtHg₂.

Por outro lado, para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg **[32,34]**, verifica-se a presença, preferencial, dos intermetálicos PtHg e PtHg₂, e a decomposição dos compostos em uma única etapa, fato observado apenas para este sistema, visto que não foi detectada a presença do intermetálico PtHg₄; este poderia estar presente, porém abaixo do limite de detecção do instrumento de medida utilizado.

Para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg a análise por difratometria de raios X, para o final da primeira etapa da curva TG (T_f = 184 °C), revelou a presença de PtHg₂, fato não observado para o sistema Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg, e Pt_{pura}-Hg, 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 do intermetálico PtHg_4 , comportando-se este sistema de modo semelhante ao observado para o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [48].

A **Figura 12 a-c** apresenta uma comparação entre as curvas TG obtidas para os sistemas Pt-Rh 70:30% (m/m) [32,34], Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg e Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [48], normalizadas. A **Figura 12a e b** revela, considerando áreas dos eletrodos e carga de Hg (eletrodepositado) aproximadamente iguais:

1- o deslocamento da temperatura final (T_f) da primeira etapa da curva TG e das temperaturas iniciais e finais das etapas de decomposição dos intermetálicos para temperaturas inferiores;

2- a diminuição da massa dos intermetálicos formados, porém, mantendo o mesmo número de etapas e o perfil de decomposição para os sistemas Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg e Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg;

3- uma menor reatividade por parte da liga Pt-Rh 80:20% (m/m) frente à liga Pt-Rh 85:15% (m/m), ao comparar as percentagens de perda de massa ($\Delta_{m1(85:15/80:20)}: 1,86 / 2,70 = 0,69$; $\Delta_{m2(85:15/80:20)}: 1,58 / 0,34 = 4,64$; $\Delta_{m3(85:15/80:20)}: 1,69 / 0,27 = 6,26$).

A **curva c** (sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) [32,34]) da **Figura 12** evidencia o fato de que o aumento do teor do modificador Rh, na matriz de Pt, realmente dificulta a formação de PtHg_4 . Tal fato fica evidente pela presença de três etapas de perda de massa na curva TG, sendo que a segunda etapa é coincidente com a terceira etapa das curvas TG obtidas para os sistemas Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg, curva **a** [48] e Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, curva **b**. O ganho de massa apresentado na curva **c**, para valores de temperatura acima de 300 °C, e ausente nas demais curvas, foi atribuído pelos autores [34], à presença de O_2 do ar no sistema, ocorrido por contra-fluxo.

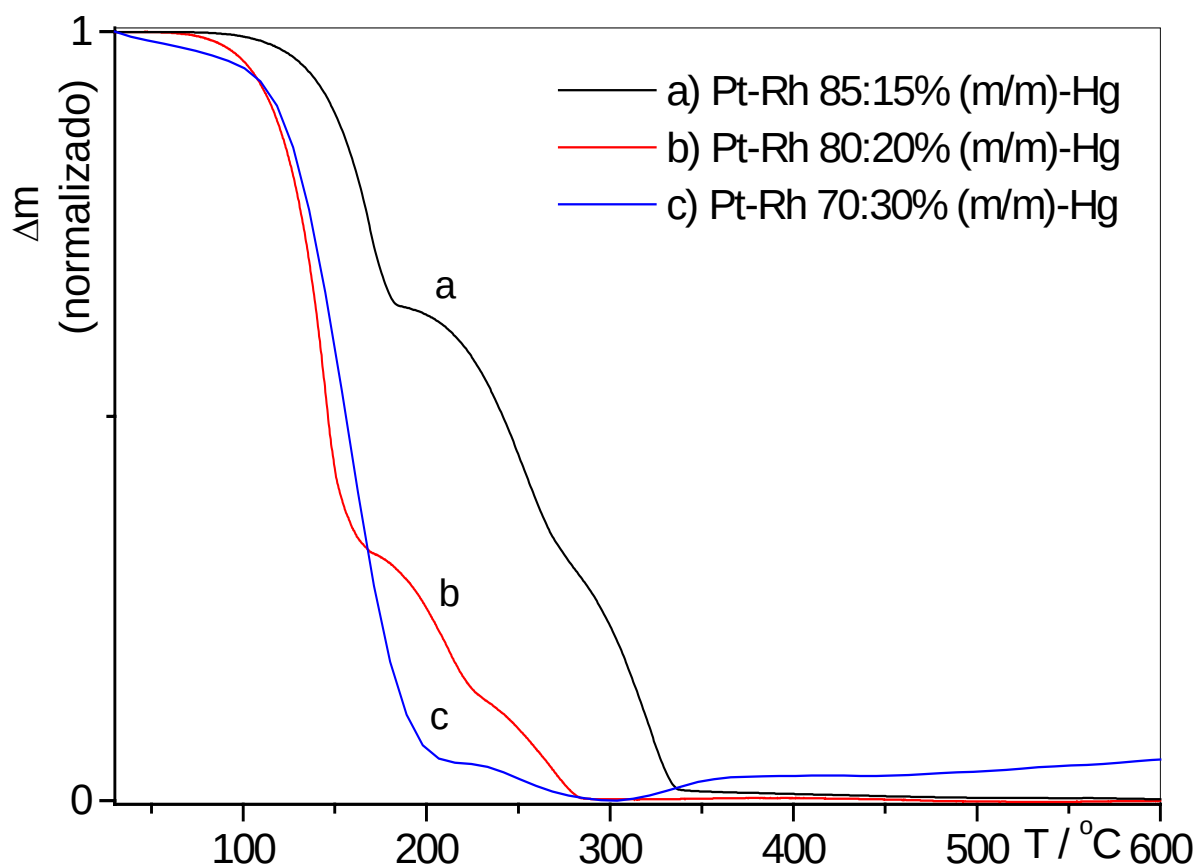


Figura 12: Curvas TG normalizadas obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre os sistemas **a)** Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg, **b)** Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg e **c)** Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg. $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão de $\text{N}_2 = 150\text{ mL min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.

Desta forma, o aumento do teor do modificador (Rh) na matriz de Pt causa uma diminuição da reatividade da liga frente ao Hg, imprimindo à mesma um comportamento térmico tendendo ao do sistema Rh-Hg [23-26], portanto, causando alterações significativas na quantidade em massa e nas espécies intermetálicas presentes sobre o substrato.

5.3. Análise de Superfície

5.3.1. Microanálise por EDX

5.3.1.1. Microanálise por EDX da superfície do substrato não submetida ao ataque por Hg

A **Figura 13a** mostra o resultado da microanálise por EDX obtido para o substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m) empregado como branco. Uma análise da figura permite observar as raias características dos metais que compõem a liga.

5.3.1.2. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m) 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.

