

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estudo das reações em estado sólido dos sistemas
Pt-6% Rh e Pt-10% Ir na ausência e presença de Hg

GISELE CRISTIANE BECHER RIBAS

Tese de Doutorado

2011

GISELE CRISTIANE BECHER RIBAS

**Estudo das reações em estado sólido dos sistemas
Pt-6% Rh e Pt-10% Ir na ausência e presença de Hg**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos Requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis
Fertonani**

Araraquara

2011

Dados Curriculares

GISELE CRISTIANE BECHER RIBAS

1 Dados Pessoais

Nascimento: 27/03/1979

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: Irati – PR

Filiação: Alfredo Wilson Bley Ribas
Inêz Becher Ribas

Documento de Identidade: 6.346.613-1 SSP/PR

Cadastro de Pessoa Física: 029.310.749-18

E-mail: gigicri@gmail.com

2 Formação Acadêmica

2.1 Bacharelado em Química

Curso de Bacharelado / Licenciatura em Química, concluído em 15 de dezembro de 2002 na Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná – UNICENTRO.

2.2 Mestrado em Química

Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Físico-Química, concluído em 31 de janeiro de 2006 no Instituto de Química da Universidade de São Paulo – IQ-USP.

3 Experiências Profissionais

3.1 Março – Julho 2008 – Estágio em Docência – Instituto de Química Campus de Araraquara – UNESP – Disciplina: Análise Instrumental III – ministrada para alunos do curso de Química.

3.2 Julho – Dezembro 2007 – Estágio em Docência – Instituto de Química Campus de Araraquara – UNESP – Disciplina: Análise Instrumental II – ministrada para alunos do curso de Química.

3.3 Agosto – Dezembro 2004 – Monitora de Química Geral – Universidade de São Paulo – Disciplina: QFL – 605 – Química Geral – ministrada para alunos do curso de Física.

3.4 Janeiro – Maio 2004 – Monitora de Físico Química – Universidade de São Paulo – Disciplina: QFL – 2427 – Físico Química XVIII – ministrada para alunos da Escola Politécnica.

3.5 Fevereiro – Setembro 2003 – Professora de Ensino Médio – Escola Estadual Frei Doroteu – Ponta Grossa – PR.

3.6 Fevereiro – Junho 2003 – Professora no Curso Pós-Médio – FEG – Guarapuava – PR.

3.7 1º e 2º Semestres de 2002 – Monitora Voluntária na Disciplina de Físico-Química I – Unicentro – Guarapuava – PR.

3.8 Julho 2001 – Setembro – 2002 – Professora de Química no curso pré-vestibular do DCE – Diretório Central dos Estudantes – Guarapuava – PR.

3.9 Janeiro – Julho 2001 – Estágio no Laboratório de Análise Físico-Química de Combustíveis – Unicentro – Guarapuava – PR.

3.10 Março 2000 – Dezembro 2001 – Bolsista de Iniciação Científica – Unicentro – Guarapuava – PR.

3.11 Janeiro – Novembro de 1997 – Laboratório de Controle de Qualidade – Estagiária – Santista Alimentos S/A – Ponta Grossa – PR.

4 Experiências Científicas

4.1 Artigos completos publicados em periódicos

4.1.1 SILVA, D. K.; RIBAS, G. C. B.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazol e Tolitriazol como inibidores de corrosão para o aço carbono 1008 em ácido sulfúrico. *Portugaliae Electrochimica Acta*. v.24, p. 323-335, 2006.

4.1.2 RIBAS, G.C.B.; SOUZA, G.R.; FERTONANI, L.F. Thermal and electrochemical study of solid state reaction of mercury with Pt-20% Rh. *J. Therm. Anal. Cal.* 2010.
Disponível em: < http://www.springerlink.com/content/1388-6150/preprint/?sort=p_OnlineDate&sortorder=desc&o=140>

4.1.3 RIBAS, G. C. B.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L. Thermogravimetry study of 10% Ir / Hg system. Trabalho enviado para *J. Therm. Anal. Cal.*

4.2 Trabalhos completos publicados em anais de congressos

4.2.1 RIBAS, G. C. B.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Estudos de sinergismos álcool-benzotriazol na inibição da corrosão do aço carbono. *Latincorr – Congresso Latino Americano de Corrosão, Fortaleza – CE. Livro de Resumos (3 p.)*, 2006.

4.2.2 RIBAS, G. C. B.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L. Estudo termogravimétrico do sistema Pt-10%Ir/Hg. *VII CBRATEC – Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, (3 p.) São Pedro – SP, 2010.*

4.2.3 SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; RIBAS, G. C. B.; FERTONANI, F. L. Estudo comparativo de reações em estado sólido entre Hg e ligas de Pt-Ir, Pt-Rh e Pt-Rh-Ir de diferentes composições. *VII CBRATEC – Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, (3 p.) São Pedro – SP, 2010.*

4.2.4 TURQUETTI, J. R.; RIBAS, G. C. B.; FERTONANI, F. L. Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh15%-Hg e Cu eletrodepositado. *VII CBRATEC – Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, (3 p.) São Pedro – SP, 2010.*

4.3 Resumos expandidos publicados em anais de congressos

4.3.1 RIBAS, G. C. B.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Efeito da convecção forçada no comportamento eletroquímico de interfaces aço carbono/ H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . XV SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), Londrina – PR. CD-ROM (3 p.)– XV SIBEE, 2005.

4.3.2 SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; RIBAS, G. C. B.; FERTONANI, F. L. Estudo comparativo de reações em estado sólido entre Hg e ligas de Pt-Ir, Pt-Rh e Pt-Rh-Ir de diferentes composições. XVI SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), Águas de Lindóia – SP. CD-ROM (3 p.) – XVI SIBEE, 2007.

4.3.3 RIBAS, G. C. B.; SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L. “Estudo do comportamento eletroquímico das reações em estado sólido na interface metálica Pt-06% Rh/Hg” - XVII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), Fortaleza – CE. CD-ROM (3 p.)– XVII SIBEE, 2009.

4.4. Resumos publicados em anais de congressos

4.4.1 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo da corrosão do aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo como solvente água ou misturas água-etanol (v/v). XI Seminário de Pesquisa e VI Semana de Iniciação Científica da Unicentro, Guarapuava – PR. Livro de Resumos, 1999.

4.4.2 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Estudo da inibição da oxidação do aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,5 mol/L. XII Seminário de Pesquisas VII Semana de Iniciação Científica, Guarapuava - PR, 2000.

4.4.3 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. O efeito do etanol no comportamento eletroquímico do aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG. Livro de Resumos, 2000.

4.4.4 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo da inibição da oxidação do aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . XII Seminário de Pesquisa e

VII Semana de Iniciação Científica da Unicentro, Guarapuava – PR. Livro de Resumos, 2000.

4.4.5 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P. Estudos Eletroquímicos de sinergismo de diferentes compostos orgânicos na ação inibidora para o aço carbono 1008 em meio de ácido. X Encontro de Química da Região Sul, Londrina – PR. Livro de Resumos, 2000.

4.4.6 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P. Desenvolvimento de um novo pacote inibidor contra a corrosão do aço carbono e inoxidáveis. XIII Seminário de Pesquisa e VIII Semana de Iniciação Científica, Guarapuava – PR, 2001.

4.4.7 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. O sinergismo inibidor do benzotriazol e etanol na corrosão do aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG. Livro de Resumos, 2001.

4.4.8 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P. Desenvolvimento de um novo pacote inibidor contra a corrosão do aço carbono e inoxidáveis. X Encontro Anual de Iniciação Científica e I Encontro de Pesquisa da UEPG, Ponta Grossa – PR. Livro de Resumos, 2001.

4.4.9 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Estudo da eficiência inibidora do benzotriazol + etanol para o aço 1008 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . XI Encontro de Química da Região Sul. Joinville – SC. Livro de Resumos, 2001.

4.4.10 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; C. Blaszczyki; RODRIGUES, P. R. P. Estudo eletroquímico de sinergismo de diferentes compostos orgânicos na ação inibidora para o aço 1008 em meio ácido. X Encontro de Química da Região Sul, Joinville – SC, 2002.

4.4.11 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P. Efeito sinérgico de compostos orgânicos na inibição da corrosão do aço carbono 1008 em meio de ácido sulfúrico. 25ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas – MG, 2002.

4.4.12 RIBAS, G. C. B.; KRUPEK, A.; CHELESKI, J.; CUNHA, M. T.; SILVA, D. K.; AGOSTINHO, S. M. L.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo sinérgico inibidor para o sistema: Aço carbono 1008/H₂SO₄/etanol/benzotriazol/toltriazol. XI Encontro de Química da Região Sul, Pelotas - RS, 2003.

4.4.13 RIBAS, G. C. B.; SILVA, D. K.; AGOSTINHO, S. M. L.; RODRIGUES, P. R. P. Estudos Catódicos do Aço carbono 1008 em H₂SO₄ 0,5 mol/L em presença de etanol e benzotriazol. XLIII Congresso Brasileiro de Química, Ouro Preto - MG, 2003.

4.4.14 RIBAS, G. C. B.; CUSTÓDIO, J. V.; AGOSTINHO, S. M. L. A importância da interdisciplinaridade no ensino da Eletroquímica. XII Encontro de Química da Região Sul, 2004, Guarapuava – PR, 2004.

4.4.15 RIBAS, G. C. B.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Efeito da temperatura e da adição de etanol sobre a ação inibidora do BTAH na corrosão do aço carbono 1008. XII Encontro de Química da Região Sul, 2004, Guarapuava – PR, 2004.

4.4.16 RIBAS, G. C. B.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Estudos por EIE do sinergismo benzotriazol/etanol como inibidores de corrosão para o aço carbono. XIII Encontro de Química da Região Sul, Florianópolis - SC, 2005.

4.4.17 RIBAS, G. C. B.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Efeito sinérgico do etanol na ação inibidora do BTAH para o aço carbono 1008 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, 2005.

4.4.18 RIBAS, G. C. B.; SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L. Estudo térmico e eletroquímico das reações em estado sólido entre Hg e ligas de Pt-Rh de diferentes composições. III Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas. São Carlos (1 p.)– SP, 2007.

4.4.19 RIBAS, G. C. B.; SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L. Estudo do substrato eletroquímico de Pt-Rh 94:06% (m/m), na ausência e presença de Hg(I) empregando voltametria cíclica. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - SP – 2008.

4.4.20 RIBAS, G. C. B.; SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Thermal and electrochemical study of solid state reaction of mercury with Pt-20% Rh alloy. 14th ICTAC – International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry and VI CBRATEC – Brazilian Congress on Thermal analysis and Calorimetry. (1 p.)São Pedro – SP – 2008.

4.4.21 RIBAS, G. C. B.; SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. “Study of the solid-state reaction of mercury with Pt-30% Rh alloy using thermal analysis and electrochemical techniques”. 14th ICTAC – International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry and VI CBRATEC – Brazilian Congress on Thermal analysis and Calorimetry. (1 p.)São Pedro – SP – 2008.

4.4.22 SOUZA, G. R.; RIBAS, G. C. B.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L. “Study of the reaction of mercury with Pt-15% Rh-15% Ir alloy using thermal analysis and electrochemical techniques”. 14th ICTAC – International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry and VI CBRATEC – Brazilian Congress on Thermal analysis and Calorimetry. (1 p.)São Pedro – SP – 2008.

4.4.23 TURQUETTI, J. R.; RIBAS, G. C. B.; SOUZA, G. R.; FERTONANI, F. L. Estudo do sistema Pt-Rh15% -Hg frente ao cobre eletrodepositado. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - SP – 2010.

A Deus, por ter me dado saúde,
alegria e força em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais Inêz e Alfredo,
pelo apoio, amor e alicerces de minha história.

Ao meu amor Adailton,
por todo apoio, amor, compreensão e
pela companhia ao longo da trajetória
que me levou à concretização deste sonho.

Ao Felipe, meu filho,
fonte de toda força e vontade
que carrego comigo ao despertar de cada manhã.
Aos meus irmãos Alisson, Lucas e Tânia, pelo incentivo.

À tia Doa, saudades...

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Luis Fertoni, por toda a amizade, disponibilidade e orientação prestada, pelo apoio incondicional e compreensão que sempre manifestou.

Aos professores do Instituto de Química, em especial a Professora Doutora Marisa Spirandeli Crespi e ao Professor Doutor Clóvis Augusto Ribeiro, pelos ensinamentos e amizade.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial ao Senhor Sebastião (departamento de físico química), que por muitas vezes me auxiliou.

Aos colegas de trabalho, em particular, Gledison e Turquetti que participaram diretamente desde trabalho e me ajudaram em todos os momentos.

À Pós-Graduação do Instituto de Química.

Aos funcionários da biblioteca, pela ajuda em todos os momentos.

À Seção de Pós-Graduação, Célia, Sandra, Patrícia e Wennia, pela ajuda.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao querido amigo e Professor Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues, que me incentivou a pesquisa desde a Iniciação Científica, tenho muito a lhe agradecer...

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“A coisa de maior extensão no mundo é o universo, a mais rápida é o pensamento, a mais sábia é o tempo e a mais cara e agradável é realizar a vontade de Deus.”

Tales de Mileto

Resumo

Os metais nobres Pt, Rh e Ir e suas ligas apresentam diversas aplicações tecnológicas. O Hg pode ser considerado o principal contaminante dos metais nobres e suas ligas binárias e terciárias, por apresentar alta reatividade e uma ação corrosiva sobre os mesmos. Devido a isso, o objetivo deste trabalho foi estudar as reações em estado sólido das ligas Pt-6% Rh e Pt-10% Ir na presença e ausência de Hg, empregando técnicas eletroquímicas e termogravimétricas. O preparo dos sistemas para os estudos eletroquímicos e de termogravimetria (TG/DTG) constituiu em fazer eletrodeposições de Hg no substrato metálico, com o auxílio de voltametria cíclica, gerando um filme de Hg e compostos intermetálicos sobre a superfície da lâmina. A partir desses resultados, foi possível evidenciar o ataque efetivo do mercúrio sobre o substrato, e a formação de compostos intermetálicos (PtHg, PtHg₂, RhHg₂ e PtHg₄), que foram caracterizados com o auxílio das seguintes técnicas de análise de superfície: microanálise por EDX, mapeamento dos elementos, obtenção de imagens de MEV e difratometria de raios X (XRD). Estas análises de superfície revelaram também, uma distribuição homogênea do Hg, e a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície do substrato. A comparação entre os sistemas Pt-10% Ir-Hg e Pt-6% Rh-Hg sugere uma menor reatividade do substrato de Ir quando são empregadas as mesmas condições experimentais.

Palavras-chave: compostos intermetálicos, platina, ródio, irídio, mercúrio.

Abstract

The noble metals Pt, Rh and Ir and its alloys have many technological applications. Mercury can be considered a major contaminant of noble metals and their binary and tertiary alloys due to high reactivity and a corrosive action on the same. Because of this, the objective was to study the solid state reactions of the alloys Pt-6% Rh and Pt-10% Ir in the presence and absence of mercury, using electrochemical and thermogravimetry techniques. The preparation of systems for electrochemical and thermogravimetry (TG/DTG) studies consisted to make electrodepositions of mercury in the metallic substrate, using cyclic voltammetry techniques to generate a film of mercury and intermetallic compounds. From these studies, it was possible to show the actual attack of mercury on the substrate, and the formation of intermetallic compounds (PtHg, PtHg₂, RhHg₂ and PtHg₄), which were characterized using these analysis of surface techniques: EDX microanalysis, mapping of the elements, scanning electronic microscopy and X-ray diffraction (XRD). These analysis also revealed a homogeneous distribution of mercury, and the presence of an film of intermetallic compounds on the surface of the substrate. The comparison between the systems Pt-10% Ir-Hg and Pt-6% Rh-Hg suggesting a lower reactivity of Ir are used when the same experimental conditions.

Keywords: intermetallic compounds, platinum, rhodium, iridium, mercury.

Lista de Figuras

- Figura 1 - Célula eletroquímica: a) Eletrodo auxiliar (platina); b) Entrada de N_2 dentro e sobre a solução; c) Eletrodo de trabalho; d) Saída de N_2 ; e) Eletrodo de referência; f) saída de solução.....48
- Figura 2 - 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. ...51
- Figura 3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-6% Rh em solução de eletrólito de suporte ($E_i = E_f = 0,80V$, $E_{inv.1} = -0,30V$, $E_{inv.2} = 1,20 V$), $A_{eletrodo} = 0,47cm^2$53
- Figura 4 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-10% Ir em solução de eletrólito de suporte ($E_i = E_f = 0,80V$, $E_{inv.1} = -0,30V$, $E_{inv.2} = 1,00 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$54
- Figura 5 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-6% Rh em solução de eletrólito de suporte, ($0,025 \leq v \leq 0,500$) $V s^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,35 V$, $E_{inv.2} = 1,10 V$), $A_{eletrodo} = 0,50cm^2$63
- Figura 6 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 V s^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{Hg(l)} = 0,0615 mmol L^{-1}$)......65
- Figura 7 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 V s^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{Hg(l)} = 0,123 mmol L^{-1}$)......66
- Figura 8 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 V s^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{Hg(l)} = 0,246 mmol L^{-1}$)......66
- Figura 9 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 V s^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{Hg(l)} = 0,368 mmol L^{-1}$)......67
- Figura 10 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 V s^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{Hg(l)} = 0,490 mmol L^{-1}$).68
- Figura 11 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 V s^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{Hg(l)} = 0,612 mmol L^{-1}$).68
- Figura 12 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 V s^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{Hg(l)} = 0,916 mmol L^{-1}$).69

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(l)}} = 1,22 \text{ mmol L}^{-1}$).	70
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(l)}} = 2,41 \text{ mmol L}^{-1}$).	71
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,0615 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,20 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	72
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,123 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,20 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	73
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,246 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,20 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	74
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,368 \text{ mmol L}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	74
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,490 \text{ mmol L}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	75
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,612 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,40 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	76
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,40 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	76
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 1,22 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,35 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	77

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 2,41 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	78
Figura 24 – Correlação $i_p \times v$ para o processo de oxidação, dos experimentos apresentados na Figura 23. Intervalo de velocidade analisados: $0,025\text{-}0,500 \text{ V s}^{-1}$	79
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 4,73 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,55 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,45 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	79
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 5,86 \text{ mmol L}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	80
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 6,96 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,50\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40\text{V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	80
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,50\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40\text{V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	81
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 8,05 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,50\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40\text{V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$	81
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão ($0,25 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47\text{cm}^2$	84
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão ($0,20 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,22$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47\text{cm}^2$	85

- Figura 32 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,10 \leq E_{inv.1} \leq 0,10)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$86
- Figura 33 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,35 \leq E_{inv.1} \leq -0,15)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$87
- Figura 34 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,25 \leq E_{inv.1} \leq 0,50)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$88
- Figura 35 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,20 \leq E_{inv.1} \leq 0,25)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$89
- Figura 36 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,10 \leq E_{inv.1} \leq 0,15)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$90
- Figura 37 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,35 \leq E_{inv.1} \leq -0,15)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$91
- Figura 38 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,24 \leq E_{inv.1} \leq 0,50)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$92
- Figura 39 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,20 \leq E_{inv.1} \leq 0,24)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$92
- Figura 40 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,10 \leq E_{inv.1} \leq 0,15)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$93
- Figura 41 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,40 \leq E_{inv.1} \leq -0,15)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$93
- Figura 42 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: $(0,300 \leq E_{inv.1} \leq 1,042)V$ sobre a região anódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$94