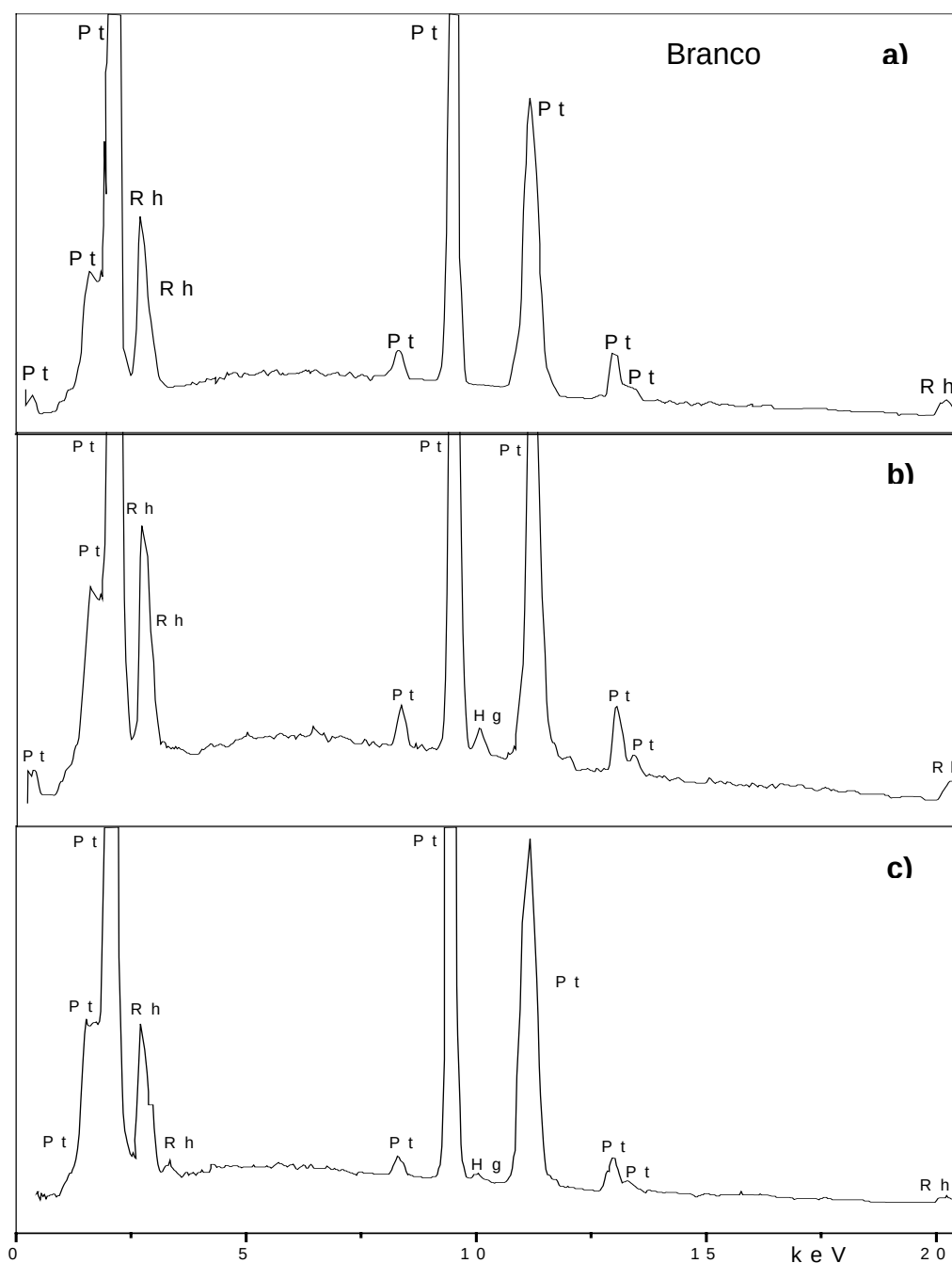


Figura 13: Espectro de EDX obtidos para: **a)** Branco; **b)** Superfície do grão da amostra submetida à voltametria cíclica para a remoção do Hg(0) em 0,46 V para a condição de $I = 0$ A; **c)** Superfície do grão da amostra submetida à voltametria cíclica para a remoção total do Hg(0): $E_f = 1,35$ V, $I = 0$ A; $E_{\text{feixe}} = 30$ keV; $t_{\text{aquisição}} = 300$ s; VFS: 4096.

A **Figura 13b** apresenta o resultado da microanálise obtida para uma amostra submetida ao processo de deposição e remoção eletroquímica do mercúrio, para a condição de remoção parcial do mercúrio ($E_{\lambda} = 0,45$ V e $I = 0$ A). Uma avaliação da figura revela a presença de Hg sobre a superfície. A presença deste Hg está em acordo com os resultados de XRD (**item 6.3.3.2.**) e com os resultados de mapeamento do elemento mercúrio (**item 6.3.2.2.**).

A **Figura 13c** apresenta o resultado da microanálise obtida para uma amostra submetida ao processo de remoção eletroquímica do mercúrio para a condição de remoção “total” do mercúrio ($E_{\lambda} = 1,35$ V, $I = 0$ A). Uma análise do resultado indica a presença de Hg na superfície do eletrodo e, portanto, não há remoção total deste mercúrio, como seria esperado a partir da voltametria cíclica para a condição de $E_{\lambda} = 1,35$ V e $I = 0$ A.

Resultados da análise feita na região de contorno de grão para $E_{\lambda} = 0,45$ e $1,35$ V, revelaram a presença do Hg, porém, não em maior quantidade em comparação à superfície do grão. Estes resultados permitem sugerir um ataque homogêneo à superfície do substrato para a liga de Pt-Rh 80:20% (m/m) e está em concordância com o resultado de microanálise por EDX, obtido para a amostra preparada por via térmica para a temperatura de 600°C .

Comportamento dessa natureza se aproxima do observado para o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg para o qual ocorre, da mesma forma, um ataque homogêneo sobre a superfície. Por outro lado, se distancia do observado para os sistemas da Pt_{puro} -Hg [16-22] e Pt-Rh 90:10% (m/m) [16,19-21,33], para os quais o Hg promove um ataque significativo ao contorno de grão e à superfície deste.

Para o sistema Rh_{puro} -Hg [23-25], no entanto, verifica-se um ataque preferencial à superfície do grão em detrimento à região de contorno do grão. Tal

fato está relacionado à diminuição do ângulo de contato do Hg líquido com a superfície do Rh.

Para a amostra submetida à remoção parcial do Hg (**Figura 10a**) os resultados indicam raias intensas de Hg o que sugere a presença de grande quantidade de Hg sobre o substrato. Este mercúrio 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.**)

A **Figura 13 a e b** permitiu observar um aumento 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 90:10% (m/m)-Hg [16,33], Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [36,37,48], Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg [32,34], Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [19-21].

5.3.1.3. Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh 80:20% (m/m) preparado por via térmica

As amostras preparadas a partir da remoção térmica do Hg foram sistematicamente submetidas a microanálise por EDX e estão representadas nas **Figuras 14 a-d.**

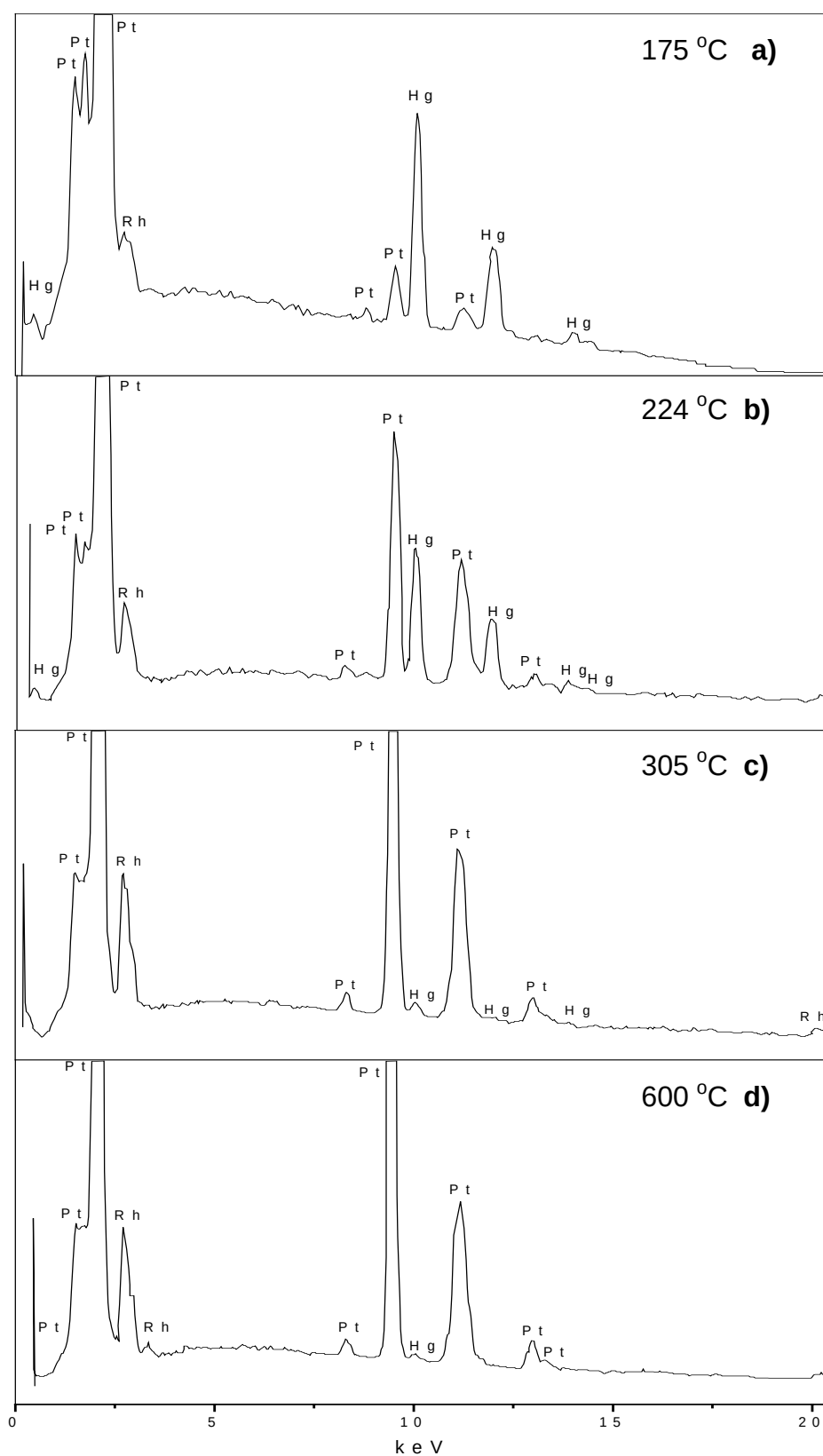


Figura 14: Espectros de EDX obtidos para as amostras submetidas à análise térmica. Temperatura final de cada etapa da curva TG: **a)** 175 °C; **b)** 224 °C; **c)** 305 °C; **d)** 600 °C. $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$; $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$; VFS: 4096.

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 (175 °C) (**Figura 14a**), devido à presença de um filme de intermetálicos presentes sobre o substrato conforme caracterizado por XRD (**item 6.3.3.3**), e em concordância com os resultados de Imagens SEM (**item 6.3.2.3**).

A figura permite observar a diminuição do pico de Rh, com referência ao branco (**Figura 13a**). Esta diminuição de intensidade de sinal deve estar relacionada à menor reatividade do Rh frente ao Hg quando comparado com a Pt_{pura}. Desta forma seria possível sugerir, com bases nos resultados anteriormente obtidos para os sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [**16-33**], Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [**36,37,48**], Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg [**32,34**], a presença do Rh segregado sob o filme de intermetálicos, semelhante ao proposto para o sistema Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [**39**] a considerar o fato de que o Ir não forma compostos intermetálicos com o Hg.

As **Figuras 14 b e c** apresentam o resultado da microanálise por EDX obtida para o final da segunda (224 °C) e terceira etapas da curva TG (305 °C). As figuras revelam um enriquecimento em Pt e sugerem um enriquecimento em Rh, quando comparado ao branco. O enriquecimento está relacionado ao fato de parte dos metais Pt e Rh, pertencentes às primeiras camadas do substrato, estarem presentes na fase volume do Hg, de modo que a evaporação do Hg e a decomposição térmica dos intermetálicos resultam na redeposição dos metais (Pt e Rh) sobre o substrato. Assim, se levarmos em consideração suas diferenças de solubilidade no Hg, podemos sugerir que ocorre um processo de segregação do Rh devido à sua menor solubilidade no mercúrio, alterando, portanto, a superfície original do substrato.

A **Figura 14d** apresenta os resultados de microanálise por EDX para a amostra submetida à aquecimento a 600 °C. A figura permite confirmar o

enriquecimento da superfície em Pt e Rh, e ao mesmo tempo a diminuição contínua da intensidade do pico referente ao Hg. A presença do sinal de Hg, nesta região de temperaturas, é devido ao Hg difundido para as subcamadas do substrato que está sendo progressivamente removido do substrato.

Uma comparação dos resultados de microanálise por EDX para os sistemas preparados por voltametria cíclica e por via térmica permite verificar:

- 1- para a amostra aquecida até o final da primeira etapa de perda de massa da curva TG (184°C), há uma maior quantidade de Hg presente sobre a superfície do substrato quando comparada à amostra obtida após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico ($E_{\lambda} = 0,45 \text{ V}$), devido à ação da temperatura, uma vez que com o aumento da temperatura a solubilidade da Pt no Hg aumenta;
- 2- para a temperatura de 600 °C os resultados são muito semelhantes àqueles obtidos por VC para a condição de $E_{\lambda} = 1,35 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$, situação para a qual, pela VC, esperar-se-ia a remoção total do Hg.

5.3.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg.

5.3.2.1. Amostra não submetida ao ataque por Hg

A **Figura 15** apresenta a imagem SEM e os mapeamentos de elementos realizados em uma amostra não submetida ao ataque pelo Hg (branco). A imagem SEM revela: **1)** contornos de grão não muito nítidos, porém, visíveis; **2)** a imagem não permite a perfeita visualização da presença de orientações cristalográficas. O

mapeamento dos elementos apresentados nas **Figura 15** permite sugerir a co-existência de domínios de Pt e de Rh, o que indica uma distribuição não homogênea por parte desses metais.

5.3.2.2. Amostras preparadas por voltametria cíclica:

A **Figura 16** apresenta a imagem SEM obtida para a amostra submetida à voltametria cíclica com interrupção da varredura em $E_{\lambda} = 0,45$ 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 revela: **1)** a presença de um filme de intermetálico, aumentando a rugosidade do substrato; **2)** para uma avaliação mais cuidadosa, podem ser vistos os contornos de grão, para regiões onde o ataque não foi tão intenso.

Estes resultados quando associados aos resultados de microanálise por EDX e o mapeamento de metais, revelam a presença de Hg, o que está em concordância com a presença de intermetálicos na superfície, como constatado por XRD (**item 6.3.3.2.**).

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, constatando, portanto, o ataque por parte do Hg sobre o grão e também à região de contorno de grão, porém, em menor intensidade do que o observado para os sistemas Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [36,37,48], Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [16,33], Pt_(pura)-Hg [16,22].