Figura 43 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: $(0,313 \leq E_{inv.1} \leq 0,994)V$ sobre a região anódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$	95
Figura 44 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,15 \leq E_{inv.1} \leq -0,45)V$ sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47\text{cm}^2$	96
Figura 45 - Desconvoluções dos picos F, G, H, I, J para o ramo anódico do voltamograma apresentado na figura 44 em para: a) $E_{inv.} = 0,05V$, b) $E_{inv.} = -0,15 V$ e c) $E_{inv.} = -0,55 V$	96
Figura 46 - Curvas TG e DTG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-6% Rh ($30 \leq T \leq 600$) °C, $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$, vazão de $N_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.....	98
Figura 47 - Curvas TG normalizadas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre os sistemas: a) Pt-6% Pt-Hg; b) Pt-15% Rh-Hg [91]; c- Pt-20% Rh-Hg [92]; d) Pt-30% Rh-Hg [86]. $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$, vazão de $N_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$	100
Figura 48 - Espectro de EDX da lâmina Pt-6% Rh, branco.....	102
Figura 49 - Espectro de EDX obtidos para a lâmina Pt-6% Rh da superfície do grão da amostra submetida à voltametria cíclica na condição de $I = 0 A$ para a remoção do Hg(0) em: a) $E_\lambda = 0,80 V$; b) $E_\lambda = 1,00 V$; c) $E_\lambda = 1,30 V$	104
Figura 50 - Espectros de EDX obtidos para as amostras de Pt-6% Rh submetidas à análise térmica. Temperatura final de cada etapa da curva TG: a) 240 °C; b) 300 °C e c) 600 °C.	106
Figura 51 - MEV obtida para o eletrodo de trabalho de Pt-6% Rh não submetida ao ataque por Hg (branco), ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	109
Figura 52 - Mapeamento dos elementos da lâmina de Pt-6% Rh(ampliação de 200x): a) Pt e b) Rh.	110
Figura 53 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_\lambda = 0,80 V$, para $I = 0 A$, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.....	111
Figura 54 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_\lambda = 0,80 V$, para $I = 0 A$, para o sistema Pt-6% Rh-Hg: a) Pt; b) Rh; c) Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.....	112
Figura 55 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_\lambda = 1,00 V$, para $I = 0 A$, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.....	113

Figura 56 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,00$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-6% Rh-Hg: a) Pt; b) Rh; c) Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.....	114
Figura 57 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	115
Figura 58 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-6% Rh-Hg: a) Pt; b) Rh; c) Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.....	116
Figura 59 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 240$ °C, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	117
Figura 60 - Mapeamento dos elementos: a) Pt, b) Rh e c) Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 240$ °C, para o sistema Pt-6% Rh-Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.....	118
Figura 61 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 300$ °C, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	119
Figura 62 - Mapeamento dos elementos: a) Pt, b) Rh e c) Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 300$ °C, para o sistema Pt-6% Rh-Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.....	120
Figura 63 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600$ °C, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	121
Figura 64 - Mapeamento dos elementos: a) Pt, b) Rh e c) Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600$ °C, para o sistema Pt-6% Rh-Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.....	122
Figura 65 - Difratoograma de raios X da amostra de Pt-6% Rh (branco). Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$; Passo = $0,05^{\circ}$; Step Time = 1.0 s.	123

Figura 66 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-10% Ir em solução de eletrólito suporte, ($0,025 \leq v \leq 0,500$) $V s^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,00 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	130
Figura 67 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{Hg(l)} = 0,0615 mmol L^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,10 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	131
Figura 68 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{Hg(l)} = 0,123 mmol L^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,10 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	132
Figura 69 - Correlação $i_p \times v$ para o processo de oxidação, dos experimentos apresentados na Figura 68. Intervalo de velocidade analisados: $0,025-0,500 V s^{-1}$	133
Figura 70 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{Hg(l)} = 0,246 mmol L^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,10 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	133
Figura 71 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{Hg(l)} = 0,368 mmol L^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,10 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	134
Figura 72 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{Hg(l)} = 0,490 mmol L^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,35 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	135
Figura 73 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{Hg(l)} = 0,916 mmol L^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,35 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	135
Figura 74 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{Hg(l)} = 6,96 mmol L^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 V$, $E_{inv.1} = -0,30 V$, $E_{inv.2} = 1,10 V$), $A_{eletrodo} = 0,25cm^2$	136

Figura 75 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,10 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25\text{cm}^2$	137
Figura 76 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,35 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55)\text{V}$, sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29\text{cm}^2$	139
Figura 77 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,30 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,35)\text{V}$ sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29\text{cm}^2$	140
Figura 78 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,10 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,25)\text{V}$ sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29\text{cm}^2$	141
Figura 79 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,20 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,05) \text{ V}$ sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29\text{cm}^2$	142
Figura 80 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: $(0,435 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,989)\text{V}$ sobre a região anódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29\text{cm}^2$	143
Figura 81 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: $(0,455 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 1,024)\text{V}$ sobre a região anódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29\text{cm}^2$	144
Figura 82 - Curvas TG e DTG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-10% Ir/Hg ($30 \leq T \leq 600$) °C, $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$, vazão de $\text{N}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.....	145
Figura 83 - Espectro de EDX da lâmina Pt-10% Ir, branco.(procurar melhor resolução).....	146
Figura 84 - Espectro de EDX obtidos para a lâmina Pt-10% Ir da superfície do grão da amostra submetida à remoção eletroquímica do mercúrio para $I = 0 \text{ A}$ em: a) $E_\lambda = 0,40 \text{ V}$; b) $E_\lambda = 1,00 \text{ V}$; c) $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$	148
Figura 85 - Espectros de EDX obtidos para as amostras submetidas à remoção térmica do mercúrio. Temperatura final de cada etapa de curva TG: a) 185 °C ; b) 280 °C e c) 600 °C	150

Figura 86 - MEV obtida para a superfície do eletrodo de trabalho de Pt-10% Ir não submetida ao ataque por Hg (branco), ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	152
Figura 87 - Mapeamento dos elementos da lâmina de Pt-10% Ir (ampliação de 200x): a) Pt e b) Ir.....	153
Figura 88 - MEV do sistema Pt-10% Ir-Hg obtida posterior a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 0,40$ V, para $I = 0$ A, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x. ...	154
Figura 89 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 0,40$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-10% Ir-Hg: a) Pt; b) Ir; c) Hg.	155
Figura 90 - MEV do sistema Pt-10% Ir-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,00$ V, para $I = 0$ A, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	156
Figura 91 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,00$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-10% Ir-Hg: a) Pt; b) Ir; c) Hg.	157
Figura 92 - MEV do sistema Pt-10% Ir-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	158
Figura 93 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-10% Ir-Hg: a) Pt; b) Ir.	159
Figura 94 - MEV do sistema Pt-10% Ir obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 185$ °C, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	160
Figura 95 - Mapeamento dos elementos: a) Pt, b) Ir e c) Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 185$ °C, para o sistema Pt-10% Ir-Hg.	161
Figura 96 - MEV do sistema Pt-10% Ir obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 280$ °C, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	162
Figura 97 - Mapeamento dos elementos: a) Pt, b) Ir e c) Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 280$ °C, para o sistema Pt-10% Ir-Hg.	163

Figura 98 - MEV do sistema Pt-10% Ir obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600\text{ °C}$, ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.	164
Figura 99 - Mapeamento dos elementos: a) Pt, b) Ir e c) Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600\text{ °C}$, para o sistema Pt-10% Ir-Hg.	165
Figura 100 - Difratoograma de Raio X da amostra de Pt-10% Ir (branco). Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.	166
Figura 101 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $E_\lambda=0,40\text{ V}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.	167
Figura 102 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $E_\lambda=1,00\text{ V}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.	168
Figura 103 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $E_\lambda=1,30\text{ V}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.	169
Figura 104 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $T = 185\text{ °C}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.	170
Figura 105 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $T = 280\text{ °C}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.	172
Figura 106 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $T = 600\text{ °C}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.	172
Figura 107 - Curvas TG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-6% Rh ($30 \leq T \leq 600$) $^\circ\text{C}$, $\beta = 2,5; 5,0$ e $10,0\text{ °C min}^{-1}$, vazão de $\text{N}_2 = 100\text{ mL min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.	175
Figura 108 - Curvas TG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-10% Ir ($30 \leq T \leq 600$) $^\circ\text{C}$, $\beta = 2,5; 5,0$ e $10,0\text{ °C min}^{-1}$, vazão de $\text{N}_2 = 100\text{ mL min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.	176
Figura 109 - Curvas TG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Ir _{puro} ($30 \leq T \leq 600$) $^\circ\text{C}$, $\beta = 2,5; 5,0$ e $10,0\text{ °C min}^{-1}$, vazão de $\text{N}_2 = 100\text{ mL min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.	176

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades dos Metais Nobres: Pt, Rh e Ir	34
Tabela 2 - Propriedades dos Materiais e Aplicações Possíveis de Ligas de Metais Nobres	35
Tabela 3 - Percentagem atômica da lâmina Pt-6% Rh para os espectros, referente à Figura 49.....	105
Tabela 4 - Percentagem atômica para os espectros, referente à Figura 50.....	108
Tabela 5 - Caracterização dos compostos intermetálicos formados sobre a superfície do substrato posterior a remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 0,80$ V; $I = 0$ A. Radiação: $Cu_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	124
Tabela 6 - Caracterização dos compostos intermetálicos formados sobre o substrato posterior a remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,00$ V; $I = 0$ A. Radiação: $Cu_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	124
Tabela 7 - Caracterização dos compostos intermetálicos formados sobre o substrato posterior a remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,30$ V; $I = 0$ A. Radiação: $Cu_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	125
Tabela 8 - Caracterização das fases formadas para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg (0) para as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva TG: 180 e 240 °C; $\beta = 5$ °C min^{-1} ; atmosfera de N_2 ; vazão = 100 mL min^{-1} . Radiação: $Cu_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	127
Tabela 9 - Caracterização das fases formadas para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg (0) para as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva TG: 300 e 600 °C; $\beta = 5$ °C min^{-1} ; atmosfera de N_2 ; vazão = 100 mL min^{-1} . Radiação: $Cu_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°	128
Tabela 10 - Dados de emissão atômica para Hg, Pt e Rh, após eliminação parcial ou total do mercúrio, por aquecimento do substrato de Pt-06 % Rh, até as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva termogravimétrica	129
Tabela 11 - Percentagem atômica da lâmina Pt-10% Ir para os espectros, referente à figura 84.....	149
Tabela 12 - Percentagem atômica para os espectros, referente à figura 85.....	151

Tabela 13 - Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 0,40 \text{ V}$; $I = 0 \text{ A}$. Radiação: $\text{Cu}_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4 \text{ a } 70^{\circ}$	167
Tabela 14 - Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,00 \text{ V}$; $I = 0 \text{ A}$. Radiação: $\text{Cu}_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4 \text{ a } 70^{\circ}$	168
Tabela 15 - Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$; $I = 0 \text{ A}$. Radiação: $\text{Cu}_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4 \text{ a } 70^{\circ}$	169
Tabela 16 - 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: 185, 280, 600 °C; $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 ; vazão = 100 mL min^{-1} . Radiação: $\text{Cu}_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4 \text{ a } 70^{\circ}$	171
Tabela 17 - Dados de emissão atômica para Hg, Pt e Ir, após eliminação parcial ou total do mercúrio, por aquecimento do substrato de Pt-10 % Ir, até as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva termogravimétrica	173

Lista de abreviaturas e siglas

BIPM – Bureau Internacional de pesos e medidas

DTG – Termogravimetria derivada

EDX – Microanálise por dispersão de raios X

ICP-AES – Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado

“Mapping” – Mapeamento de elemento químico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MGP – Metais do grupo da platina

NASA – Administração Nacional do espaço e da aeronáutica

PVC – Policloreto de vinila

RHEED – “Reflection high energy electron diffraction”

STM – Microscopia eletrônica de tunelamento

TG – Termogravimetria

UPD – Deposição em subpotencial

VC – Voltametria cíclica

Lista de Símbolos

ϕ = função trabalho

$^{\circ}\text{C}$ = graus Celsius

ΔE = variação de potencial

Δm = variação de massa

2θ = ângulo de incidência

$C_{\text{Hg}(l)}$ = concentração de Hg(l)

E = potencial

E_{λ} = potencial de corte

E_f = Potencial final

E_i = Potencial inicial

$E_{\text{inv.1}}$ = Potencial de inversão 1 – Potencial Catódico

$E_{\text{inv.2}}$ = Potencial de inversão 2 – Potencial Anódico

E_p = Potencial do pico

$\text{Hg}(0)$ = mercúrio volumétrico

I = corrente

I_p = corrente de pico

v = velocidade de varredura

β = razão de aquecimento

Sumário

1	Introdução	31
2	Objetivos	33
2.1	<i>Geral</i>	33
2.2	<i>Específicos</i>	33
3	Levantamento Bibliográfico	34
3.1	<i>Propriedades dos metais nobres Pt, Rh e Ir e de suas ligas</i>	34
3.2	<i>Aplicações</i>	35
3.3	<i>A interação do mercúrio com as ligas</i>	38
3.4	<i>Estudos das reações em estado sólido dos metais puros e suas ligas com Hg</i>	41
4	Parte Experimental.....	46
4.1	<i>Reagentes e Soluções</i>	46
4.2	<i>Equipamentos</i>	47
4.3	<i>Eletrodos</i>	48
4.2	<i>Métodos</i>	49
4.2.1	Preparo das lâminas de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir.....	49
4.2.1.1	Tratamento térmico, limpeza e armazenamento	50
4.2.1.2	Construção dos eletrodos	50
4.2.2	Limpeza do Sistema Experimental.....	51
4.2.3	Montagem da célula de trabalho.....	52
4.2.4	Tratamento superficial dos eletrodos de trabalho	52
4.2.5	Estudo eletroquímico exploratório sobre os substratos metálicos de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir	55
4.2.6	Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre o substrato metálico Pt-6% Rh e Pt-10% Ir.....	55
4.2.7	Estudo eletroquímico da influência do avanço de potencial de inversão na região catódica sobre os picos na região anódica do voltamograma	56
4.2.8	Deposição eletroquímica de Hg(0) sobre a superfície dos substratos metálicos de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir para posterior avaliação de comportamento térmica	57
4.2.9	Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução	58
4.2.10	Preparo dos eletrodos laminares para obtenção das curvas termogravimétricas	58

4.2.11 Preparo da superfície das amostras para MEV, mapeamento de elementos e microanálise por EDX.....	60
4.2.12 Preparo dos eletrodos laminares para Difractometria de Raios X	60
4.2.13 Ataque das superfícies das lâminas de trabalho para análise química do Hg, Pt, Rh e Ir	61
5 Resultados e Discussão	62
5.1 Estudo eletroquímico exploratório sobre a liga de Pt-6% Rh	62
5.2 Estudo eletroquímico comparativo do substrato metálico Pt-6% Rh, na presença e ausência de Hg(I) em baixas concentrações.....	63
5.3 Estudo do comportamento eletroquímico para o sistemas Pt-6% Rh-Hg, em solução de Hg(I) em função da velocidade de varredura.....	71
5.4 Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presente na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-6% Rh-Hg	83
5.5 Estudo do comportamento térmico para o sistema Pt-6% Rh-Hg.....	97
5.6 Análise de Superfície para a lâmina Pt-6% Rh na ausência e presença de Hg eletrodepositado	101
5.6.1 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-6% Rh na ausência de Hg	101
5.6.2 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-6% Rh-Hg preparado por via eletroquímica	102
5.6.3 Microanálise por EDX das superfícies do substrato de Pt-6% Rh-Hg preparado por remoção térmica do Hg	105
5.6.4 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-6% Rh na ausência de Hg	109
5.6.5 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-6% Rh na presença de Hg preparadas por voltametria cíclica	110
5.6.6 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-6% Rh na presença de Hg preparadas por tratamento térmico...	116
5.6.7 Difractometria de Raios X para a amostra de Pt-6% Rh na ausência de Hg	122
5.6.8 Difractometria de Raios X para a amostra de Pt-6% Rh na presença de Hg submetidas à remoção eletroquímica	123
5.6.9 Difractometria de Raios X para a amostra de Pt-6% Rh na presença de Hg submetidas à remoção térmica do Hg (0)	125
5.6.10 Ataque das superfícies das lâminas de Pt-6% Rh para Análise Química do Hg, Pt e Rh	128
5.7 Estudo eletroquímico exploratório sobre a liga de Pt-10% Ir	129
5.8 Estudo do comportamento eletroquímico para o sistemas Pt-10% Ir-Hg, em solução de Hg(I) em função da velocidade de varredura.....	131

5.9 Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presente na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-10% Ir-Hg.....	138
5.10 Estudo termogravimétrico (TG) e termogravimetria derivada (DTG) para o sistemas Pt-10% Ir-Hg	144
5.11 Análise de Superfície para a lâmina Pt-10% Ir na ausência e presença de Hg eletrodepositado	146
5.11.1 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-10% Ir na ausência de Hg.....	146
5.11.2 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-10% Ir-Hg preparado por via eletroquímica	147
5.11.3 Microanálise por EDX das superfícies do substrato de Pt-10% Ir-Hg preparado por decomposição térmica	149
5.11.4 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-10% Ir na ausência de Hg.....	151
5.11.5 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-10% Ir na presença de Hg preparadas por voltametria cíclica.....	153
5.11.6 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Rh-10% Ir na presença de Hg preparadas por tratamento térmico ..	159
5.11.7 Difratometria de Raios X para amostra de Pt-10% Ir na ausência de Hg	165
5.11.8 Difratometria de Raios X para a amostra de Pt-10% Ir na presença de Hg submetidas à remoção eletroquímica	166
5.11.9 Difratometria de Raios X para a amostra de Pt-10% Ir na presença de Hg submetidas à remoção térmica do Hg(0)	170
5.11.10 Ataque ácido das superfícies das lâminas de Pt-10% Ir para Análise Química do Hg, Pt e Ir	173
5.12 Estudo da variação da razão de aquecimento sobre os sistemas Pt-6% Rh-Hg, Pt-10% Ir-Hg e Ir _{puro} -Hg.....	174
6 Conclusão	177
Referências	178

1 Introdução

Os metais nobres Pt, Rh e Ir e suas ligas Pt-Rh e Pt-Ir apresentam diversas aplicações tecnológicas. Dentre as inúmeras aplicações, são utilizados como catalisadores em escapamentos de veículos automotivos. Esses catalisadores do tipo alumina recoberta com platina têm sido empregados também no refinamento da gasolina.

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, com relação a baixa reatividade. Essas ligas são empregadas na fabricação de sensores para equipamentos de análise térmica (termopares).