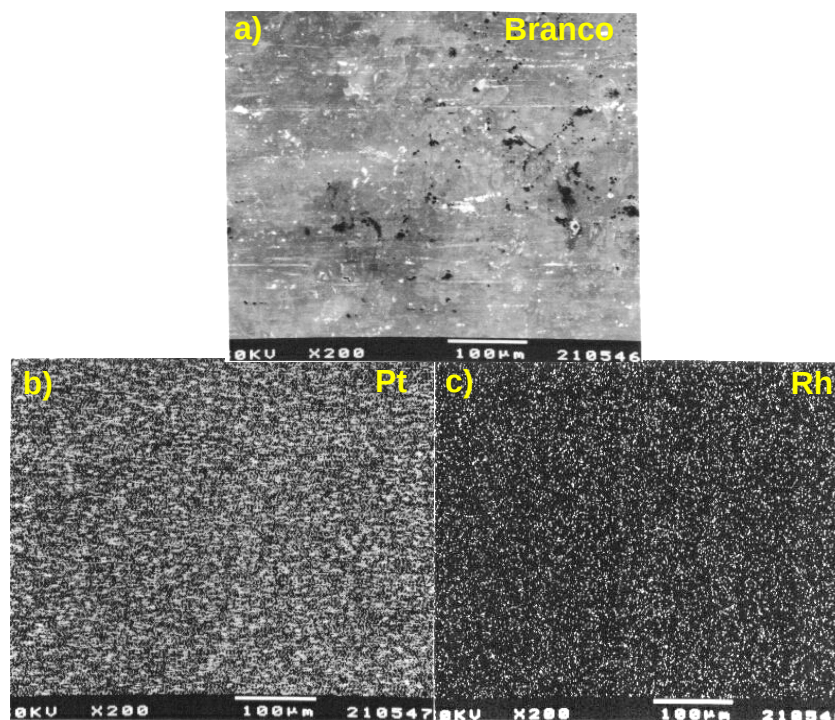


Figura 15: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para a amostra não submetida ao ataque por Hg (branco). b-c) Mapas (ampliação 200X): para Pt e Rh, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$.

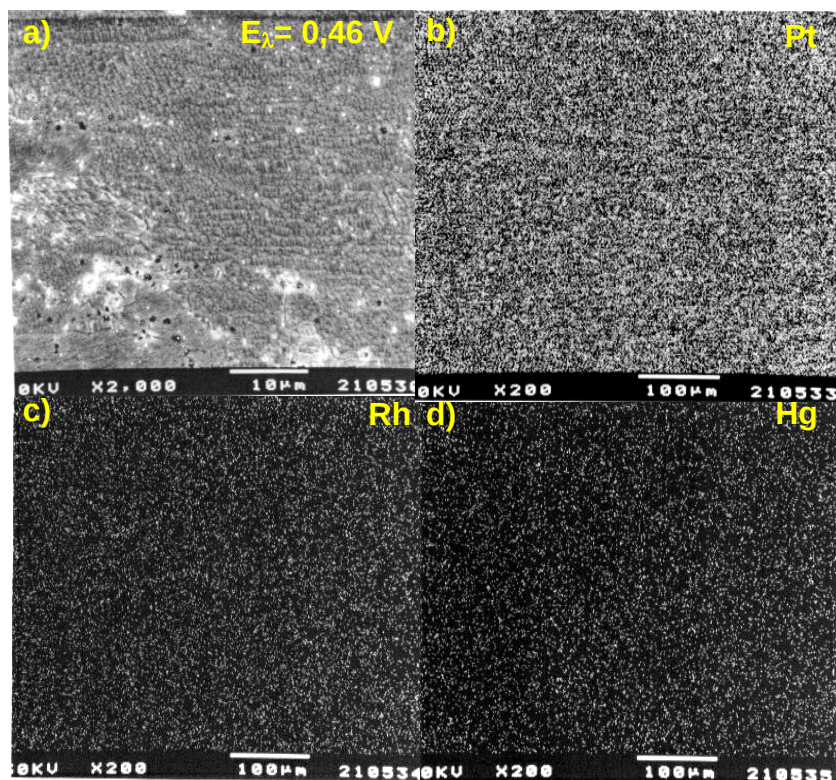


Figura 16: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_f = 0,45 \text{ V}$, para $I = 0 \text{ A}$. b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$.

A **Figura 17** apresenta as imagens SEM para as amostras preparadas pela remoção “total” do Hg ($E_{\lambda} = 1,35$ V, para $I = 0$ A), esta imagem revela uma superfície comprometida após o ataque por Hg, porém, revela melhor a região de contorno de grão, 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.

5.3.2.3. Amostras preparadas por termogravimetria:

A **Figura 18** apresenta a imagem SEM obtida para a lâmina aquecida até o final da primeira etapa da curva TG (175 °C). A figura revela a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície. O filme não se apresenta uniformemente distribuído pela superfície do substrato, expondo regiões do substrato, aparentemente não atacadas ou submetidas a uma ação menos agressiva por parte do Hg. Este fato está em concordância com os resultados observados para o mapeamento de elementos, realizado para o Rh e Pt, na amostra do branco (**Figura 15**), os quais sugerem uma certa heterogeneidade da superfície.

A presença de rachaduras no filme de intermetálicos aumenta a rugosidade do sistema, em comparação com a superfície do branco, e tem sido observada para os sistemas anteriormente estudados (Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg, Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg, Pt_(pura)-Hg). A **Figura 18** apresenta, também, os resultados do mapeamento dos elementos para Pt, Rh e Hg e revelam uma grande quantidade de Hg presente sobre o substrato e a distribuição homogênea do Hg sobre a superfície, cobrindo os grãos e a região de contorno do grão.

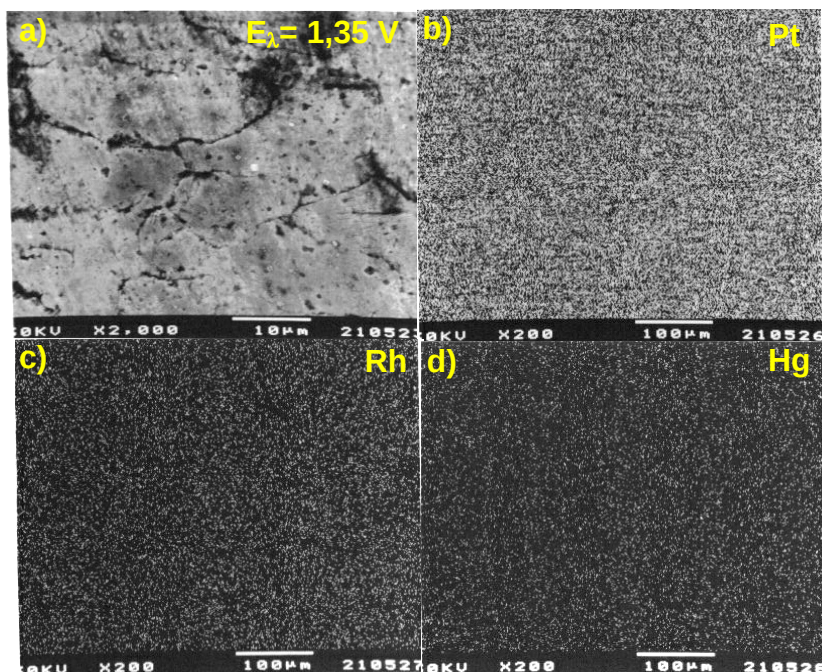


Figura 17: **a)** Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica das espécies Hg-substrato ($E_f = 1,35 \text{ V}$, para $I = 0 \text{ A}$). **b-d)** Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$.

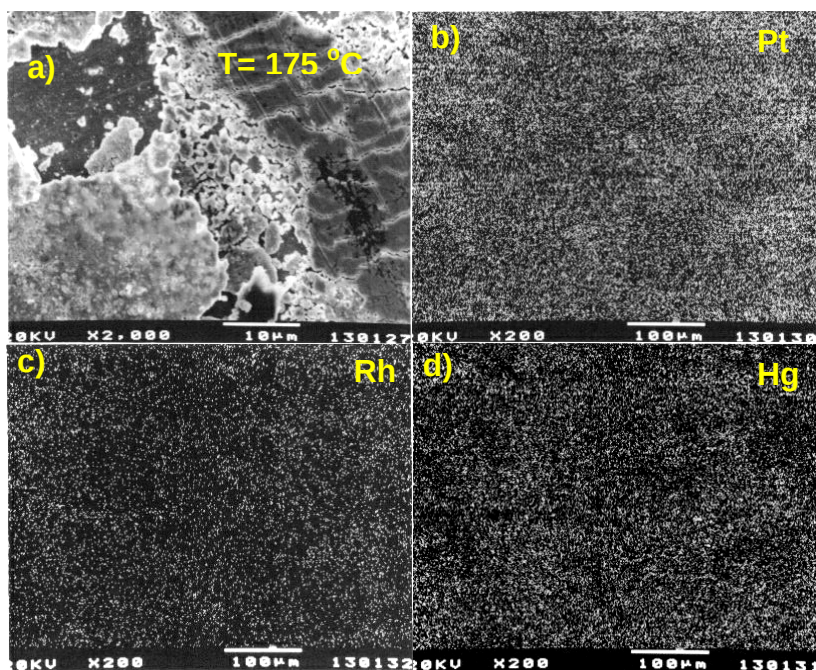


Figura 18: **a)** Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 175 \text{ °C}$. **b-d)** Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$.

A **Figura 19** apresenta a imagem SEM obtida para a amostra aquecida a 224 °C. Esta figura revela a presença de um filme de intermetálicos sobre o substrato. O filme não cobre toda a superfície, denotando que parte do filme foi decomposta. A superfície apresenta-se, ainda rugosa, revelando parte do substrato exposto. Os resultados de microanálise e do mapeamento de Pt, Rh e Hg mostram um decréscimo na quantidade de Hg devido à decomposição térmica da espécie PtHg_4 . Os mapas apresentados na **Figura 19** revelam, em conexão com os resultados de microanálise por EDX (**Figura 14**), um enriquecimento em Pt e sugerem o mesmo para o Rh, porém em menor intensidade, quando comparado à condição anterior (175 °C) e ao branco. O resultado de XRD revelou a presença das fases PtHg_2 , RhHg_2 e PtHg , para esta temperatura e o resultado de mapeamento revelou, ainda, uma distribuição homogênea de Hg sobre a amostra.

Para a amostra submetida ao aquecimento até a temperatura final da terceira etapa da curva TG (305 °C), a imagem SEM (não apresentada) revela uma superfície rugosa, contendo a fase PtHg e óxidos de Pt, de Rh e de Hg, como determinada por XRD, não permitindo a visualização dos contornos de grão. Os resultados de mapeamento de Pt, Rh e Hg, em concordância com os resultados de microanálise por EDX, revelaram um significativo decréscimo da quantidade de Hg na amostra com o aquecimento, porém, uma distribuição homogênea do Hg sobre a superfície do substrato.

A **Figura 20** apresenta a imagem SEM e os resultados de mapeamento de elementos para a amostra aquecida a 600 °C. A figura revela uma superfície ainda rugosa, não permitindo a observação do contorno de grão. O mapeamento para o elemento Hg revelou a presença do mercúrio no substrato, em concordância com os resultados de EDX, sugerindo que este Hg esteja relacionado ao mercúrio difundido

para as subcamadas como relatado anteriormente. A rugosidade deste substrato pode estar associada à formação de óxidos sobre a superfície, como pode ser constatado a partir da curva TG, para temperaturas superiores a 400 °C, e confirmado pelos resultados da difratometria de raios X.

5.3.3. Difratometria de Raios X

5.3.3.1. 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 2** permite observar a existência de cinco picos no difratograma de raios X, picos estes, atribuídos à solução sólida formada entre Pt e Rh (Pt-Rh), e aos metais Pt e Rh, presentes no substrato.

Tabela 2: Caracterização do substrato para a amostra não submetida ao ataque por Hg (branco); Radiação: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70° .

2θ experimental	d experimental	d literatura*	Composto
21,01	4,235	-	PtRh
23,64	3,786	-	PtRh
40,13	2,241	-	PtRh
46,77	1,941	-	PtRh
68,27	1,373	-	PtRh

* Não há dados na literatura para esta liga.

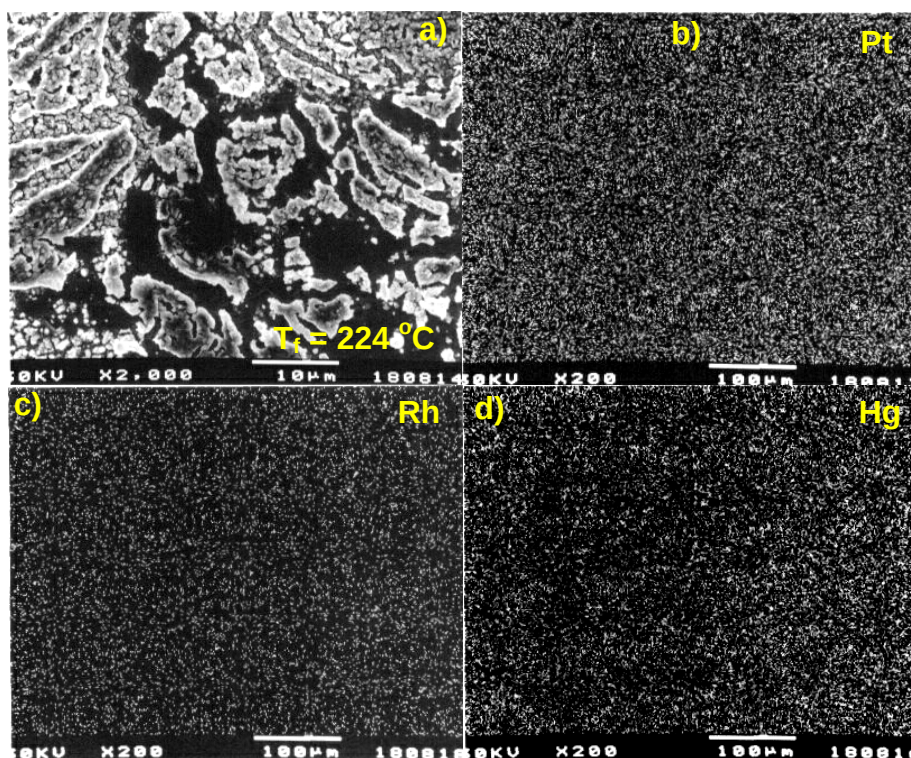


Figura 19: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção térmica das espécies Hg-substrato. Aquecimento até o final da segunda etapa da curva TG, T_f = 224 °C. b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. E_{feixe} = 30 keV.