Outra aplicação é a fabricação e desenvolvimento dos eletrodos, usando as ligas de Pt, para utilização em células a combustível, por estas ligas apresentarem a sensibilidade e a estabilidade necessária em meio ácido.

Um problema de grande importância, que os processos catalíticos podem apresentar, é o “envenenamento” do mesmo, devido à presença de certos íons metálicos, isso 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 binárias e terciárias, por apresentar alta reatividade e uma ação corrosiva sobre os mesmos. Por outro lado, o Hg, quando presente na fase volume e submetido às condições experimentais empregadas, como no processo de hidrogenação catalítica, por exemplo, utilizando-se a liga Pd-Pt, dando origem a produtos do tipo PdHg, PdHg₄, PtHg₄, Pd₂Hg₅, entre outros, cuja formação inibe o processo de catálise.

Devido a estes e outros fatores, têm-se investigado as reações em estado sólido entre Hg e o substratos laminares de Pt, Rh, Ir puros e suas ligas, Pt-Rh e Pt-Ir.

Os resultados, 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 de voltametria cíclica. Estes resultados para os substratos Pt-Rh e Pt-Ir permitem sugerir a formação de compostos de caráter covalente, a partir da correlação entre os picos.

A partir dos resultados de análise de superfície 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 de MEV, acompanhadas de microanálise por EDX e mapeamento de superfície para os elementos Rh e Hg, confirmando a presença de Hg nas subcamadas do substrato.

Os estudos com os sistemas Ir-Hg permitem caracterizar a presença de Hg nas subcamadas do substrato de Ir e sugerir a formação de uma nova superfície composta do substrato de Ir e sugerir 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.

Os experimentos eletroquímicos, de análise térmica, análise química e difratogramas de raios X, foram realizados no Instituto de Química, Campus de Araraquara na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. As análises de superfície (microscopia eletrônica de varredura, mapeamento dos elementos e microanálise por EDX) foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, com financiamento da Pós-Graduação em Química do IQ.

O início do desenvolvimento do trabalho foi em março de 2007, com o levantamento bibliográfico e o preparo das lâminas para obtenção dos resultados experimentais, sendo concluído em fevereiro de 2011, com a entrega da Tese.

2 Objetivos

2.1 Geral

Estudo das reações no estado sólido entre o mercúrio, depositado por via eletroquímica, e os substratos de Pt-10% Ir e Pt-6% Rh.

2.2 Específicos

- estudar os efeitos da remoção eletroquímica e térmica do Hg sobre as características físicas do substrato;
- caracterizar as possíveis fases metálicas formadas presentes no substrato, empregando métodos térmicos e eletroquímicos;
- estudar o efeito do teor de modificador (Ir ou Rh) na matriz (Pt) frente à ação corrosiva do Hg.

3 Levantamento Bibliográfico

Nesta revisão são apresentadas algumas propriedades e aplicações dos metais nobres e de suas ligas, além dos estudos já realizados dos sistemas Pt, Ir, Rh, Pt-Ir, Pt-Rh e Pt-Ir-Rh na presença de Hg eletrodepositado.

3.1 Propriedades dos metais nobres Pt, Rh e Ir e de suas ligas

Os metais nobres platina, ródio, irídio localizados nos períodos 5 e 6, grupos 9 e 10, no bloco d da tabela periódica, são sólidos metálicos brilhantes á temperatura ambiente, formam ligas entre si e possuem excelentes propriedades catalíticas. Além disso, estes metais e suas ligas são resistentes a corrosão, são estáveis em altas temperaturas e possuem boas propriedades elétricas [1].

Determinadas propriedades dos metais são citadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Propriedades dos Metais Nobres: Pt, Rh e Ir

	Platina	Ródio	Irídio
Massa atômica (u)	195,084	102,905	192,217
Ponto de Fusão (°C)	1768,4	1964	2446
Ponto de Ebulição (°C)	3825	3695	4428

Algumas propriedades e aplicações das ligas de platina fabricadas pela Heraeus Vectra[®] são apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Propriedades dos Materiais e Aplicações Possíveis de Ligas de Metais Nobres

Material	Faixa de Fusão (°C)	Propriedades do material	Aplicações Possíveis
Pt-3% Ir Pt-10% Ir Pt-20% Ir	1772-1773 1780-1800 1830-1855	A resistência mecânica, térmica e à corrosão aumentam com o teor crescente de irídio. As ligas platina-irídio sofrem uma maior perda de peso em atmosferas oxidantes.	Equipamentos de laboratório ou componentes estruturais expostos a efeitos mecânicos, térmicos e corrosivos severos.
Pt-10% Rh Pt-20% Rh	1840-1870 1870-1910	A resistência mecânica, térmica e à corrosão aumentam com o teor crescente de ródio. Uma vantagem das ligas platina-ródio é que somente ocorre uma perda de peso mínima, mesmo em atmosferas oxidantes.	Equipamento de laboratório para uso pesado, eletrodos, buchas para fibras de vidro e materiais de revestimento para componentes que contenham vidro fundido.

Fonte: Informações Técnicas – Heraeus Vectra[®] (<http://www.heraeusvectra.com.br/portugues/informacoestecnicas>)

3.2 Aplicações

Os metais do grupo da platina (MGP) e suas ligas possuem diversas aplicações, sendo que o emprego de catalisadores nas indústrias automobilísticas é amplamente estudado [2]. As indústrias que utilizam catalisadores suportados em matrizes inertes (alumina, SiC, carvão, amianto) [3-8] preparam novos substratos metálicos incorporando outros elementos da tabela periódica (Re, Ir, Pd, Ru, etc) com função de aumentar o tempo de vida dos catalisadores e caracterizar uma maior seletividade. O funcionamento destes eletrodos modificados está baseado no fato de que, estando presentes em pequena proporção, os substratos metálicos incorporados permaneçam nas subcamadas modificando as propriedades do catalisador através de um processo de interação eletrônica, entretanto, mantendo a platina exposta como superfície catalisadora.

Catalisadores de Pt-Rh têm sido empregados na oxidação de H₂ [8], o ródio é um componente comum do catalisador de três vias utilizadas para a simultânea

conversão de óxidos de azoto, monóxido de carbono, e hidrocarbonetos em escapamentos de automóveis [9-11]. Filmes finos de ródio [12] e seus compostos têm sido amplamente utilizados como mediadores de elétrons para o desenvolvimento de novos sensores [13]. São freqüentemente utilizados para realizar reações catalíticas, catalisadores de sistemas de múltiplos componentes constituídos por dois ou mais componentes do metal ativo ou ambos os componentes de metal e do óxido [14]. Neste sentido, Vukovic [15] estudou o comportamento eletroquímico do ródio em solução de HClO_4 e demonstrou que a rugosidade da superfície depende da densidade de corrente e do tempo de eletrodeposição. A eletrodeposição de Rh sobre Pt em solução de HClO_4 , utilizando as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e microbalança de cristal de quartzo [16] determinou as principais características relacionadas à formação de óxidos de ródio depositados sobre a platina.

Estudo com catalisadores de Pt-Rh e Pt-Ru-Rh vêm buscando o seu emprego na eletro-oxidação do metanol [17], enquanto catalisadores de Pt-Sn têm sido estudados em célula de combustível direta de etanol [18-19]. Nanopartículas da liga de Pt-Rh foram sintetizadas a fim de aumentar a estabilidade de metanol para o uso nas células diretas [20]. Catalisadores com platina pura não são muito apropriados para a eletro-oxidação de etanol, por serem envenenados pelos intermediários fortemente adsorvidos (CO adsorvido é uma das principais fontes de envenenamento), mas a combinação da Pt com um segundo ou um terceiro metal é um modo apropriado para modificar as suas propriedades eletrocatalíticas. Das diferentes composições das ligas de Pt-Rh estudadas, o melhor comportamento na oxidação do etanol foi observado para o eletrodo de Pt-26% Rh [21-23].

Ligas binárias de platina (Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Sn, Pt-Pd suportada sobre carbono, Pt-Pd/C) foram utilizadas para investigar as reações de adsorção e dessorção de hidrogênio por voltametria cíclica em meio ácido [24]. O comportamento catalítico, privilegiado, observado para o sistema Pt-Ru/C foi atribuído ao efeito sinérgico do segundo metal, Ru, o qual pode causar forte adsorção do hidrogênio.

Wang e colaboradores [25] realizaram estudos referentes aos calores de adsorção de oxigênio molecular e fenômenos de oxidação de metais do grupo da platina suportados em alumina (Pd, Pt e Rh) empregando a técnica simultânea TG-DSC para uma ampla faixa de temperatura entre 280 e 900 K. A oxidação ocorreu

em três etapas, sendo: 1- adsorção da superfície ($T < 300 \text{ K}$); 2- penetração progressiva de íons adsorvidos; 3- oxidação completa formando óxidos estáveis ($700\text{-}900 \text{ K}$) para catalisadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como muitos conversores catalíticos utilizam os MGP, e estes são emitidos no ambiente, Schmid **[26]** estudou os efeitos da Pt, Pd e Rh sendo comparados com Cd, Ni e Cr na viabilidade celular e resposta ao estresse oxidativo utilizando sais metálicos solúveis. Foram estudados nas células humanas epiteliais brônquicas. Apesar de Rh(III) apresentar pouco influência, tanto Pt (II) e Pt (IV), bem como Pd (II) tiveram efeitos significativos sobre a viabilidade das células em níveis comparáveis ao Cd(II) e Cr (VI). Os resultados confirmaram os fortes efeitos dos MGP sobre o metabolismo celular e enfatizaram a necessidade de novos estudos de suas propriedades tóxicas.

Estudos de oxidação de amônia **[27-29]**, com catalisador de Pt-Rh, incluindo pesquisas de espectrometria de massa das espécies gasosas formadas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X foram feitos antes e depois da reação com a participação do catalisador. A aparência das reconstruções das superfícies do catalisador depende fortemente do teor de Rh **[30]**.

Ligas de Pt-Ir, apresentando diferentes composições em Ir (entre 20 e 30%), são utilizadas no preparo de pontas para microscopia eletrônica de tunelamento (STM), o uso dessas ligas deve-se a elevada dureza quando comparada a Pt pura e a baixa reatividade química. As ligas de Pt-Rh também são estudadas com a mesma finalidade, mantendo as mesmas características quanto a reatividade química, porém, sua dureza não é tão elevada quanto à apresentada pela liga de Pt-Ir **[31-35]**. Outra aplicação para as ligas de Pt-Rh e Pt-Ir é a fabricação de sensores para equipamentos de Análise Térmica **[36]**, neste mercado, vários termopares são construídos com ligas de Pt-Rh, de diferentes composições, que trabalham sob temperaturas de até $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ **[37]**.

Sensores similares são empregados na tecnologia aeroespacial **[38]**. Estudos realizados pela NASA de um sistema composto por um material de rênio (Re) e um substrato de irídio oferecem a possibilidade de aplicação da liga a altas temperaturas. O sistema chega a uma temperatura máxima de $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, o que permite um excelente desempenho para os tipos específicos de propulsores utilizados. Apesar do bom desempenho do sistema de Ir/Re, a tecnologia ainda não foi utilizada em vôo devido a preocupações de fabricação e de engenharia. Há um

esforço da NASA e da indústria para desenvolver motores de avião de Ir/Re, principalmente para aplicações que exigem altos níveis de impulso [39].

Um problema constante e de acentuada importância nos processos catalíticos é a presença de certos íons metálicos, potencialmente ativos, que possuem como propriedade a capacidade de envenenamento das superfícies catalíticas. O mercúrio destaca-se em meio aos elementos químicos que atuam como agentes de envenenamento [40].

3.3 A interação do mercúrio com as ligas

O mercúrio quando presente na fase volume e submetido às condições experimentais empregadas, por exemplo, nos processos de hidrogenação catalítica, utilizando a liga de Pd-Pt (temperatura entre 290-350 °C), fornece produtos do tipo PdHg, PdHg₄, PtHg₄, Pd₂Hg₅, etc., cuja formação inibe o processo de catálise. [41,42].

Um parâmetro importante a ser considerado no processo de envenenamento do substrato, é a diferença no raio atômico entre os metais do substrato e do elemento contaminante [40,42-46], resultando numa considerável fragilização do substrato, a ponto destes substratos, os metais puros Pt, Rh, Ir e as ligas de Pt-Rh, Pt-Ir, Pd-Pt, serem atacados por ácidos ou misturas de ácidos (com exceção da água régia), sendo que na ausência de mercúrio este fato não é observado [40, 42-51].

Encontra-se no Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), em Sèvres, na França um protótipo de massa padrão. Formado por uma liga de Pt-10% Ir, possuindo 39 milímetros de diâmetro e altura, apresentou a massa diminuída desde 1889 (50 microgramas a menos) [52]. Os padrões para metro e segundo, por exemplo, agora são fundamentados em fenômenos naturais. O metro foi redefinido relativamente a uma constante física fundamental, a velocidade de propagação da luz no vácuo. O segundo é definido a partir da duração de uma transição eletrônica entre dois níveis específicos de energia entre os níveis hiperfinos do estado padrão não perturbado, num átomo puro de Césio. Estudos estão sendo feitos para uma

definição de massa que dependa apenas de propriedades constantes da natureza [52].

Foi realizada a eletrodeposição de Hg sobre platina aplicando técnicas potenciodinâmicas, e a topografia do eletrodo de platina foi caracterizada por microscopia de tunelamento. O uso desse tipo de substrato de platina fornece informações sobre processos de superfície que não são facilmente detectadas na platina convencional [53].

Foram utilizadas as técnicas de microscopia de tunelamento e RHEED (Reflection high energy electron diffraction), para caracterizar filmes de mercúrio eletrodepositado sobre eletrodos de Pt(111) em temperatura ambiente. Dependendo da quantidade de depósito de Hg, dois modos diferentes de crescimento foram observados. Aumentando a quantidade de depósito de mercúrio para 20 monocamadas ou mais, observou-se camadas das ligas PtHg_2 e PtHg_4 , que teve um crescimento epitaxial resultando na minimização da energia da superfície [54].

Ultramicroeletrodos de Ir tiveram sua superfície modificada com mercúrio eletrodepositado e a superfície foi investigada através de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. Imagens de força atômica revelaram acumulações que estavam na forma de pirâmide e tinha uma tendência de formar cluster. A análise elementar do cluster empregando a técnica de EDX, acoplada a microscopia eletrônica de varredura, permitiu a identificação de mercúrio e uma pequena quantidade de cloreto. As acumulações foram determinadas como cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), a contaminação por cloretos foi sugerida como sendo proveniente do eletrodo de referência. A eliminação da contaminação por Hg(I) permitiu, assim, o estudo da superfície sem a presença do mesmo.

Desta forma, fica registrado o fato de que o conhecimento da interação mercúrio com metais nobres ou suas ligas é importante, tanto para a ciência dos materiais, da catálise química, como também da eletroquímica desses materiais.

Os diagramas de fases para os sistemas Pt-Rh, Pt-Ir, Pt-Hg, Hg-Rh e Hg-Ir estão apresentados na literatura [56-60]. Para o sistema Pt-Rh e Pt-Ir, os diagramas revelam a presença de três fases, sendo: uma região monofásica; uma região bifásica; e uma fase líquida para temperaturas superiores a 1769 °C.

Por outro lado, o diagrama de fase para o sistema Pt-Hg consiste de: uma fase líquida; uma solução sólida de mercúrio em platina; compostos intermetálicos (PtHg_4 e PtHg_2) estáveis termicamente até aproximadamente 500 °C; e uma fase

sólida de Hg apresentando uma baixa solubilidade de Pt. O sistema Rh-Hg apresenta comportamento semelhante ao sistema Pt-Hg.

O sistema Ir-Hg, por sua vez, não apresenta a formação de compostos intermetálicos, esta característica é favorável para a confecção de eletrodos de Hg suportados sobre Ir, devido à baixa solubilidade no mercúrio metálico. Porém, a alta dureza do Ir dificulta o manuseio deste metal para a obtenção dos eletrodos. Assim, foram sugeridos, na literatura, substratos que agrupassem a baixa reatividade do Ir e a maleabilidade de outros metais como a Pt e o Rh [42,45,46]. A liga Pt-20% Ir foi sugerida como substrato adequado para a confecção de microeletrodos, porém, a formação de compostos intermetálicos com a Pt, confirma a ação do Hg sobre o substrato [61].

A formação dos compostos intermetálicos $PtHg_4$, $PtHg_2$ e $PtHg$, para o sistema Pt-Hg foram caracterizados empregando diferentes técnicas: difratometria de raios X, termogravimetria e eletroquímica [62-65].

A formação e redução de filmes de óxidos na superfície do Ir ocorre de maneira desigual quando comparado aos outros metais do grupo da Pt. O estudo da eletrodeposição destes filmes na superfície de Ir permitiram evidenciar que a transição da monocamada ou submonocamada do óxido para a camada de óxido hidratado é seguida por um aumento progressivo na sua espessura com o aumento do potencial e que esta depende muito do potencial de inversão do sentido de varredura [66].

Kounaves e Buffle [67,68] procuraram identificar os substratos menos reativos frente ao mercúrio, objetivando preparar filmes finos e estáveis de Hg, considerando a baixa solubilidade do substrato no Hg e a máxima força de atração para a interação Hg-substrato. Os estudos apontam um aumento da rugosidade do substrato após a remoção do mercúrio, sugerindo que a interação Ir/Hg altera a microestrutura superficial do irídio. Estes estudos evidenciaram a presença de Hg metálico na forma de pequenas esferas de 1 - 5 μm sobre a superfície do eletrodo, que após o processo de dissolução anódica mostram um aumento na rugosidade do substrato [55].

Encontra-se descrito na literatura o preparo de eletrodos de mercúrio empregando os MGP e suas ligas (Pt- Rh, Pt-Ir, Pt-Rh-Ir), porém constataram-se problemas relacionados à formação de compostos intermetálicos [42-46,63,64,67-74]. A presença destes intermetálicos em suspensão na fase volume do Hg,

proporciona distorções quando se estudam os processos de eletrodos [61], porém, a literatura considera que não ocorre a formação destes compostos sobre a superfície da liga de Pt-Ir [64].

Ligas de platina preparadas empregando metais nobres encontram diversas aplicações além da fabricação de eletrodos. Devido às ligas de Pt-Ir possuírem uma menor reatividade que os MGP, elas vem sendo utilizadas na eletro-redução de nitratos [75]. Filmes finos de Ir, Rh e Rh-Ir depositados com laser pulsado, têm sido empregados em matrizes de microeletrodos, atuando como sensores para a determinação de traços de metais pesados [76,77].

3.4 Estudos das reações em estado sólido dos metais puros e suas ligas com Hg

As reações em estado sólido, na interface metal-mercúrio foram estudadas para os elementos puros Pt, Rh, Ir, suas ligas binárias (Pt-Ir e Pt-Rh) e terciárias (Pt-Rh-Ir) para diferentes percentagem do elemento modificador do substrato de Pt.

Os substratos de platina, ródio e irídio puros, estudados pela técnica de voltametria cíclica, tendo sido investigados os processos de eletrodeposição e remoção do mercúrio, permitindo sugerir a formação de compostos de caráter covalente, a partir da correlação entre a separação de picos (ΔE), e a diferença da função trabalho para o metal do substrato e o mercúrio ($\phi_M - \phi_{Hg}$) [43,49,51,78-80].

Para o sistema Rh-Hg foi possível, a caracterização do composto intermetálico $RhHg_2$ como sendo o principal produto formado sobre o substrato, após a remoção do Hg, utilizando técnicas de análise de superfície [47-49,81]. O emprego da técnica de análise térmica permitiu a realização de uma investigação detalhada do processo de dessorção térmica do Hg presente no substrato de Rh. Nesse estudo, ao final de cada etapa da curva de perda de massa, foram realizadas microanálise por EDX, microscopia eletrônica de varredura e mapeamento de superfície para os elementos Hg e Rh, bem como a confirmação da presença de Hg nas subcamadas do Rh [49].

Estudos eletroquímicos, empregando a técnica de voltametria cíclica repetitiva, referentes à formação de filmes finos de óxido sobre irídio, em soluções $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$ e $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3/\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, acompanhados pelas técnicas de análise de superfície (microanálise por EDX, mapeamento de elementos químicos, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão) revelaram a formação de um filme fino de óxido de irídio presente sobre o substrato. A formação deste filme está relacionada ao avanço do potencial sobre a região de descarga de O_2 , ocorrendo concomitante com a deposição/remoção do Hg.

Porém, para os experimentos realizados na presença de Hg(I) , a eletrodeposição do mercúrio, na forma de um filme fino de mercúrio na condição de UPD (“underpotential deposition” – deposição em subpotencial) pode ser observada para soluções de concentração de $(3,50 \times 10^{-7} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 3,56 \times 10^{-6}) \text{ mol L}^{-1}$. Assim, em havendo a presença do Hg em solução este promoverá contaminação prévia do substrato e, como consequência, alterações do perfil voltamétrico. Por outro lado, a obtenção de um filme de mercúrio, com a presença de mercúrio volumétrico, ocorre para valores de concentração de Hg(I) superior a $3,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ [43,47,79].

Curvas TG, obtidos para o sistema Ir-Hg, permitiram sugerir a ocorrência da dessorção de Hg em pelo menos três etapas, sendo duas consecutivas e de estabilidade térmica alta, associadas à remoção de Hg volumétrico e uma monocamada adsorvida ao substrato (Hg atividade), respectivamente, e a terceira etapa de estabilidade térmica baixa, associada à remoção de Hg das subcamadas do metal. Os estudos termoanalíticos permitiram caracterizar a presença de Hg nas subcamadas do Ir e sugerir a formação de uma nova superfície composta de Hg e Ir, porém sem a formação de compostos intermetálicos. A presença de Hg nas subcamadas do Ir foi evidenciada a partir da verificação de um acentuado aumento na rugosidade da superfície do Ir quando da dessorção térmica do Hg, e do acompanhamento da redução do teor de Hg, presente na superfície a partir dos resultados de microanálise por EDX [47,79].

A eletrodeposição de Hg sobre Pt_{pura} foi estudada para identificar a possível formação de compostos intermetálicos [42,78,82,83]. O filme homogêneo de Hg formado sobre a superfície da lâmina de Pt foi caracterizado e os compostos intermetálicos formados sobre o substrato foram identificados como: PtHg_4 , PtHg e PtHg_2 . Curvas TG para o sistema Pt-Hg permitiu identificar pelo menos três etapas

de perda de massa. Na primeira etapa de perda de massa, entre 30-147 °C, somente o Hg volumétrico foi removido e um filme de PtHg₄ foi identificado por XRD. Na segunda etapa de perda de massa, 147 a 240 °C, o filme de PtHg₄ foi convertido em Pt e Hg_(vapor). A última etapa de perda de massa, 240 a 900 °C, processo lento de perda de massa, foi descrita como sendo devido, inicialmente, a: 1- formação de PtHg₂ + Pt(Hg) numa reação de decomposição eutectóide da espécie PtHg: PtHg → PtHg₂ + Pt(Hg); 2- a subsequente decomposição da espécie PtHg₂ → Pt + 2 Hg_(vapor); e 3- para temperaturas superiores a 400 °C até 900 °C a remoção do Hg presente, difundido para as subcamadas do substrato. A formação da solução sólida causou uma grande instabilidade na superfície, atribuída ao fator tamanho atômico entre o Hg e Pt, facilitando o ataque de solução ácida (HCl e HNO₃) sobre a superfície, com a solubilização de Ptⁿ⁺ e Hg²⁺. Os estudos realizados por MEV e microanálise por EDX permitiram constatar a presença de uma superfície, para a lâmina de Pt obtida a temperatura de 900 °C, consideravelmente menos rugosa e livre de mercúrio.

As termogravimetrias associadas às técnicas de análise de superfície para o substrato de Pt-20% Ir permitiram a determinação dos compostos intermetálicos formados e a constatação da presença de Hg nas subcamadas dos substratos estudados [45,46]. O sistema composto por Pt-20% Ir-Hg sugere que esta interface é constituída por um sistema de pelo menos três camadas, sendo: 1- na primeira região, próxima ao Hg volumétrico, existe uma camada de intermetálico Pt-Hg com granulometria micrométrica contendo regiões, de pequena área, recobertas por Hg metálico; 2- na segunda região ocorre uma mistura de pelo menos duas espécies de intermetálicos, PtHg₂ e PtHg₄, com tamanho de grão micrométrico; 3- na terceira região ocorre uma camada de Pt-Ir modificada pela presença do Hg, formando uma solução sólida e rica em Ir.

Assim, na referida camada e, portanto, abaixo desta interfase complexa o substrato não exhibe as concentrações de Pt e Ir da fase volume, apresentando-se enriquecida em Ir. O enriquecimento em irídio deve, possivelmente, estar associado a um processo de segregação do Ir, durante a etapa de solubilização e transporte da Pt para o seio do Hg volumétrico. A presença desta região enriquecida em Ir dá origem a uma barreira de difusão. Esta barreira atuaria dificultando a difusão do Hg para as subcamadas do substrato e, desta forma, impedindo a remoção da Pt da matriz do substrato para a região do Hg volumétrico.

A formação de amálgama entre platina e mercúrio é fato descrito e bem explorado na literatura [44,45,63,65,67,68]. Por sua vez, a liga de Pt-20 % Ir, é apresentada na literatura como sendo um substrato adequado para a construção de eletrodos de mercúrio [64]. Esta indicação está baseada em dois fatores: 1- a não solubilização do Ir pelo mercúrio (não há formação de fases para o sistema Ir-Hg) o que confere à liga uma baixa solubilidade no mercúrio; 2- a baixa tensão de estiramento apresentado pela liga quando comparada com o metal puro (Ir).

Para o sistema Pt-30% Ir, os resultados de curvas TG sugerem que o processo de perda de massa ocorre em quatro etapas [71]. A primeira etapa ocorre de 30 a 140 °C, atribuída à remoção do Hg volumétrico. Comparando com o sistema Pt-20% Ir [45] um aumento significativo na quantidade de mercúrio volumétrico eliminado foi verificado para o sistema Pt-30% Ir (eliminação de aproximadamente 18% ou mais). Esse resultado é coerente com uma menor quantidade de Hg interagindo com o substrato Pt-30 % Ir, uma vez que este é considerado o menos reativo.

A segunda etapa de perda de massa, ocorre entre 140-160 °C, e foi atribuída a decomposição térmica do composto intermetálico PtHg₄, os resultados de raio X comprovaram a presença deste intermetálico para amostra individual aquecida até a temperatura de 160 °C.

A última etapa da curva, foi atribuída a decomposição de PtHg₂ e a remoção de Hg das subcamadas da liga de Pt-30% Ir.

Os resultados de difratometria de raio X, microanálise por EDX, MEV, obtidos para a amostra aquecida até 160 °C e para as amostras preparadas por voltametria cíclica, juntamente com a interpretação dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema empregando-se baixas concentrações de Hg(I) em solução, permitiram a identificação da presença de compostos intermetálicos de Pt-Hg, como descrito para os resultados de termogravimetria, porém não foram detectados compostos de Ir-Hg.

Os autores, comparando os resultados de voltametria cíclica com os de curvas TG sugeriram uma correlação entre as etapas de perda de massa e os picos voltamétricos da voltametria cíclica. Outra comparação realizada pelos autores entre os perfis de corrente x potencial e os respectivos valores de potenciais de picos de oxidação dos intermetálicos para diferentes sistemas investigados, permitiram sugerir que o sistema Pt-30% Ir-Hg, tem um comportamento semelhante aos sistemas Pt-30% Rh [84-88], Ir_{puro} e aproxima-se do Pt-15% Ir-15% Rh-Hg [87].

Os sistemas Pt-10% Rh-Hg [42,44], Pt-15% Rh-Hg [89-91], Pt-20% Rh-Hg [92-94] apresentam comportamento térmico, quando comparados com o sistema Pt-30% Ir-Hg.

As ligas de Pt-Rh, de composições do elemento modificador 10, 15 e 20%, apresentam no processo de remoção térmica do Hg eletrodepositado e a decomposição dos intermetálicos formados.

As curvas TG revelam a presença de quatro etapas de perda de massa, sendo a primeira atribuída à remoção térmica do Hg eletrodepositado na forma de Hg metálico. A segunda etapa é atribuída à decomposição de PtHg_4 (determinado por XRD), enquanto a terceira etapa é atribuída à decomposição de uma solução sólida de RhHg_2 e PtHg_2 . A última etapa esta relacionada à remoção de Hg das subcamadas dos substratos.

Os resultados de voltametria cíclica apresentam certa concordância com a curva TG, observa-se que a primeira etapa da curva corresponde a um pico de oxidação na voltametria cíclica. A segunda e a terceira etapa correspondem a oxidação dos intermetálicos RhHg_2 e PtHg_2 .

O sistema Pt-30% Rh, apresenta três etapas de perda de massa no processo de dessorção térmica do Hg [86], estando em concordância com o observado para os sistemas Pt-20% Ir, $\text{Pt}_{\text{puro}}\text{-Hg}$ e $\text{Rh}_{\text{puro}}\text{-Hg}$.

Devido a grande quantidade de aplicações, o estudo das reações em estado sólido dos sistemas Pt-6% Rh e Pt-10% Ir na ausência e presença, serão discutidos nos próximos capítulos.

4 Parte Experimental

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram:

- “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;
- Micropipetas com capacidades de 2,50 μL a 1000 μL ;
- Contato elétrico tipo jacaré para construção dos eletrodos;
- Ligas de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir, preparadas a partir de uma matriz com 6,25 cm^2 de área (2,5 x 2,5 cm), Hereaus Vectra Ltda.

4.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes P. A. utilizados no preparo das soluções estão listados a seguir:

- Nitrato de potássio P.A., marca Merck, 99%;
- Ácido nítrico P.A., marca Merck, 65%, $d = 1,39 \text{ g/cm}^3$;
- Ácido sulfúrico P.A., marca Merck, 98%, $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$;
- Nitrato mercurioso, ACS, 98%;
- Extran neutro 5% (v/v): utilizado para limpeza da célula de trabalho;
- HNO_3 50% (v/v): utilizado para limpeza das lâminas de Pt-6% Rh e Pt- 10% Ir e do eletrodo auxiliar de Pt;
- HNO_3 5% (v/v): para lavagem da célula de trabalho e dos demais aparatos experimentais utilizados;
- KNO_3 1,00 mol L^{-1} – pH 1, solução de eletrólito suporte;
- HgNO_3 0,123 mol L^{-1} , solução estoque.

4.2 Equipamentos

Para a obtenção dos resultados experimentais utilizou-se os seguintes equipamentos:

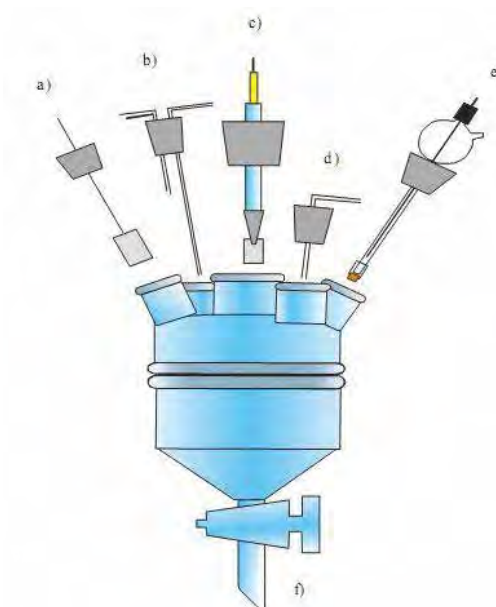
- Laminador mecânico com controle de espessura, para laminar as ligas de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir, com espessura final de 60 μm
- Para o recozimento da lâmina de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir, foi utilizada uma mufla, modelo EDG 7000 – EDGCON 3P – marca EDG EQUIPAMENTOS;
- Para a limpeza do material, foi empregado um equipamento para banho de ultrassom marca “ULTRASONIC CLEANER” – modelo UNIQUE USC 1450;
- Para medir a massa das lâminas foi utilizada uma balança analítica eletrônica modelo AG 204 – marca METTLER TOLEDO;
- Para o estudo de voltametria cíclica foi utilizado um potenciostato MICROQUÍMICA MQPG-01, interfaceado com um computador tipo “PC” (“Personal Computer”) com o programa de aquisição de dados MQPG.EXE (MS-DOS);
- Para o tratamento de desconvolução dos dados obtidos por voltametria cíclica foi empregado o programa de tratamento de dados gráficos MICROCAL ORIGIN v. 8,0 “MICROCAL SOFTWARE”, INC;
- Para a obtenção das curvas TG/DTG utilizou-se o módulo de análise térmica simultânea modelo SDT 2690, “SIMULTANOUS DTA-TGA”, modelo TA Instruments;
- Para obtenção das microscopias eletrônicas de varredura, mapeamento dos elementos químicos, microanálise por EDX utilizou-se um microscópio eletrônico marca PHILIPS modelo XL30TMP com um microanalisador marca OXFORD modelo 6650 acoplado;
- Para a obtenção dos difratogramas de raios X, utilizou-se um difratômetro marca SIEMENS, modelo D5000.
- Para a análise química dos íons metálicos de Pt, Rh e Ir, presentes nas soluções preparadas a partir da dissolução dos compostos formados na interação Hg-substratos, foi empregado um Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), marca “Thermo Jarrell Ash”, modelo IRIS/AP;
- Para o tratamento dos dados de difratometria de raios X foi empregado o programa AFPAR para a geração das fichas referentes aos protótipos para os sistemas

PtHg, PtHg₂, PtHg₄, Pt, Rh, Hg, HgO₂, HgO, IrO₂, RhHg₂, PtO, PtO₂, Pt₃O₄, Rh₂O₃, PtRh, PtIr, Ir.

4.3 Eletrodos

As medidas eletroquímicas foram realizadas empregando-se uma célula eletroquímica de vidro que permite a troca de solução matriz, de compartimento único com capacidade de 10 mL, possuindo uma tampa de vidro esmerilhada com cinco entradas, para colocação de três eletrodos e dois borbulhadores de gás e uma saída (**Figura 1**), sendo:

- eletrodo auxiliar de Pt, com 2 cm² de área total;
- entrada de gás (N₂) na solução (borbulhamento);
- eletrodo de trabalho de: Pt-6% Rh e Pt-10% Ir, com área aproximada de 0,50 cm²;
- entrada de gás (N₂) acima da solução (para manter a atmosfera inerte);
- eletrodo de referência de Ag | AgCl | KNO₃(sat);
- saída da solução.



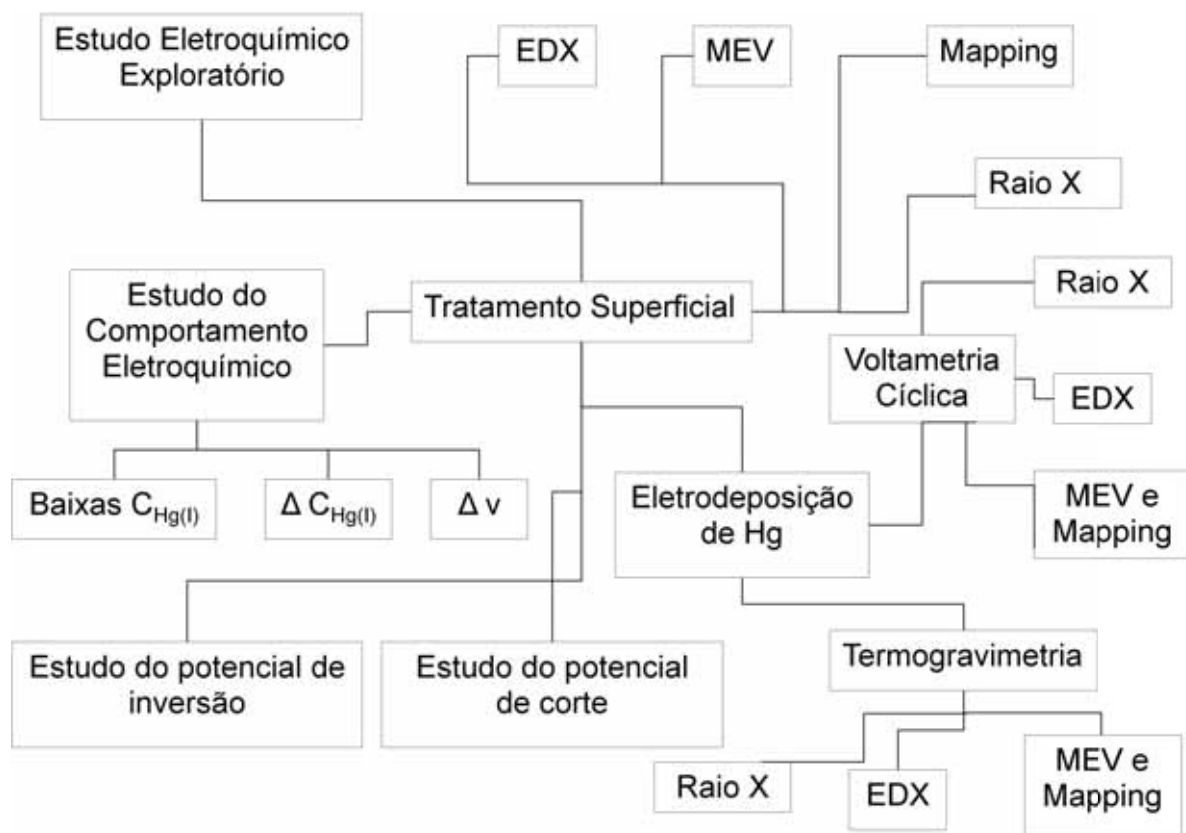
Fonte: Dissertação de Mestrado de Gledison Rogério de Souza (2004) – p. 31 [92]

Figura 1 - Célula eletroquímica: **a)** Eletrodo auxiliar (platina); **b)** Entrada de N₂ dentro e sobre a solução; **c)** Eletrodo de trabalho; **d)** Saída de N₂; **e)** Eletrodo de referência; **f)** saída de solução.