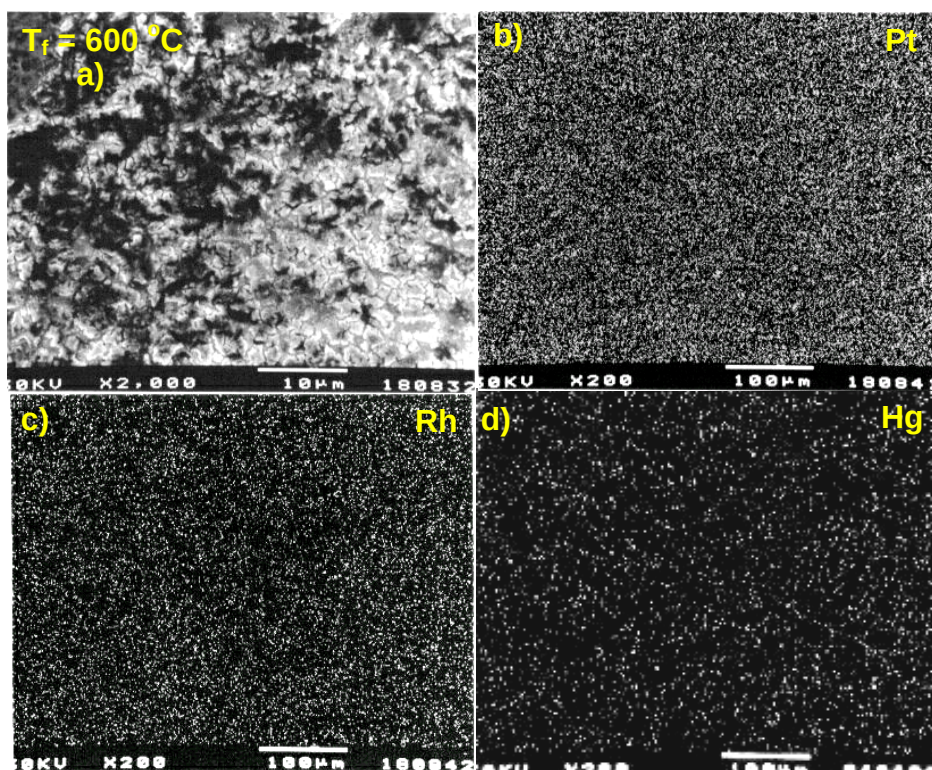


Figura 20: a) Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida para amostra aquecida à temperatura de 600°C. b-d) Mapas (ampliação de 200X) para Pt, Rh e Hg, respectivamente. E_{feixe} = 30 keV.

Amostras submetidas à remoção eletroquímica do Hg (0)

A **Tabela 3** apresenta os picos observados nos difratogramas de raios X obtidos para as amostras submetidas à voltametria cíclica com $E_{\lambda} = 0,46$ V para a condição de $I = 0$ A (remoção do Hg volumétrico).

Os difratogramas de raios X revelaram um conjunto de picos que puderam ser atribuídos aos intermetálicos formados (PtHg, PtHg₂, PtHg₄ e RhHg₂) e aos metais base da liga Pt-Rh 80:20% (m/m).

Tabela 3: Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 0,45$ V; $I = 0$ A; $C_{\text{Hg(l)}} = 8,58 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Radiação: CuK α = 1,5405 Å; intervalo $2\theta = 4$ a 70° .

2θ experimental	d experimental	d literatura*	Composto
19,10	4,6465	4,6870	PtHg ₂
20,30	4,3681	4,3699	PtHg ₄
21,30	4,1713	4,2000	PtHg
23,26	3,8241	3,8200	PtHg
24,59	3,6202	3,5699	PtHg ₄
26,52	3,3609	3,3142	PtHg ₂
28,60	3,1211	3,0900	PtHg ₄
40,60	2,1931	2,1935	RhHg ₂
46,60	1,9490	1,9500	PtHg
68,00	1,3786	1,3765	PtHg ₂
68,20	1,3750	1,3700	PtHg ₂

* Calculados em nosso laboratório, empregando-se o conjunto de softwares AFRAP [49,50].

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

A **Tabela 4** apresenta os resultados de difratometria de raios X para a amostra do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg obtida para a temperatura de: **1)** 175 °C, final da primeira etapa da curva TG, remoção do Hg líquido; **2)** 224 °C, final da

segunda etapa, temperatura de formação do intermediário estável PtHg_2 ; **3)** 305 °C, final da terceira etapa; **4)** temperatura de 600 °C.

Os resultados permitiram identificar as espécies intermetálicas presentes sobre o substrato para as diferentes etapas do processo de perda de massa: **1)** 175 °C - PtHg_4 , PtHg , PtHg_2 e RhHg_2 ; **2)** 224 °C - PtHg , PtHg_2 e RhHg_2 e raios de óxidos de mercúrio e de platina; **3)** 305 °C - PtHg e raios de óxido de mercúrio e do substrato; **4)** 600 °C - raios de óxidos; raios dos metais do substrato aparecem em todos os difratogramas.

As amostras aquecidas a 175 °C e submetidas a análise por XRD forneceram difratogramas melhor resolvidos, com maior número de raios e de maior intensidade, quando comparado aos difratogramas obtidos para as amostras submetidas à remoção eletroquímica do mercúrio metálico. Esta diferença está relacionada ao aumento da solubilidade da Pt e do Rh no Hg com o aumento da temperatura, e o tempo de contato Hg-substrato.

No entanto, o preparo das amostras por via térmica ou eletroquímica leva à formação das mesmas fases sobre o substrato. Desta forma, o tempo de contato e a temperatura favorecem, inicialmente, a formação do intermetálico PtHg_4 , mais estável termodinamicamente que o intermetálico PtHg_2 .

Tabela 4: Caracterização das fases formadas para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg (0) para as temperaturas finais das etapas de perda de massa da curva TG: 175, 224, 305 e 600 °C; $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atmosfera dinâmica de N_2 , vazão: 150 mL min^{-1} . Radiação: $K\alpha_{\text{Cu}} = 1,5405 \text{ \AA}$; intervalo $2\theta = 4$ a 70° .

Temperatura	2θ experimental	d experimental	d literatura*	Composto
175 °C				
	20,34	4,367	4,3699	PtHg ₄ / PtRh
	28,84	3,093	3,09	PtHg ₄
	35,50	2,523	2,52	PtHg ₄
	40,27	2,236	-	PtRh
	41,20	2,189	2,19	PtHg ₄ / RhHg ₂
	44,55	2,024	2,0395	HgO
	46,80	1,940	1,95	PtHg / PtHg ₄ / PtRh
	51,00	1,789	1,79	PtHg ₄
	52,04	1,758	1,76	Pt ₃ O ₄
	55,53	1,654	1,65	PtHg ₂ / PtHg ₄
	57,60	1,614	1,61	RhHg ₂
	59,53	1,552	1,55	PtHg ₄
	63,79	1,459	1,46	PtHg ₄
	64,64	1,442	1,44	PtHg ₂ / RhHg ₂
	67,55	1,385	1,38	PtHg ₄
	68,30	1,373	1,37	PtHg ₂
224 °C				
	19,07	4,631	4,66	PtHg ₂
	21,25	4,208	4,20	PtHg
	27,16	3,277	3,29	PtHg ₂
	30,33	2,955	2,96	PtHg
	34,95	2,571	2,57	PtO ₂
	36,11	2,489	2,49	RhHg ₂
	38,84	2,321	2,33	PtHg ₂
	41,15	2,193	2,19	RhHg ₂
	46,63	1,940	1,95	PtHg
	49,93	1,823	1,82	PtHg ₂
	68,27	1,372	1,37	PtHg ₂
305 °C				
	21,25	4,184	4,20	PtHg
	23,70	3,756	-	PtRh
	40,27	2,238	-	PtRh
	46,77	1,938	1,95	PtHg
	51,77	1,766	1,76	Pt ₃ O ₄
	58,10	1,588	1,58	PtO ₂
	61,16	1,515	1,51	HgO
	68,27	1,372	1,37	PtHg ₂
600 °C				
	21,25	4,173	4,20	PtRh
	22,49	3,952	3,95	Pt ₃ O ₄
	23,65	3,751	-	PtRh
	27,65	3,236	3,22	Pt ₃ O ₄
	40,22	2,240	-	PtRh
	46,75	1,941	1,95	PtRh
	45,87	1,978	1,98	Pt ₃ O ₄
	68,25	1,373	1,37	PtRh

* Calculados em nosso laboratório, empregando-se o conjunto de softwares AFRAP [49,50].