A célula eletroquímica foi colocada em uma gaiola de Faraday, perfurada no topo para receber os cabos dos eletrodos e para alimentação do gás inerte (N_2).

4.2 Métodos

Diagrama de blocos utilizados na realização dos experimentos:



4.2.1 Preparo das lâminas de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir

O preparo das lâminas está baseado inicialmente no tratamento térmico, limpeza, armazenamento e construção dos eletrodos.

4.2.1.1 Tratamento térmico, limpeza e armazenamento

Lâminas matrizes de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir de aproximadamente 4,0 cm², após passarem pelo processo de recozimento (em mufla) foram segmentadas em oito partes de 1,20 cm x 0,4 cm (com área total de aproximadamente 0,48 cm²). O processo de recozimento foi realizado com aquecimento lento, da temperatura ambiente até atingir 1000 °C, que foram mantidos por 8 horas, sob vazão constante de N₂, mesmo durante o resfriamento à temperatura ambiente.

Depois de segmentadas foram levadas ao equipamento de ultra-som, submersas em solução aquosa de Extran 5% (v/v) e água tipo Mili-Q, durante um período de quarenta e cinco minutos. Posteriormente, a solução de Extran foi substituída por HNO₃ 50% (v/v) e deixada no ultra-som pelo mesmo tempo. Por fim, as lâminas foram lavadas em água tipo Mili-Q, em períodos de quinze minutos, repetindo o mesmo processo por três vezes, e em cada início a água era substituída.

Este procedimento, além de remover as impurezas, tem o objetivo de eliminar prováveis óxidos formados durante o processo de têmpera (resfriamento na presença de N₂, período aproximado de 18 horas). Após a secagem das lâminas em fluxo de N₂, estas foram armazenadas em frascos de vidro, lacrados com “parafim”, sob atmosfera de N₂.

4.2.1.2 Construção dos eletrodos

Para a construção dos eletrodos, foi utilizado um contato elétrico do tipo “jacaré” (**Figura 2**). As lâminas de trabalho foram presas pela garra e o isolamento foi realizado com “parafilm”, de maneira a isolar o contato da garra e pequena parte da lâmina, para evitar a penetração da solução na região da garra.



Figura 2 - 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.

4.2.2 Limpeza do Sistema Experimental

O procedimento para a limpeza da célula eletroquímica foi conduzido utilizando-se água tipo Mili-Q, para retirada do excesso de solução de eletrólito suporte. Posteriormente, a célula foi colocada em béquer de 500 mL e submetida ao banho de ultra-som com solução de Extran 5%, durante quarenta e cinco minutos. O mesmo processo foi utilizado com solução de HNO_3 5% (v/v) e por último com água tipo Mili-Q, sendo trocada a cada quinze minutos.

Os eletrodos de referência, eletrodo auxiliar, borbulhadores e béqueres, foram limpos em: 1- imersão em solução de extran 5%(v/v); 2- imersão em água tipo Mili-Q em banho de ultra-som (4 vezes por dez minutos, com troca da água a cada imersão); 3- imersão em HNO_3 5% (v/v) em béquer de 500 mL, coberto com filme de PVC e mantido em banho de ultra-som por 30 minutos; 4- imersão em água tipo Mili-Q e mantido em banho de ultra-som por 10 minutos, esta etapa era repetida por pelo menos três vezes.

Para cada experimento a célula e demais componentes eram desconectados, o procedimento descrito acima realizado, e no término eram limpos e secos e mantidos guardados em invólucro de PVC.

4.2.3 Montagem da célula de trabalho

Após a célula eletroquímica estar limpa e totalmente seca, os compartimentos com conexão de vidro esmerilhado (juntas) foram unidos e vedados com “parafim”, para evitar a entrada de oxigênio na solução trabalho. Como gás inerte utilizou-se N_2 , conectado a um sistema de comutação manual que permite alterar o local de inserção do gás, sob ou sobre a solução. Este procedimento foi necessário para manter a atmosfera de N_2 , com pressão positiva, de modo a evitar contra-fluxo de ar e a contaminação do sistema com produtos presentes na atmosfera do laboratório. Para complementar o sistema foi utilizado um selo d'água na saída do gás inerte.

Anterior ao início de todos os experimentos foi realizada a desaeração do sistema, durante 20 minutos. Durante a execução do experimento mantinha-se uma atmosfera de N_2 sobre a solução. Deve ser assinalado que o gás inerte era previamente umidificado, pela passagem do mesmo em um sistema contendo o eletrólito de suporte.

Como a solução de eletrólito suporte foi utilizado KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 0,5% (v/v) e para a solução de trabalho, foi utilizada $Hg_2(NO_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ como solução estoque e diluída conforme a necessidade, para um volume final de 10,00 mL (volume de eletrólito de suporte adicionado à célula)

4.2.4 Tratamento superficial dos eletrodos de trabalho

Para se ter a mesma condição inicial semelhante para todos os eletrodos de trabalho utilizados nesta pesquisa e para garantir a comparação com os estudos realizados anteriormente pela equipe foi empregado um tratamento potenciodinâmico, conforme descrito abaixo, antes do início de cada experimento. As seguintes condições experimentais foram utilizadas para o sistema Pt-6% Rh:

- $E_i = E_f = 0,800 \text{ V}$
- $E_{inv.1} = -0,350 \text{ V}$
- $E_{inv.2} = 1,100 \text{ V}$

- $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$
- 100 ciclos foram aplicados para a estabilização do voltamograma cíclico do eletrodo na solução de eletrólito suporte.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de trabalho (liga Pt-6% Rh) em solução de eletrólito suporte para o primeiro e último ciclo são apresentados na **Figura 3**; o último voltamograma foi considerado como condição de partida (branco). A aplicação do tratamento permitiram obter uma considerável melhora no perfil IxE. Tal melhoria está associada à diminuição da área de cobertura do filme de óxido e minimização das tensões mecânicas. Nos picos em -0,150 e -0,300 V (picos **Y** e **W**) ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica, picos **Y'** e **W'**) característicos para a platina pura [95], como mostras as equações 1 e 2 abaixo:

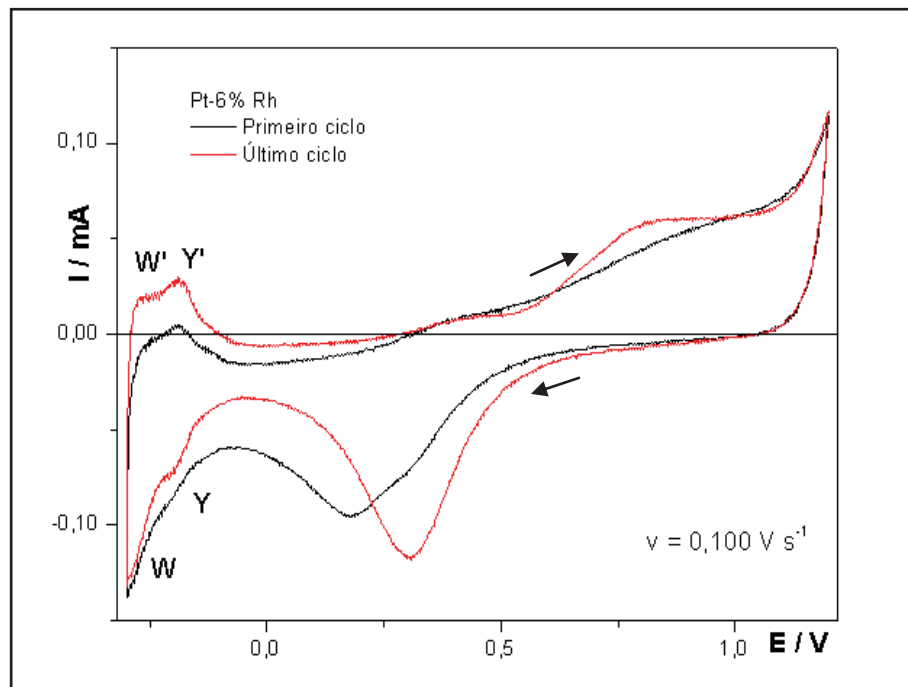
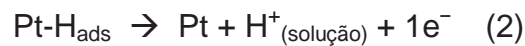
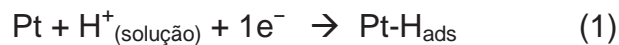


Figura 3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-6% Rh em solução de eletrólito de suporte ($E_i = E_f = 0,80\text{V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,20 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,47\text{cm}^2$.

Estudo semelhante ao apresentado anteriormente foi aplicado para o eletrodo de trabalho constituído da lâmina de Pt-10% Ir e as seguintes condições experimentais foram utilizadas:

- $E_i = E_f = 0,800 \text{ V}$
- $E_{\text{inv.1}} = -0,300 \text{ V}$
- $E_{\text{inv.2}} = 1,000 \text{ V}$
- $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$
- 100 ciclos foram aplicados para a estabilização do voltamograma cíclico do eletrodo na solução de eletrólito suporte.

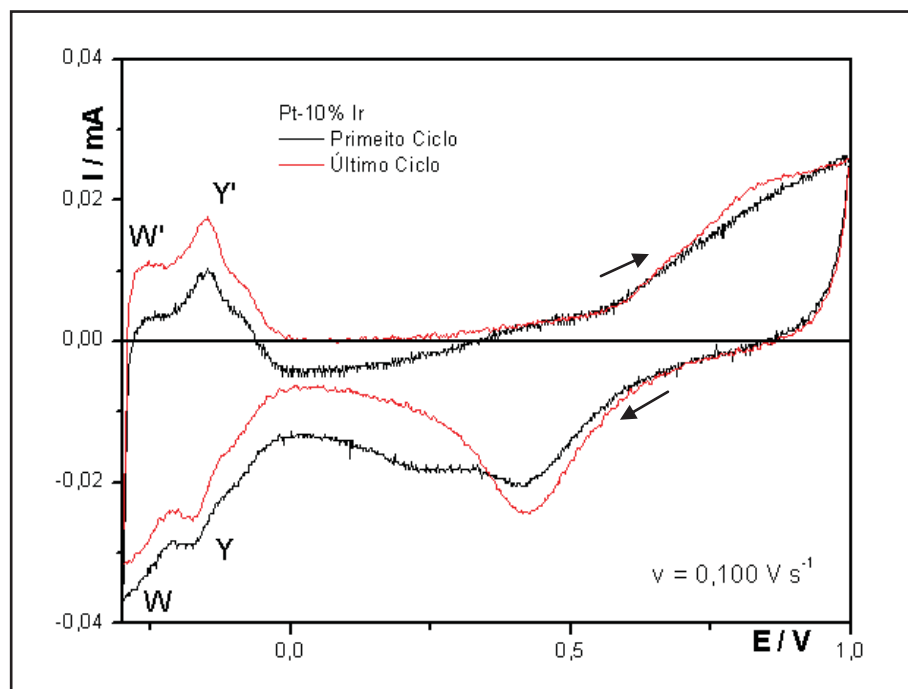


Figura 4 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-10% Ir em solução de eletrólito de suporte ($E_i = E_f = 0,80\text{V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,00 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25\text{cm}^2$.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de trabalho (liga Pt-10% Ir) em solução de eletrólito de suporte para o primeiro e último ciclo são apresentados na **Figura 4** o último voltamograma foi considerado como condição de partida (branco). A aplicação do tratamento permitiram obter uma considerável melhora no perfil $I \times E$. Tal melhoria está associada à diminuição da área de cobertura do filme de óxido e minimização das tensões mecânicas. Nos picos em $-0,180$ e $-0,280 \text{ V}$ (picos **Y** e **W**) ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do

hidrogênio adsorvido (varredura anódica, picos **Y'** e **W'**) característicos para a platina pura [95], como mostraram as equações 1 e 2 citadas anteriormente.

Nas **Figuras 3 e 4** são observados picos, na varredura anódica correspondentes aos picos de redução de óxidos, e na varredura catódica referente a formação de óxidos.

4.2.5 Estudo eletroquímico exploratório sobre os substratos metálicos de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir

Após o tratamento superficial das lâminas de trabalho, foram realizados os estudos em diferentes velocidades de varredura (v): 0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,150, 0,200, 0,250, 0,300, 0,350, 0,400, 0,450 e 0,500 $V s^{-1}$. Para cada uma das velocidades estudadas foram obtidos vários ciclos até a estabilização do voltamograma, 10 ciclos, utilizando-se a solução de eletrólito suporte.

Após este procedimento as lâminas foram lavadas em água três vezes, com troca da água a cada vez, secas e armazenadas em atmosfera de N_2 com a finalidade de serem encaminhadas para outras análises (XRD, obtenção de MEV, microanálise por EDX e decapagem da amostra e análise química por ICP-AES).

4.2.6 Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre o substrato metálico Pt-6% Rh e Pt-10% Ir

Posterior ao tratamento superficial, descrito anteriormente (item 4.2.4), foram realizados estudos utilizando-se a voltametria cíclica variando a concentração de Hg(I) na solução, para a investigação do comportamento eletroquímico do sistema.

Sobre a solução de eletrólito suporte, inicialmente 10,00 mL, foram adicionados volumes crescentes de uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,123 mol L^{-1} , para se obter diferentes concentrações de Hg(I) ($C_{Hg(I)}$) para o estudo do comportamento eletroquímico no intervalo de: $(0,0615 \leq C_{Hg(I)} \leq 8,05)$ mmol L^{-1} . Situação para a qual, após cada adição de Hg(I), determinava-se o intervalo de potenciais a ser

empregado no estudo do processo de redução e oxidação do mercúrio sobre o eletrodo de trabalho laminar em estudo.

A cada adição da alíquota de Hg, o sistema era desaerado por 15 minutos, em fluxo constante de N₂.

Após a adição de Hg(I) foi determinado o novo intervalo de potenciais a ser utilizado no estudo do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre os eletrodos de trabalho laminares de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir, e a velocidade de varredura foi variada de 0,025 até 0,500 V s⁻¹. Vários ciclos foram aplicados até a estabilização do perfil do voltamograma. Em seguida, os voltamogramas foram obtidos referentes aos estudos: 1- variando-se a velocidade de varredura e mantendo a C_{Hg(I)} constante; e 2- variando a C_{Hg(I)} e mantendo a velocidade de varredura fixa.

Ao final deste procedimento, as amostras laminares foram lavadas por imersão, com três repetições para a remoção completa do eletrólito de suporte e, ou íons de Hg(I) (em três frascos diferentes contendo água tipo Mili-Q), depois armazenadas em atmosfera de N₂ para futuras análises.

4.2.7 Estudo eletroquímico da influência do avanço de potencial de inversão na região catódica sobre os picos na região anódica do voltamograma

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos, revertendo-se a varredura de potenciais sobre a região catódica (com incrementos de 0,005 V para o E_{inv.1}), utilizando-se uma velocidade de varredura igual a 0,025 V s⁻¹, para se estabelecer a relação entre os picos situados na região catódica e o aparecimento dos picos na região anódica, após o tratamento superficial.

Escolheu-se três concentrações distintas de Hg(I), para as quais adicionou-se volume necessário de solução de Hg₂(NO₃)₂ 0,123 mol L⁻¹ para atingir os valores de concentração desejados. O sistema foi deixado sob agitação, pelo fluxo de N₂, durante 15 minutos para desaeração e homogeneização da solução após cada adição de Hg(I).

O procedimento foi realizado utilizando-se os seguintes programas de perturbação de potenciais:

- $C_{\text{Hg(l)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$; $E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$; $(-0,50 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55) \text{ V}$; $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$;
 $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$;
- $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$; $E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$; $(-0,50 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,50) \text{ V}$; $E_{\text{inv.2}} = 1,35 \text{ V}$;
 $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$;
- $C_{\text{Hg(l)}} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$; $E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$; $(-0,55 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,50) \text{ V}$; $E_{\text{inv.2}} = 1,35 \text{ V}$;
 $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$.

Este procedimento foi realizado para os sistemas Pt-6% Rh-Hg e Pt-10% Ir-Hg.

4.2.8 Deposição eletroquímica de Hg(0) sobre a superfície dos substratos metálicos de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir para posterior avaliação de comportamento térmica

Para os estudos de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), efetuou-se inicialmente a deposição eletroquímica de um filme de Hg sobre a superfície dos eletrodos de trabalho, após o tratamento superficial. Esta deposição foi realizada empregando-se a técnica de voltametria cíclica, onde na célula eletroquímica adicionou-se além da solução de eletrólito suporte, 15 mmol L^{-1} de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (com auxílio da micropipeta). Em seguida, a solução foi agitada por 15 minutos sob vazão constante de N_2 , para desaeração e 20 ciclos com velocidade de varredura de $0,100 \text{ V s}^{-1}$, foram aplicados até a estabilização do sistema. Após a aplicação dos ciclos a velocidade de varredura foi reduzida a $0,050 \text{ V s}^{-1}$ e então efetuada uma pausa na varredura catódica, no Potencial de deposição ($E_{\text{dep.}}$) em aproximadamente $-0,150 \text{ V s}^{-1}$, por um tempo de depósito ($t_{\text{dep.}}$) 300 segundos, com agitação mecânica, empregando fluxo de N_2 .

Para cada eletrodo de trabalho uma nova eletrodeposição foi efetuada e realizada a troca da solução matriz, de modo a repetir as mesmas condições experimentais, no intuito de garantir uma deposição equivalente para todos os eletrodos utilizados (mesma carga elétrica e, portanto a mesma massa de Hg). No final do experimento, quando as lâminas estavam com Hg eletrodepositado sob a superfície, foram lavadas em água, três vezes, com troca da água a cada imersão,

para a remoção do eletrólito de suporte e íons de Hg(I), armazenadas em frascos de vidro, em atmosfera de N₂ e lacradas com “parafilm”.

4.2.9 Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução

Os voltamogramas cíclicos foram desconvoluídos para uma melhor visualização dos picos presentes na região anódica e sua correlação com os E_{inv.1}. Para este tratamento foi empregado o programa de tratamento de dados e construção de gráficos MICROCAL ORIGIN v. 8.0 – MICRONAL SOFTWARE, INC. Para o ajuste das curvas, foi levado em conta o conhecimento prévio dos sistemas: Pt-10% Rh; Pt-15% Rh-Hg; Pt-20% Rh-Hg; Pt-30% RhHg; Pt_{puro}-Hg, Ir_{puro}-Hg e Rh_{puro}-Hg.

4.2.10 Preparo dos eletrodos laminares para obtenção das curvas termogravimétricas

O procedimento foi realizado com as amostras de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir contendo Hg eletrodepositado. Para cada mudança de temperatura, razão de aquecimento e troca de gás é necessária a realização da calibração do equipamento termoanalítico, conforme segue: 1- calibração da linha base; 2- calibração da massa; 3- calibração da temperatura.

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

Na seqüência, a amostra era posicionada dentro do cadinho, em pé, dobrada ao meio, na forma de um V, de tal forma que não houvesse o contato das superfícies das lâminas com as paredes e o fundo do cadinho, para manter a distribuição homogênea do calor sobre a lâmina e facilitar a eliminação do vapor de Hg. A lâmina

é dobrada em ângulo de cerca de 60°, com auxílio de uma pinça (protegida com “parafilm”), apoiando-se sobre uma folha de papel sulfite, com cautela, pois a lâmina está fragilizada pela ação do Hg. A atmosfera dinâmica de N₂, gás de arraste, foi ajustado e mantido em 100 mL min⁻¹ e o programador de temperatura ajustado à razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

O mesmo procedimento foi aplicado para todas as amostras investigadas, alterando-se apenas o programa de temperatura utilizado para obtenção das curvas TG/DTG, como segue nos intervalos de temperaturas utilizados para a lâmina de Pt-6% Rh:

- a) 30 – 600 °C (exploratório);
- b) 30 – 300 °C;
- c) 30 – 240 °C;
- d) 30 – 180 °C;
- e) 30 – 600 °C, na ausência de Hg (branco).

O intervalo de temperatura para a lâmina de Pt-10% Ir utilizado foi:

- a) 30 – 600 °C (exploratório);
- b) 30 – 280 °C;
- c) 30 – 185 °C;
- d) 30 – 600 °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 de Hg e também para elaborar os demais programas, que foram seguidos de acordo com as etapas observadas na curva TG de 30-600 °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 e química, conforme descrito anteriormente.

4.2.11 Preparo da superfície das amostras para MEV, mapeamento de elementos e microanálise por EDX

Depois de realizadas as medidas de voltametria cíclica e de termogravimetria, os eletrodos laminares foram submetidos à análise de superfície, através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por EDX e mapeamento de elemento químico (“mapping”).

Com um adesivo condutor, as amostras foram fixas na superfície do porta amostra e posicionadas no compartimento do microscópio eletrônico, fechado a vácuo. Na seqüência eram ajustadas então as condições experimentais como seguem:

- energia do feixe: 20kV;
- ampliações: 200 a 5000X, dependendo do nível de detalhe desejado;
- tempo de aquisição da microanálise: 300 s.

4.2.12 Preparo dos eletrodos laminares para Difratometria de Raios X

Com o objetivo de caracterizar os possíveis compostos intermetálicos formados, empregou-se a técnica de difratometria por raios X, para as amostras submetidas aos tratamentos de voltametria cíclica (corte de potencial de varredura no início de cada pico, a partir do menor E para o maior) e de termogravimetria (interrompendo a varredura de temperatura ao final de cada etapa de perda de massa).

As amostras foram posicionadas no centro do suporte de amostra, na forma de disco de vidro e fixadas. Os difratogramas foram obtidos por meio de um passo de 0.05° , *step time* = 1.0 s, cobrindo a faixa de ângulo de incidência (2θ) de 4° a 70° .

Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa AFDAR para gerar as fichas de cada composto ou elemento analisado e eventualmente a simulação dos parâmetros cristalográficos (a, b, c, d_{hkl} ; ângulos) a partir das d_{hkl} experimentais [96,97].

4.2.13 Ataque das superfícies das lâminas de trabalho para análise química do Hg, Pt, Rh e Ir

Para a análise química do mercúrio e demais constituintes da liga, as soluções foram preparadas atacando-se as lâminas de Pt-6% Rh e de Pt-10% Ir, obtidas após cada etapa do processo de remoção do mercúrio com mistura de ácidos: 1) as lâminas de Pt-6% Rh foram atacadas com 1 mL de ácido nítrico concentrado mais cinco gotas e ácido clorídrico concentrado; 2) as lâminas de Pt-10% Ir, da mesma forma, foram atacadas com 1 mL de ácido nítrico e cinco gotas de ácido clorídrico concentrado. As amostras sólidas mais a mistura de ácidos eram adicionadas a balões de 10 mL e submetidos à ação de ultra-som. Os volumes dos balões de 10 mL foram, posteriormente, ajustados com água tipo Mili-Q.

Durante o processo de ataque químico, as soluções foram mantidas em banho de ultra-som, conforme citado anteriormente, por intervalos de tempo de 5 minutos, até totalizar 20 minutos. Entre um intervalo e outro, o sistema era mantido em repouso por 10 minutos, sem aplicação do ultra-som, para evitar o aquecimento da amostra e solução, o que poderia promover a perda de mercúrio por volatilização. O branco, das lâminas de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir, foi preparado da mesma forma. A análise química de Pt, Rh e Ir foi conduzida por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), utilizando-se soluções padrão para a curva de calibração e as seguintes condições experimentais:

- detecção simultânea (CID “change-injection device”);
- leitura em axial;
- nebulizador concêntrico, 32psi;
- pressão na câmara de nebulização, 30 psi;
- gás de nebulização e refrigeração argônio;
- aspiração da amostra, $1,9 \text{ mL min}^{-1}$;
- fluxo de gás auxiliar, $0,50 \text{ L min}^{-1}$;
- rádio frequência, 1350 W;
- tempo de integração, 20 s.

5 Resultados e Discussão

Os resultados experimentais do trabalho de pesquisa foram obtidos após a realização do estudo exploratório inicial, que é o ponto de partida para os demais estudos. Posteriormente mercúrio é eletrodepositado com o objetivo de investigar o comportamento das ligas Pt-6% Rh e Pt-10% Ir na presença do Hg em comparação com a liga metálica na ausência do mesmo, utilizando-se das diferentes técnicas descritas de caracterização de superfície, apresentadas a seguir.

5.1 Estudo eletroquímico exploratório sobre a liga de Pt-6% Rh

Na **Figura 5** estão apresentados os voltamogramas obtidos para o eletrodo de trabalho de Pt-6% Rh para diferentes valores de velocidades de varredura estudadas. Observa-se a presença de vários picos na região anódica e catódica. Na região negativa de potenciais são observados um conjunto de picos anódicos (picos **Y'** e **W'**) e catódicos (picos **Y** e **W**), correspondentes e referentes à adsorção / dessorção dos íons hidrogênio, sobre o substrato. Na região positiva de potenciais, também é observado um conjunto de picos, sendo um presente em 0,800 V, no ramo anódico e o outro em 0,300 V, no ramo catódico da varredura. Os picos observados na região anódica e catódica referem-se à formação de óxidos hidratados de metais do substrato, Pt e Rh, e a redução desses óxidos [95]. Verifica-se que o aumento da velocidade de varredura faz com que os picos das regiões anódicas e catódicas apresentem-se com melhor definição.

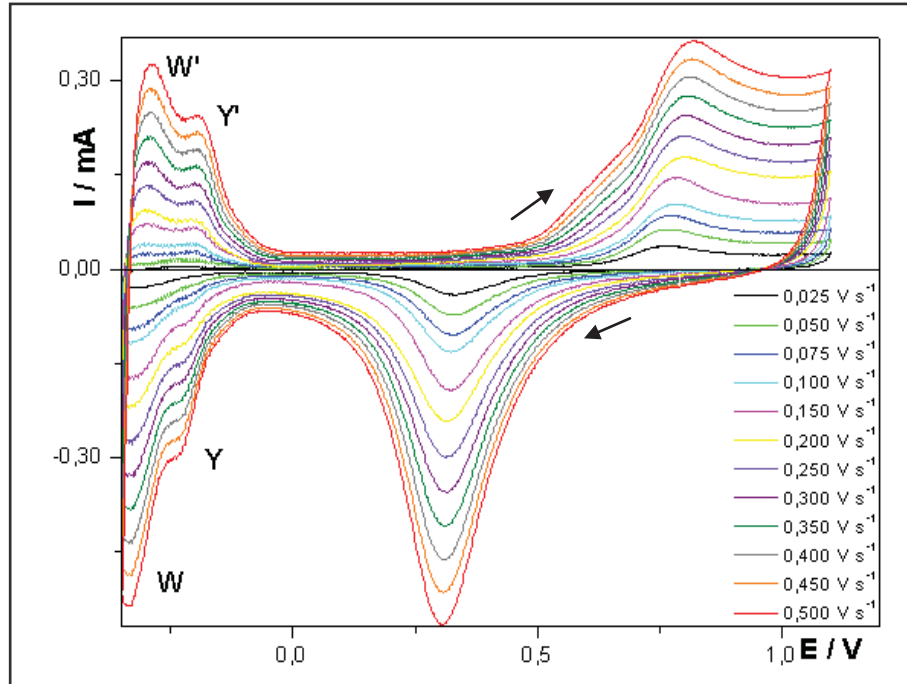


Figura 5 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-6% Rh em solução de eletrólito de suporte, ($0,025 \leq v \leq 0,500$) V s^{-1} ($E_i = E_f = 0,80$ V, $E_{\text{inv.1}} = -0,35$ V, $E_{\text{inv.2}} = 1,10$ V), $A_{\text{eletrodo}} = 0,50\text{cm}^2$.

Conforme descrito anteriormente (métodos, item 4.2) uma comparação do primeiro com o centésimo ciclo, para ambos os eletrodos laminares, permitiu sugerir a presença de um perfil $I \times E$ semelhantes, sugerindo a diminuição da áreas de cobertura do filme de óxidos e a minimização das tensões mecânicas.

Após este procedimento as lâminas foram lavadas em água (sob imersão em béquer de 50 mL, repetindo-se este procedimento três vezes), secas e armazenadas em atmosfera de N_2 com a finalidade de serem encaminhadas para outras análises.

5.2 Estudo eletroquímico comparativo do substrato metálico Pt-6% Rh, na presença e ausência de Hg(I) em baixas concentrações

Para baixas concentrações de Hg(I) , $C_{\text{Hg(I)}}$, variando de 0,0615 a 2,41 mmol L^{-1} , fez-se o estudo comparativo dos voltamogramas cíclicos na ausência (curva **a**) e presença (curva **b**) de Hg(I) , (**Figuras 6 a 14**), para verificar o comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh-Hg, utilizando-se $v = 0,100$ V s^{-1} .

Este estudo foi realizado com a intenção de verificar em que concentração de Hg(I) ocorre a formação do Hg volumétrico (pico **E** - **Figura 14**), identificado pela presença de um pico característico na região anódica dos voltamogramas cíclicos, atribuído a oxidação do Hg(0) volumétrico a Hg(I).

É possível verificar que não há diferença apreciável do comportamento dos voltamogramas cíclicos nesta concentração ($C_{\text{Hg(I)}} = 0,0615 \text{ mmol L}^{-1}$); observa-se que o pico em 0,770 V é intensificado e o pico de redução de óxido apresenta um tênue deslocamento para potenciais mais catódicos, como observado no voltamograma cíclico da **Figura 6**, com a utilização desta concentração de Hg(I) ocorre o descolamento do potencial de descarga de oxigênio para potencial mais anódico. Tal comportamento permite sugerir a presença de um substrato modificado, devido à presença do Hg eletrodepositado. Observa-se, por outro lado uma facilitação no processo de adsorção das espécies H^+ (**W** e **Y**) e H_2 (**W'** e **Y'**) na região catódica de potenciais, com a antecipação dos potenciais destes picos conforme descrito anteriormente na parte experimental.

Este comportamento confirma a interação do Hg eletrodepositado com o substrato. Devido à presença de Hg (I) em solução, verifica-se uma diferença da intensificação da corrente de pico, quando comparados os picos **A'** e **A** da região catódica, e **H'** e **H** da região anódica dos voltamogramas cíclicos, permitindo sugerir que está ocorrendo uma modificação na superfície do substrato, mesmo quando se emprega baixos valores de $C_{\text{Hg(I)}}$. O aumento do pico **H** em conexão com o aumento do pico **A**, na presença de Hg deve-se ao mercúrio eletrodepositado e sugere estar associado à formação do amálgama de Hg-substrato, possivelmente por adátomos de Hg.

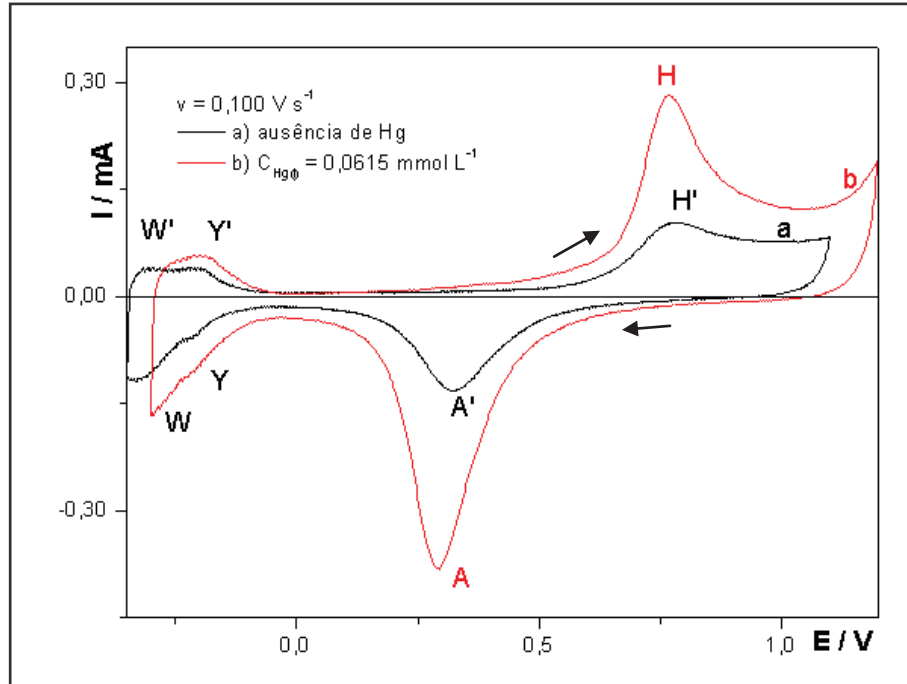


Figura 6 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(II)}} = 0,0615 \text{ mmol L}^{-1}$).

O comportamento eletroquímico verificado para os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 6** permanece o mesmo quando a concentração de Hg(II) é dobrada (**Figura 7**). Para a $C_{\text{Hg(II)}} = 0,246 \text{ mmol L}^{-1}$, cujos voltamogramas estão representados na **Figura 8**, na curva **b**, verifica-se que para valores mais negativos de potencial não ocorre a presença dos picos de adsorção/dessorção (picos **Y**, **W**, **Y'** e **W'**) de íons hidrogênio e a conseqüente formação de gás H_2 , sugerindo uma modificação da superfície do substrato por ação do Hg eletrodepositado.

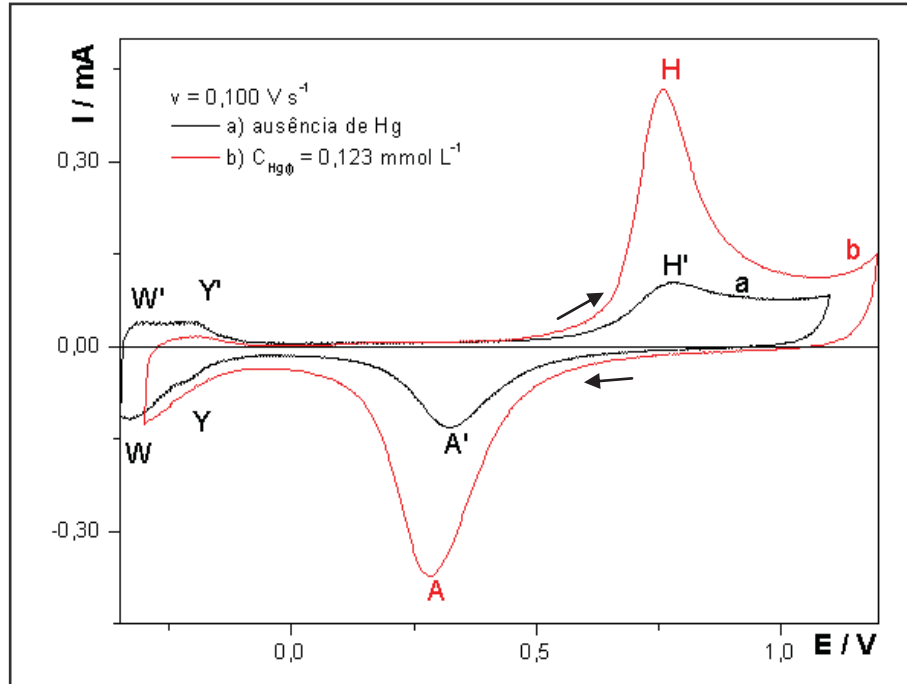


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(l)}} = 0,123 \text{ mmol L}^{-1}$).

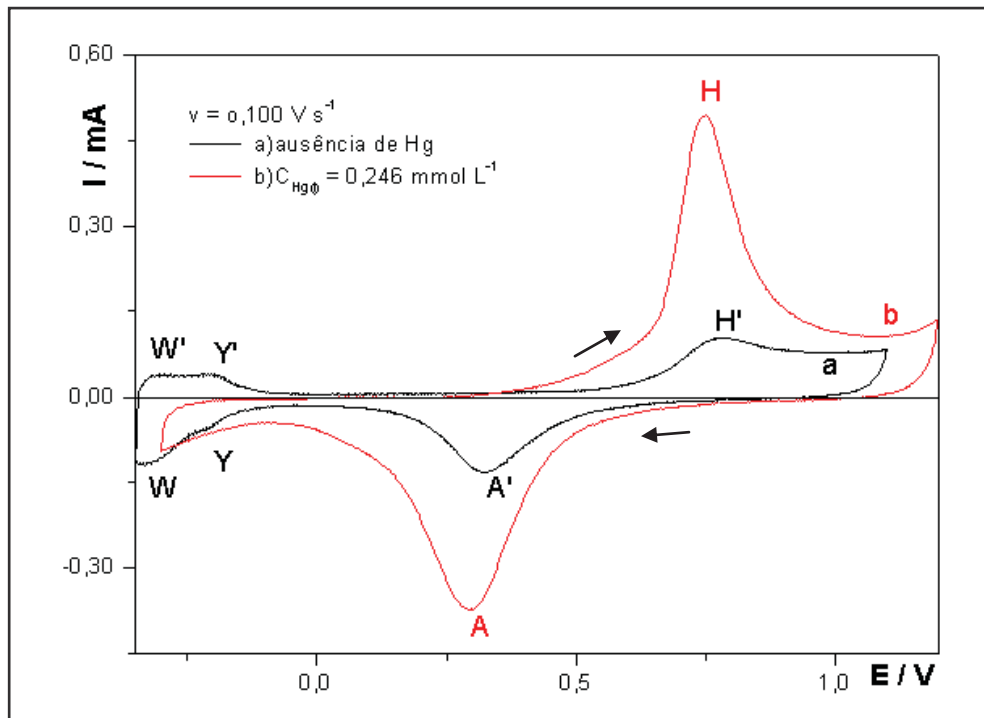


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(l)}} = 0,246 \text{ mmol L}^{-1}$).

Para a concentração de Hg(I) de $0,368 \text{ mmol L}^{-1}$ (**Figura 9**), é possível verificar o aparecimento, de um ombro em $0,620 \text{ V}$ (pico **G**), associado ao pico presente em $0,740 \text{ V}$ (pico **H**), de baixa intensidade. No ramo catódico verifica-se o aparecimento, concomitante, de um pico em $0,050 \text{ V}$ (pico **B**). O aparecimento destes picos parece estar associado ao excesso de Hg sobre a superfície do eletrodo laminar, possivelmente devido ao número de monocamadas de Hg eletrodepositadas; verifica-se, ainda, a ocorrência de um aumento ainda maior no intervalo de potenciais explorados.