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados de voltametria cíclica e de análise térmica obtidos para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, foi possível comparar os comportamentos eletroquímico e térmico deste sistema com os sistemas Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [48] e Pt-Rh 70:30%(m/m)-Hg [34]. Assim, constatou-se que o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg apresenta reatividade intermediária frente ao Hg, quando comparado aos sistemas Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg e Pt-Rh 70:30%(m/m)-Hg. Por outro lado, observou-se um comportamento térmico e eletroquímico significativamente diferente daquele observado para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg.

Os valores de potenciais de pico observados para os sistemas Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg, Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg e Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg ocorrem na mesma região, afastando-se do sistema Pt-Hg.

A comparação entre os sistemas Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg com o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg revela que os potenciais de pico observados para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg encontram-se na mesma região em que são observados para o sistema Rh-Hg, indicando assim um comportamento por parte do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg ainda distante do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg e, portanto, como descrito no parágrafo anterior, próximo ao sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg .

As curvas TG permitiram observar três 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, no intervalo de temperaturas de 30 a 170 °C;
- 2) decomposição do intermetálico PtHg₄ em PtHg₂ e Hg_(v), no intervalo de temperaturas de 170 a 230 °C;

- 3) decomposição dos intermetálicos RhHg_2 e PtHg_2 em $\text{Pt}_{(s)}$, $\text{Rh}_{(s)}$ e $\text{Hg}_{(v)}$, no intervalo de temperaturas de 230 a 305 °C;
- 4) remoção lenta do Hg difundido para as subcamadas do substrato, no intervalo de temperaturas de 305 a 600 °C.

A partir dos resultados de termogravimetria 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 80:20% (m/m)-Hg:

- 1) os picos **E** e **G** atribuídos à oxidação do $\text{Hg}(0)$ na superfície do eletrodo, podem ser correlacionados à primeira perda de massa da curva TG, tendo sido o pico **G** atribuído à remoção de $\text{Hg}(0)$ retido por forças de curta distância, o que fica mais evidente para o sistema Pt-Rh 80:20% (m/m) em comparação com o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg;
- 2) o pico **J**, atribuído à oxidação do intermetálico PtHg_4 poderia estar relacionado à segunda etapa de perda de massa da curva TG, observado de forma idêntica para o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg e Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg;
- 3) os picos **H** e **I**, poderiam ser correlacionados a terceira etapa de perda de massa da curva TG e atribuídos à decomposição dos intermetálicos RhHg_2 , PtHg_2 e PtHg .

Os resultados de microanálise por EDX permitiram sugerir:

- 1) a presença de Hg difundido para as subcamadas após a execução do voltamograma até 1,35 V (após a oxidação dos intermetálicos), semelhante ao observado para a decomposição térmica dos intermetálicos a 305 °C e 600 °C;
- 2) a ausência de ataque preferencial à região de contorno de grão, permitindo verificar que a ação do Hg ocorre homogeneamente por toda a superfície do substrato;

3) o enriquecimento superficial em Pt e em Rh para temperaturas entre 175°C e 600°C.

Os resultados de Imagens SEM para a remoção térmica e eletroquímica do Hg volumétrico permitiram observar:

- 1) a presença do filme de intermetálicos sobre a superfície do substrato e o comprometimento da superfície após a ação do Hg, quando comparada ao branco;
- 2) 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 80:20% (m/m).

Os resultados do mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg permitiram observar:

- 1) a presença de Hg distribuído homogeneamente para todas as amostras submetida ao aquecimento, até a temperatura de 600° C e potencial de corte de 1,35 V, para a condição de $I = 0$ A;
- 2) a diminuição da quantidade de Hg com o aumento da temperatura e enriquecimento da superfície em Pt e em Rh para as temperaturas entre 175°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 PtHg_4 , PtHg_2 , PtHg e RhHg_2 posterior a remoção do Hg volumétrico por voltametria cíclica ($E_\lambda = 0,46\text{V}$, para $I = 0$ A) e para a remoção térmica do $\text{Hg}(0)$ ($T_f = 184^\circ\text{C}$). A presença do intermetálico PtHg_2 para esta condição sugere uma menor reatividade do substrato em comparação com os sistemas Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg e Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg; este último apresentando a formação do intermetálico PtHg_2 apenas como resultado da decomposição térmica do intermetálico PtHg_4 .

Como resultado dos estudos realizados, foi possível sugerir uma menor reatividade por parte do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg em comparação aos sistemas Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg e Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg e uma maior reatividade frente ao sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, portanto o aumento do elemento modificador (Rh) causa a diminuição da reatividade da liga e atua como uma barreira de difusão ao Hg.

Assim, a reatividade dos sistemas Pt-Rh frente a Pt pura ou o Rh puro, considerando os resultados deste trabalho e os estudados pela equipe, deve seguir a seguinte ordem:

$Pt_{(pura)}-Hg \ggg Pt-Rh\ 90:10\% (m/m)-Hg \gg Pt-Rh\ 85:15\% (m/m)-Hg > \sim Pt-Rh\ 80:20\% (m/m)-Hg > Pt-Rh\ 70:30\% (m/m)-Hg > Rh_{puro}-Hg$.

7. REFERÊNCIAS

- 1 CLERC, J. C. Catalytic diesel exhaust after treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 99-115, 1996.
- 2 JOYNER, R. W.; SHPIRO, E. S. Alloying in platinum-based catalysts for gasoline. **Catalysis Letter**, New York, v. 9, n. 3-4, p. 239-244, 1991.
- 3 KIZLING, M. B.; STENIUS, P.; ANDERSSON, S.; FRESTAD, A. 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.; SESHAN, K.; VANOMMEM, J. G.; ROSS, J. R. H. Studies on model reactions over a EuroPt-1 (Pt / SiO₂) catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 2, n. 2-3, p. 183-197, 1993.
- 5 POIRIER, G. E.; HANCE, B. K.; WHITE, J. M. Scanning tunneling microscopy and Auger-electron spectroscopy characterization of a model catalyst – rhodium on TiO₂ 9001. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 97, n. 22, p. 5965- 5972, 1993.
- 6 HEBEN, M. J.; DOVEK, M. M.; LEWIS, N. S.; PENNER, R. M.; QUATE, C. F. Preparation of STM tips for in situ characterization of electrodes surfaces. **Journal of Microscopy-Oxford**, Oxford, v. 152, n. 3, p. 651-661, 1998.
- 7 CHEN, Z. F.; WANG, E. K. Fabrication and characterization of tips for electrochemical scanning tunneling microscopy. **Electroanalysis**, Schauernheim, v. 6, p. 672-676, 1994.
- 8 TA INSTRUMENTS. **Catalog**, Model SDT 2960, p. 1-11, 1997.
- 9 FIERRO, J. L. G.; PALACIOS, J. M.; THOMAS, F. Characterization of catalyst and catchment gauzes used in medium-pressure and low pressure ammonia oxidation plants. **Journal of Material Science**, Dordrecht, v. 27, n. 3, p. 685-691, 1992.
- 10 HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for low temperature fuel cells. **Platinum Metals Reviews**, London, v. 46, p. 146-164, 2002.
- 11 MALLAT, T.; BODNAR, Z.; SZABO, S.; PETRO J. Bulk alloy formation during metal-ion poisoning of palladium. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 69, n.1, p.85-95, 1991.
- 12 AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G.; PATON, J. Investigation of the poisoning of platinum group catalytic by thermal desorption .I. mercury poisoning of benzene hydrogenation on platinum. **Transactions of the Faraday Society**, Cambridge, v. 64, n. 10, p. 2856-2863, 1968.
- 13 WALLSCHLAGER, D.; KOCK, H. H.; SCHROEDER, W. H.; LINDBERG, S. E.; EBINGHAUS, R.; WILKEN, R. D. Estimating gaseous mercury emissions from

contaminated floodplain soils to the atmosphere with simple field measurement techniques. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 135, n. 1-4, p. 39-54, 2002.