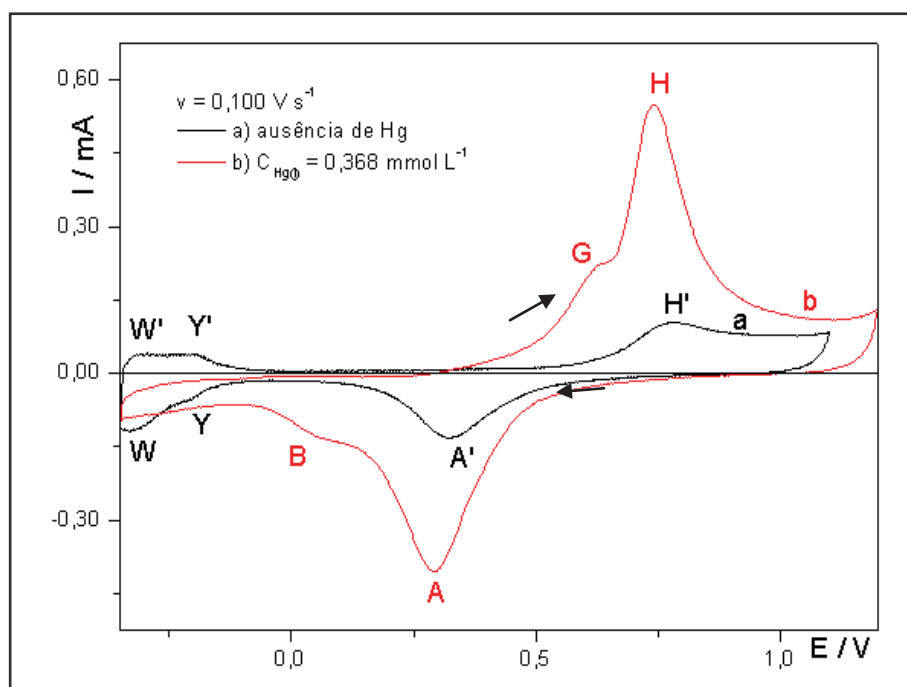


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(I)}} = 0,368 \text{ mmol L}^{-1}$).

Comportamento semelhante é verificado quando a concentração de Hg(I) é aumentada ($0,490$ e $0,612 \text{ mmol L}^{-1}$), porém o intervalo de potencial necessita ser ampliado gradativamente como mostrado a partir das **Figuras 10 e 11**. O ombro, citado anteriormente aparece incorporado ao pico principal, em $0,750 \text{ V}$. O pico **G** pode ser atribuído a eliminação do Hg depositado na condição de UPD (pico **A**), mas isso só pode ser considerado em baixas concentrações de Hg(I) .

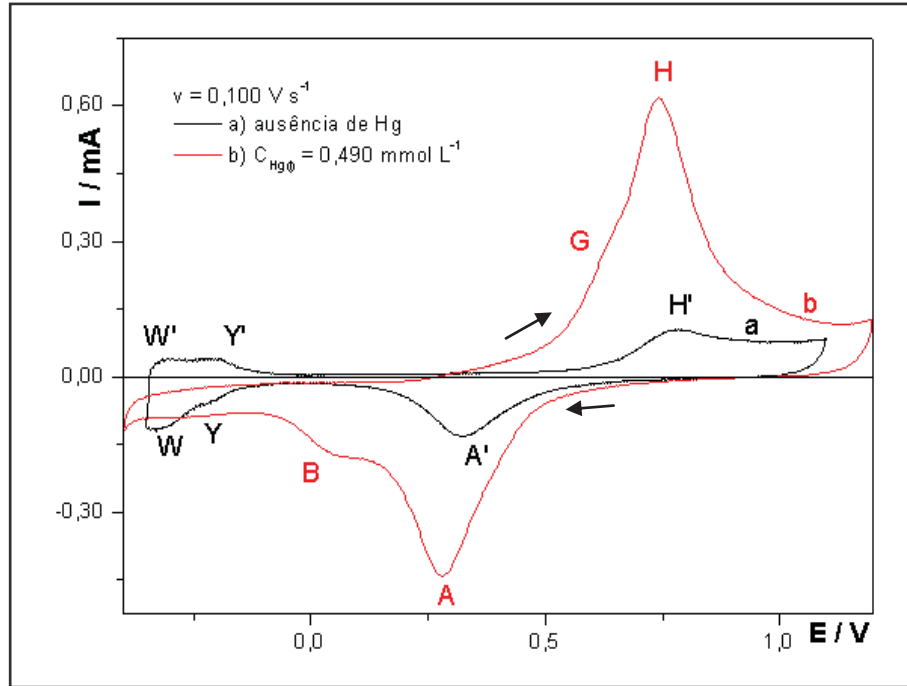


Figura 10 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(l)}} = 0,490 \text{ mmol L}^{-1}$).

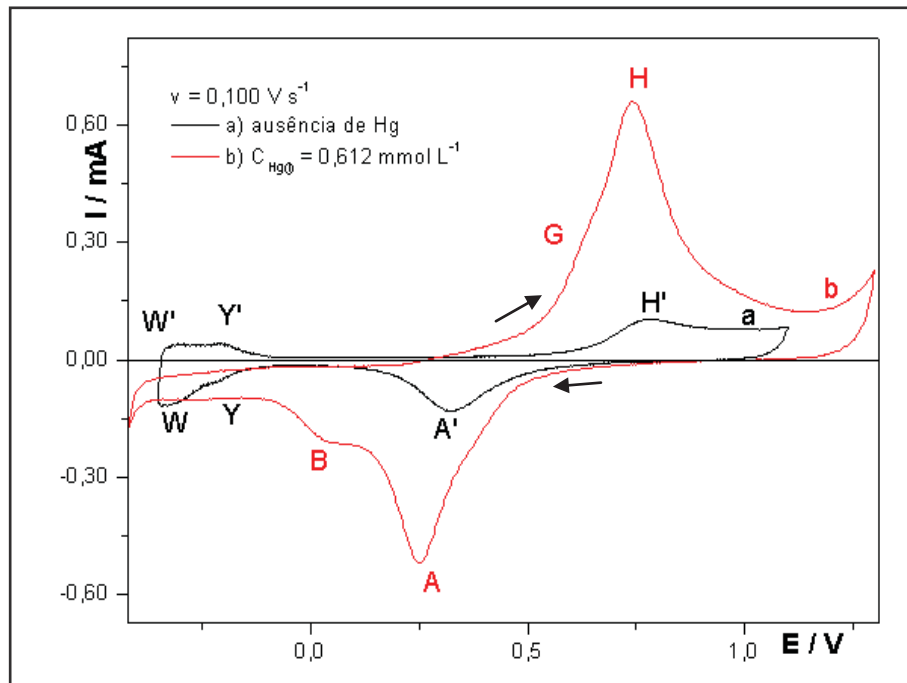


Figura 11 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(l)}} = 0,612 \text{ mmol L}^{-1}$).

A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados nas **Figuras 12 e 13** verifica-se o deslocamento do pico em 0,300 V, do ramo catódico para 0,200 V (pico **H**), com o aumento da $C_{\text{Hg(l)}}$ e a intensificação deste pico. Por outro lado, observa-se para o ramo anódico o aparecimento de um pico de baixa intensidade, referente à oxidação do Hg volumétrico (pico **E**). Observa-se, que associado ao pico em 0,780 V (pico **H**) o aparecimento de um ombro em 1,05 V (pico **J**). O pico **B** é atribuído ao início da deposição efetiva do Hg (redução de Hg(I) a Hg(0)).

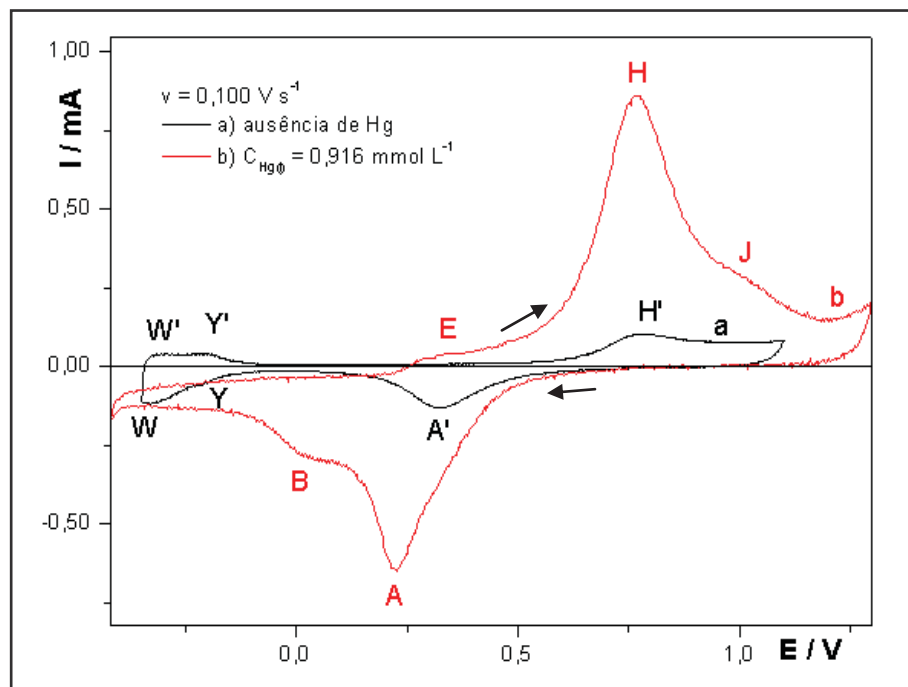


Figura 12 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(l)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$).

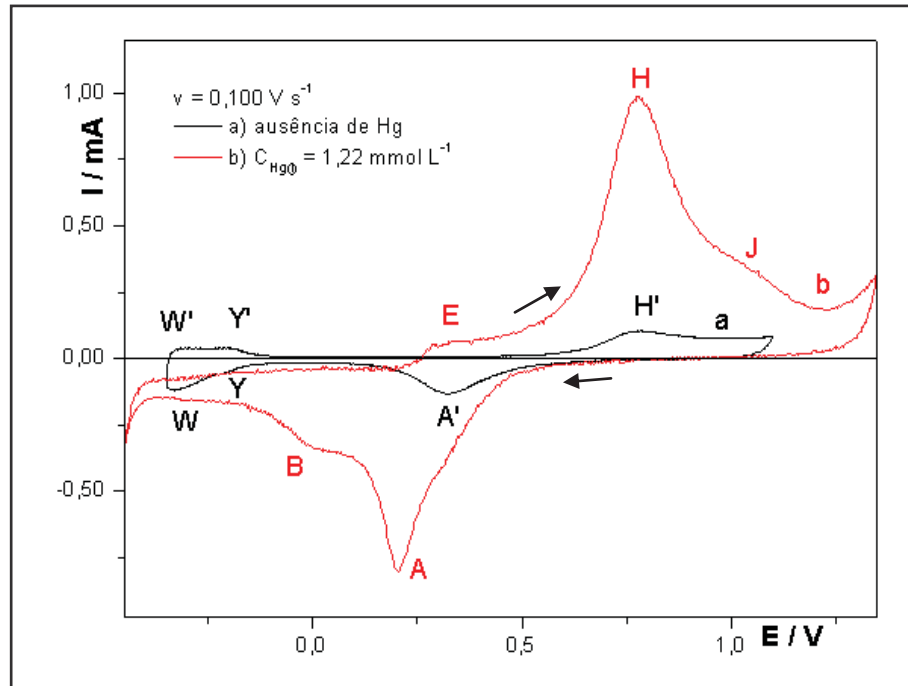


Figura 13 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(I)}} = 1,22 \text{ mmol L}^{-1}$).

Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 14**, para a $C_{\text{Hg(I)}} = 2,41 \text{ mmol L}^{-1}$, permite evidenciar a presença de um pico na região anódica em aproximadamente 0,300 V (pico **E**), referente à oxidação do Hg volumétrico eletrodepositado. Nesta concentração de Hg(I) é possível verificar um grande aumento do intervalo de potencial quando comparado à ausência de Hg e a presença de um ombro largo na região anódica de potenciais em 1,056 V (picos **I e J**), associada a presença de diferentes espécies de intermetálicos.

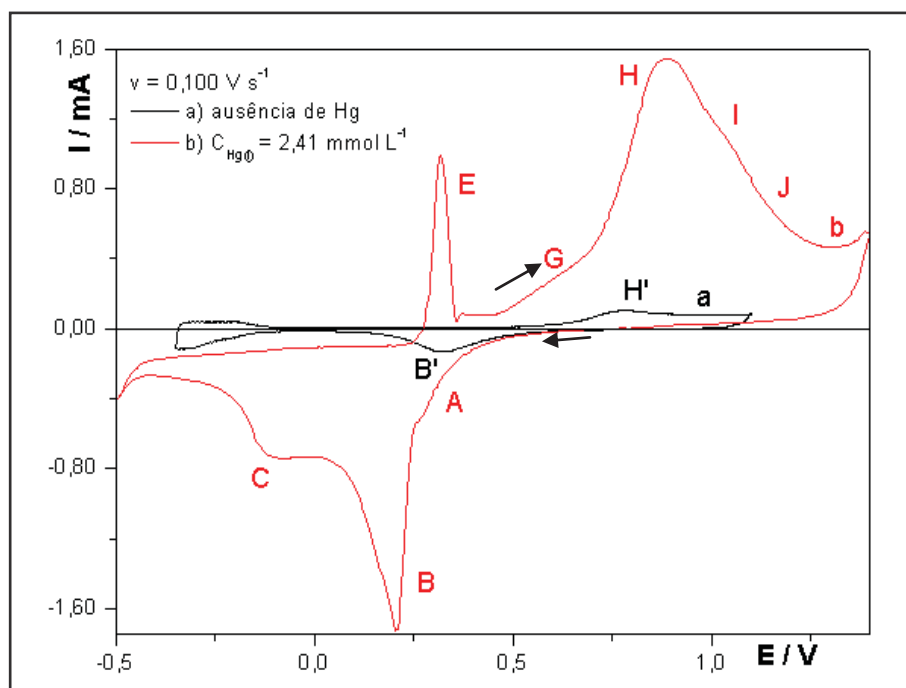


Figura 14 - Voltamogramas cíclicos sobre Pt-6% Rh com $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$, na ausência (a) e presença (b) de Hg ($C_{\text{Hg(I)}} = 2,41 \text{ mmol L}^{-1}$).

Na **Figura 14**, é possível verificar a intensificação do pico **B**, referente à deposição efetiva do Hg, e o aparecimento do pico **C** atribuído a formação de compostos intermetálicos [96]. Observa-se também, a presença de um ombro na região anódica em 0,600 V referente ao pico **G** (para altos valores de $C_{\text{Hg(I)}}$) atribuído a presença de um filme de Hg(0), mercúrio atividade, “molhando a superfície” do novo substrato.

5.3 Estudo do comportamento eletroquímico para o sistemas Pt-6% Rh-Hg, em solução de Hg(I) em função da velocidade de varredura

O comportamento eletroquímico para o eletrodo laminar de Pt-6% Rh foi investigado para diferentes concentrações de Hg(I): ($0,0615 \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 8,05$) mmol L^{-1} , variando-se a velocidade de varredura no intervalo: ($0,025 \leq v \leq 0,500$) V s^{-1} .

Na **Figura 15** são representados os voltamogramas cíclicos obtidos para concentração de Hg(I) fixa de $0,0615 \text{ mmol L}^{-1}$, variando-se a velocidade de

varredura. Observa-se, a partir dos voltamogramas cíclicos, o aparecimento de: **1-** um pico na região catódica, pico **A** ($E_p = 0,30$ V); **2-** um pico na região anódico, pico **G** ($E_p = 0,59$ V); e **3-** um pico anódico, pico **H** ($E_p = 0,75$ V).

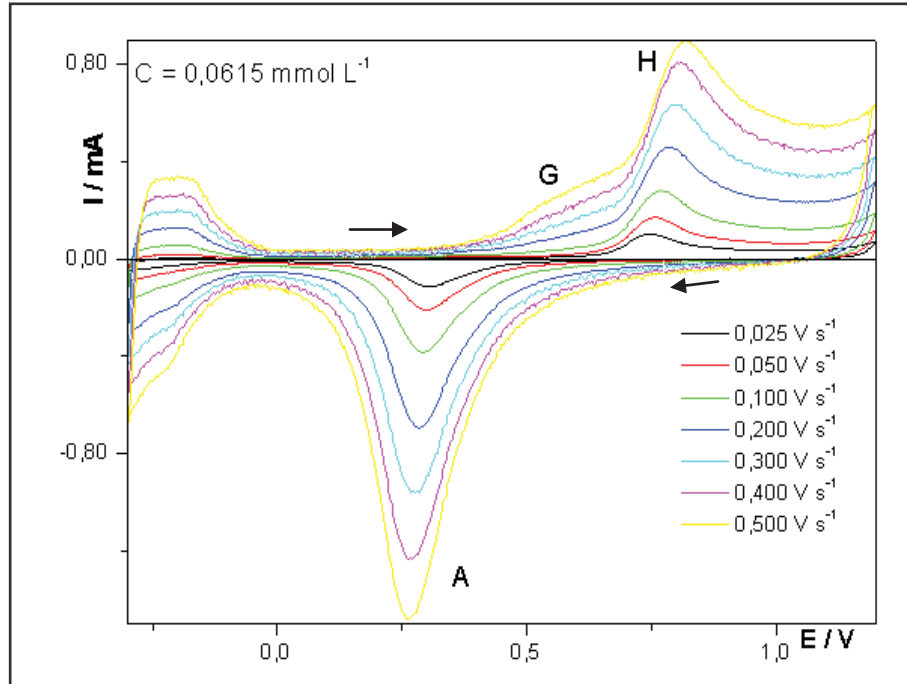


Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 0,0615$ mmol L⁻¹ ($E_i = E_f = 0,80$ V, $E_{\text{inv.1}} = -0,30$ V, $E_{\text{inv.2}} = 1,20$ V), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$.

Com o aumento da concentração de Hg(I) para $0,123$ mmol L⁻¹, o comportamento da curva $I \times E$ é semelhante, porém há o aumento acentuado do pico **H**, juntamente com o aumento de velocidade, como pode ser verificado na **Figura 16**. Para estas duas concentrações de Hg(I) não é possível verificar a presença do pico de Hg volumétrico.