14 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.

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

16 FERTONANI, F. L. **Preparo e caracterização de filmes finos de mercúrio com substratos de platina, platina-irídio, platina-ródio**. 1996. 196 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

17 FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V.; IONASHIRO, M. Contribution to the study of the reaction of mercury with platinum and platinum-iridium alloy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 265, p. 151-161, 1995.

18 FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; MELNIKOV, P.; SANZ, F.; BENEDETTI, A. V. Preparacion y caracterizacion de microelectrodos de mercurio electrodepositado sobre Pt y sus aleaciones. In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUIMICA, 12., 1996, Merida. **Libro de resumos**. Merida: [s. n.], 1996. p. 416.

19 FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V.; MELNIKOV, P. Estudo termoanalítico das reações em estado sólido entre Pt e suas ligas com Hg. In: ENCONTRO DE ANÁLISE TÉRMICA, 1996, Alfenas. **Libro de resumos**. Alfenas: [s. n.], 1996. p. 32.

20 FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Aplicação da termogravimetria (TG) para o estudo da reação do mercúrio com platina e sua liga Pt-Ir. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 18., 1995, Caxambú. **Libro de resumos**. Caxambú: SBQ, 1995. res. 203-QA.

21 FERTONANI, F. L. Microeletrodos: liga Pt-Rh_(10%) como substrato para microeletrodos de mercúrio. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 4., 1995, Araçatuba. **Libro de resumos**. Araçatuba: UNESP, 1992. p. 234.

22 SOUZA, G. R.; IONASHIRO, E. Y.; MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L. 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. **Libro de resumos**. Poços de Caldas: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2002. p. 12.

23 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Preparacion e caracterizacion de microelectrodos de mercurio depositado sobre el rodio. In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUIMICA, 13., 1998, Viña del Mar. **Libro de Resumenes**. Viña del Mar: [s. n.], 1998. p. 140.

- 24 FERTONANI, F. L.; MILARÉ, E.; LOURENÇO, L. S.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Estudo eletroquímico e termoanalítico do sistema Rh-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 11., 1999, Maragogi. **Livro de Resumos**. Maragogi: [s. n.], 1999. p. 419.
- 25 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. 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.
- 26 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Estudo do comportamento eletroquímico dos sistemas Rh-Hg e Ir-Hg empregando-se a técnica de voltametria cíclica. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA; JORNADA NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 51., 1999, Porto Alegre. **Livro de Resumos**. Porto Alegre: [s. n.], 1999. p. 76.
- 27 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M. **Estudo da reações em estado sólido na interfase metálica de Pt, Rh, Ir e ligas destes metais, com mercúrio eletrodepositado**. Araraquara: Instituto de Química, 1999. 1º relatório enviado para apreciação junto à FAPESP. Processo 98/13253-2.
- 28 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Contribution to the study of Ir in aqueous solution of $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$ and $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3/\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Coimbra, v. 21, p. 155-169, 2003.
- 29 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; MANIETTE, Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L.; Influence of oxide deposition by repetitive cyclic voltammetry and controlled potential in reactivity of Ir with Hg. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Coimbra, v. 21, p. 69-78, 2003.
- 30 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M. **Estudo da reações em estado sólido na interfase metálica de Pt, Rh, Ir e ligas destes metais, com mercúrio eletrodepositado**. Araraquara: Instituto de Química, 1999. 2º relatório enviado para apreciação junto à FAPESP. Processo 98/13253-2.
- 31 FERTONANI, F. L.; MILARÉ, E.; BENEDETTI, A. V.; IONASHIRO, M. Contribution to the study of the solid-state reactions of mercury with pure noble metals. Part 2: mercury-iridium system, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 67, p. 403-409, 2002.
- 32 IONASHIRO, E. Y.; MILARÉ, E.; SOUZA, G. R.; IONASHIRO, M.; FERTONANI, F. L. 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.
- 33 IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reaction of mercury with platinum-rhodium alloy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 383, p.153-160, 2002.

- 34 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. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 35 TURQUETTI, J. R.; MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. 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.
- 36 TURQUETTI, J. R.; MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L. Contribution to the electrochemical study of behavior of Pt-Rh_{15%} with electrodeposited Hg. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54th., 2003, São Pedro. **Book of abstracts**. São Carlos: Instituto de Química USP;UFSCar, 2003. p.205.
- 37 TURQUETTI, J. R.; MOITINHO, A. B. S.; IONASHIRO, E. Y.; MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L. Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh_{15%}-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43., 2003, Ouro Preto. **Livro de Resumos**, Ouro Preto: UFOP; Associação Brasileira de Química (Regional Minas Gerais), 2003. p. 430.
- 38 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Estudo termoanalítico e eletroquímico da influência do teor de Ir na reatividade da Pt frente ao Hg eletrodepositado. Parte I: PtIr_(30%)/Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3., 2002, Poços de Caldas. **Livro de Resumos**. Poços de Caldas: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2002. p. 14.
- 39 FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V.; SERVAT, J.; PORTILLO, J.; SANS, F. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. **Thin Solid Films**, Lausanne, n. 349, p. 147-154, 1999.
- 40 TRASATTI, S. Work function: electronegativity and electrochemical behavior of metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 33, p. 351-378, 1997.
- 41 KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. An iridium based mercury-film electrode. 1.Selection of the substract and preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 216, n. 1-2, p. 53-69, 1987.
- 42 HASSAN, M. Z.; UNTEREKER, D. F.; BRUCKENSTEIN, S. Ring-disk study of thin films on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 42, n. 2, p. 161-181, 1973.
- 43 KEMULA, W.; GALUS, Z.; KUBLIK, Z. Influence of platinum in mercury on the mechanism of electrode reactions at the mercury electrode. **Nature**, London, v. 184, n. 4701, p. 1795-1796, 1959.

- 44 WECHTER, C.; OSTERYOUNG, J. Voltametric characterization of small platinum-iridium based mercury film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 234, p. 275-284, 1990.
- 45 BARLOW, M.; PLANTING, P. J. Heterometallic phenomena in platinum-mercury system. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, Munich, v. 60; n. 4, p. 292, 1969.
- 46 ARVIA, A. J.; GIORDANO, M. C. Electrocatalisis relacionada con el electrodo de oxígeno. In: _____. **Electrocatalisis: aspectos básicos y sus aplicaciones**. Buenos Aires: Fundación para la Educación, la Ciencia y la Cultura, 1982. cap. 10, p. 239-276.
- 47 SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. Complex processes related to early stages of mercury electrodeposition on Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 33, n. 8, p. 1031-1037, 1988.
- 48 TURQUETTI, J. R. **Estudo das reações no estado sólido entre a liga de composição Pt-Rh 85:15% (m/m) e Hg**. 2004. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 49 LESTIENNE, B.; SAUX M., VDM., R. **Calcul d' affinement des parametres cristallins (Afpap)**. France: CNRS, 1990. Complex des Programme. Software.
- 50 LESTIENNE, B.; SAUX M., VDM., R. **Programme de calcul des distances reticulaires (Dhkl)**. France: CNRS, 1990. Complex des Programme. Software.