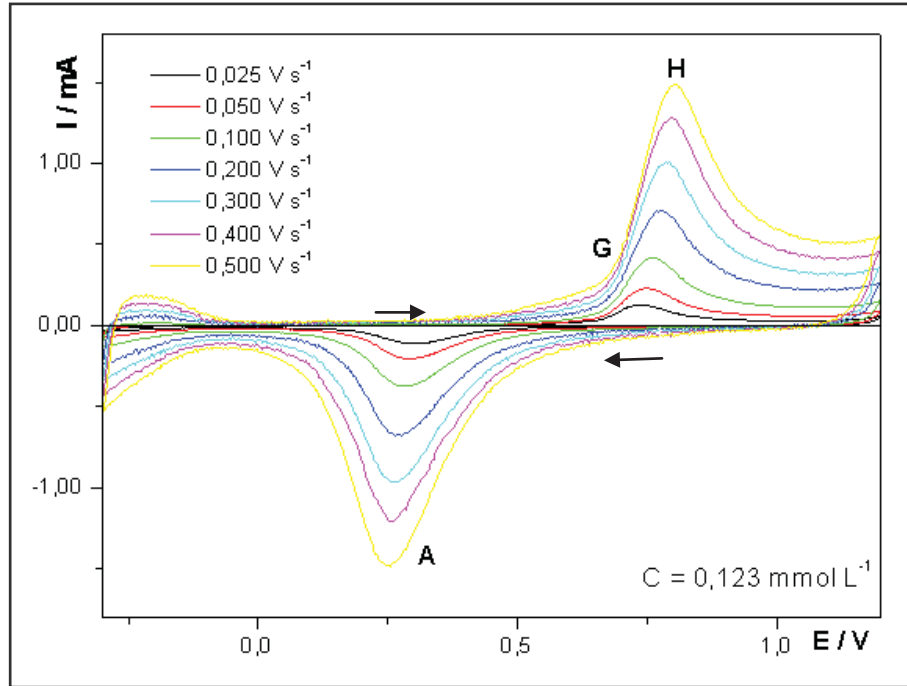


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 0,123 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,20 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

Para a $C_{\text{Hg(II)}} = 0,246 \text{ mmol L}^{-1}$, **Figura 17**, verifica-se a permanência do pico na região catódica, pico **A**, o desaparecimento dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio. Observa-se a permanência dos picos na região anódica, o pico **G** e o pico **H**.

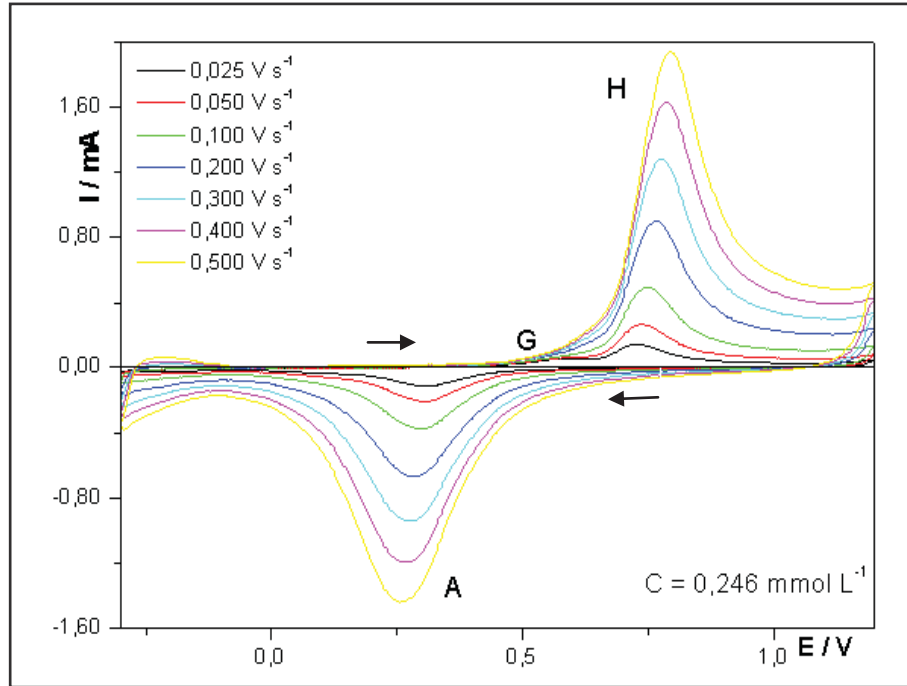


Figura 17 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 0,246 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,20 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

Comportamento semelhante é verificado para a concentração de $\text{Hg(I)} = 0,368 \text{ mmol L}^{-1}$, **Figura 18**. Nota-se, a partir dos voltamogramas cíclicos, que o pico de Hg volumétrico ainda não se faz presente, nestas concentrações estudadas.

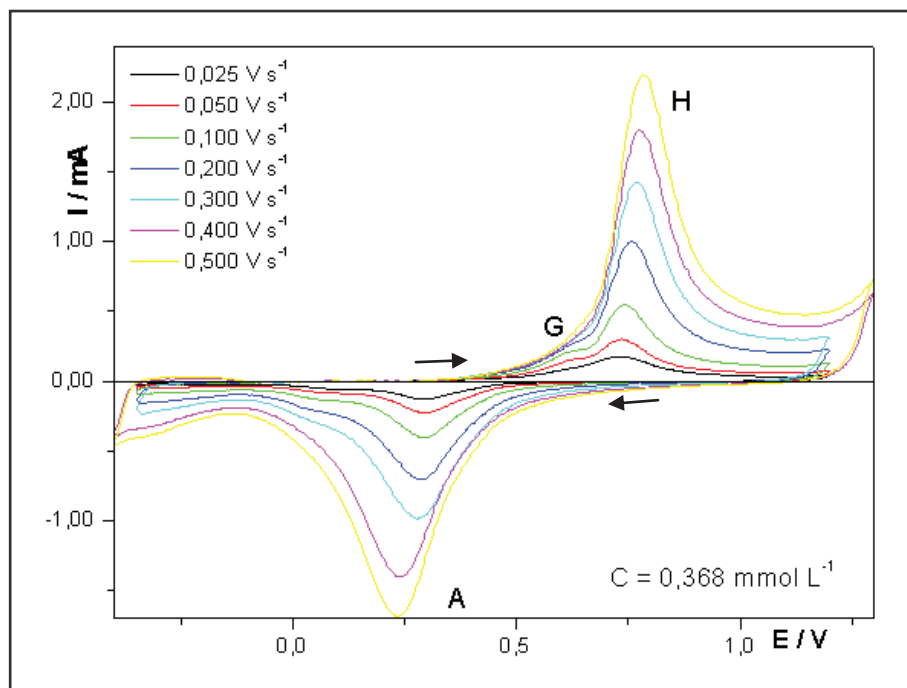


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 0,368 \text{ mmol L}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

Para as concentrações de Hg(I): $0,490 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,612 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,916 \text{ mmol L}^{-1}$, **Figuras 19, 20 e 21**, respectivamente, nota-se a presença além do pico **A**, o aparecimento do pico **B** ($E_p = 0,04 \text{ V}$), na região catódica, os picos **G** e **H** continuam presentes na região anódica. O aumento da velocidade de varredura implica num tempo de deposição cada vez menor, ocasionando uma menor quantidade de Hg depositada sobre a superfície. Sendo assim, a escala de tempo é um fator a ser considerado para a quantidade de Hg sobre a superfície.

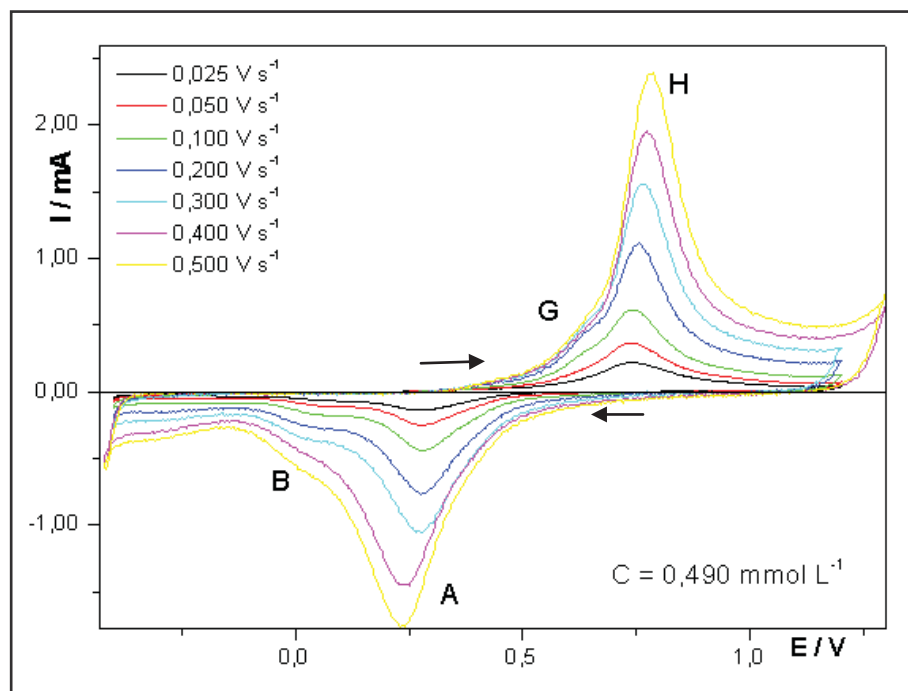


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 0,490 \text{ mmol L}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

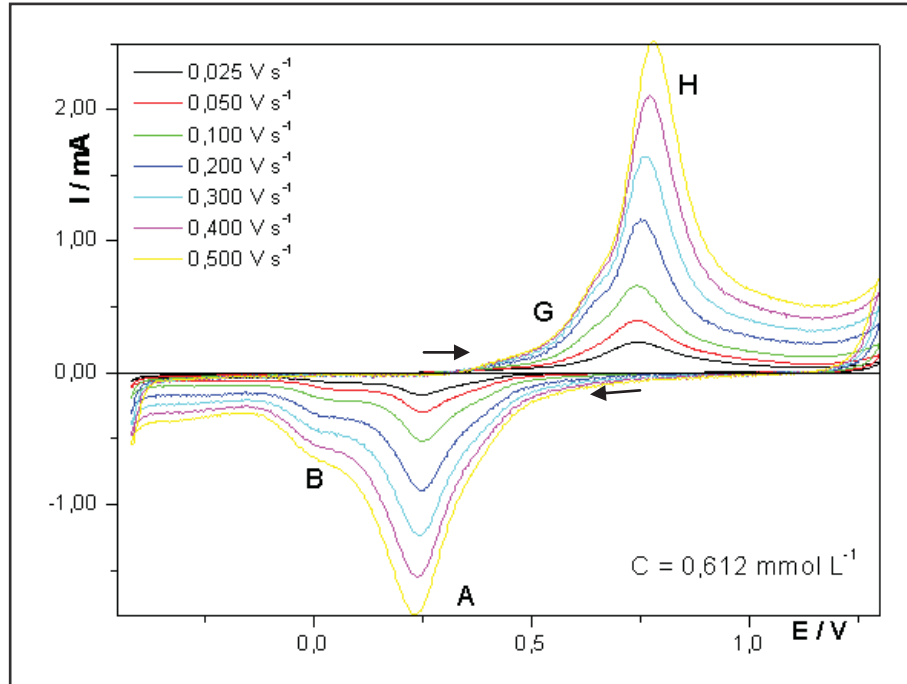


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,612 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,40 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

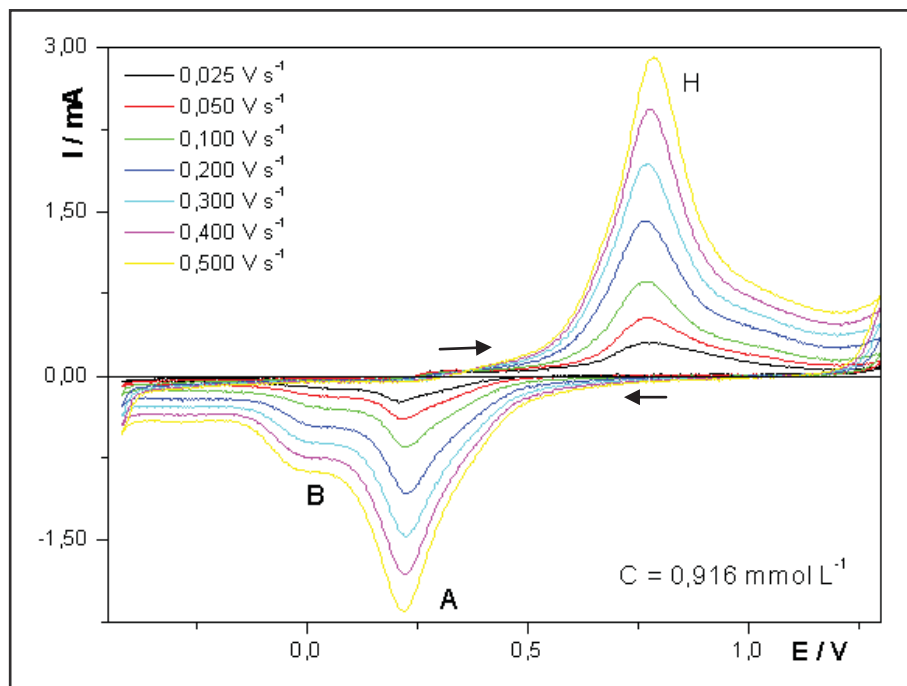


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,40 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

A concentração de Hg(I) atingindo o valor de $1,22 \text{ mmol L}^{-1}$, aproximadamente vinte vezes superior a primeira concentração de Hg(I) estudada (**Figura 15**), permite o aparecimento de um pico, em $0,3 \text{ V}$ (pico **E**), **Figura 22**, atribuído a formação do Hg volumétrico. O pico atribuído ao Hg volumétrico é melhor visualizado quando a concentração de Hg (I) passa a ser $2,412 \text{ mmol L}^{-1}$, **Figura 23**.

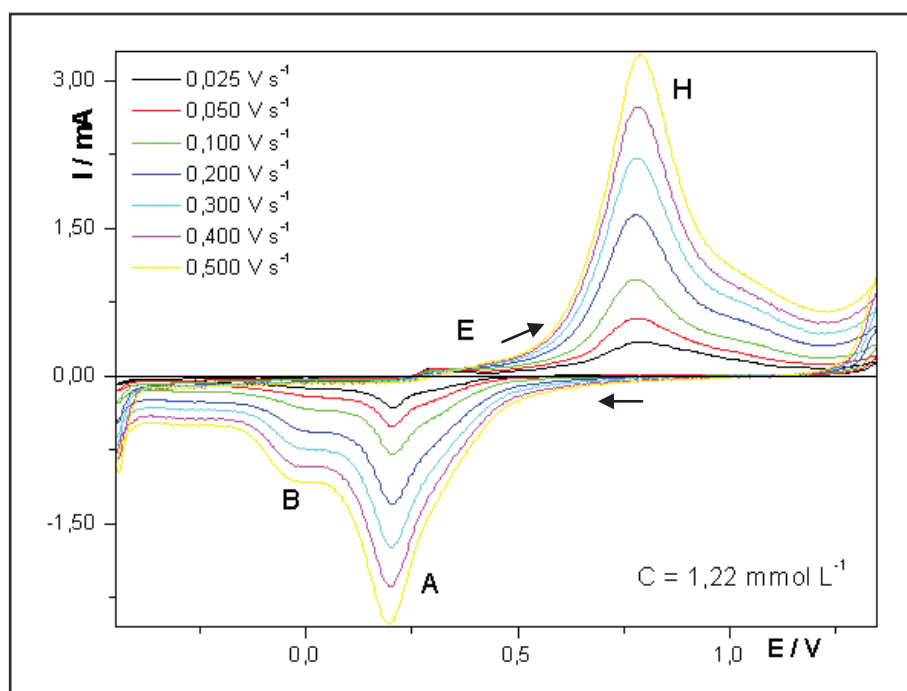


Figura 22 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 1,22 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,35 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 23** é possível verificar a presença de três picos na região catódica, picos **A** ($0,30 \text{ V}$), **B** ($0,20 \text{ V}$) e **C** ($-0,04 \text{ V}$), e cinco na região anódica, pico **E** ($0,32 \text{ V}$), **F** ($0,50 \text{ V}$), **G** (deslocado para $0,70 \text{ V}$), **H** (deslocado para $0,83 \text{ V}$), **I** ($0,88 \text{ V}$) e **J** ($1,20 \text{ V}$).

Comportamento semelhante ao da **Figura 23**, com pequeno deslocamento do potencial pode ser observado para as concentrações de Hg(I) = $4,73 \text{ mmol L}^{-1}$ (**Figura 25**), $5,86 \text{ mmol L}^{-1}$ (**Figura 26**), $6,96 \text{ mmol L}^{-1}$ (**Figura 27**), $7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ (**Figura 28**) e $8,05 \text{ mmol L}^{-1}$ (**Figura 29**).

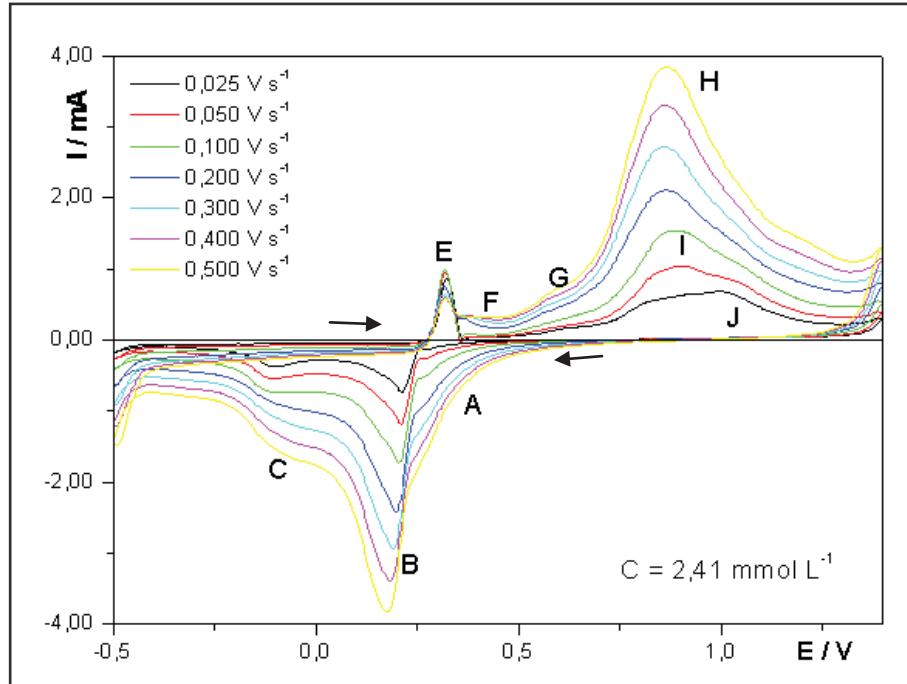


Figura 23 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 2,41 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

Na **Figura 23**, observa-se que o pico J diminui a intensidade, com o aumento da velocidade de varredura, esta constatação esta relacionada à escala de tempo. Em baixas velocidades de varredura, maior o tempo para aplicar os potenciais mais negativos, como conseqüência tem-se uma carga maior e, portanto uma maior quantidade de Hg eletrodepositado, implicando em maior tempo para a reação espontânea ocorrer, com isso forma-se preferencialmente o pico J.

Com a variação da velocidade de varredura, para baixas concentrações de Hg(I), verificou-se que a corrente de pico (I_p) anódica varia linearmente com v , para o pico **H**, que é característico de um processo controlado por adsorção (**Figura 24**).

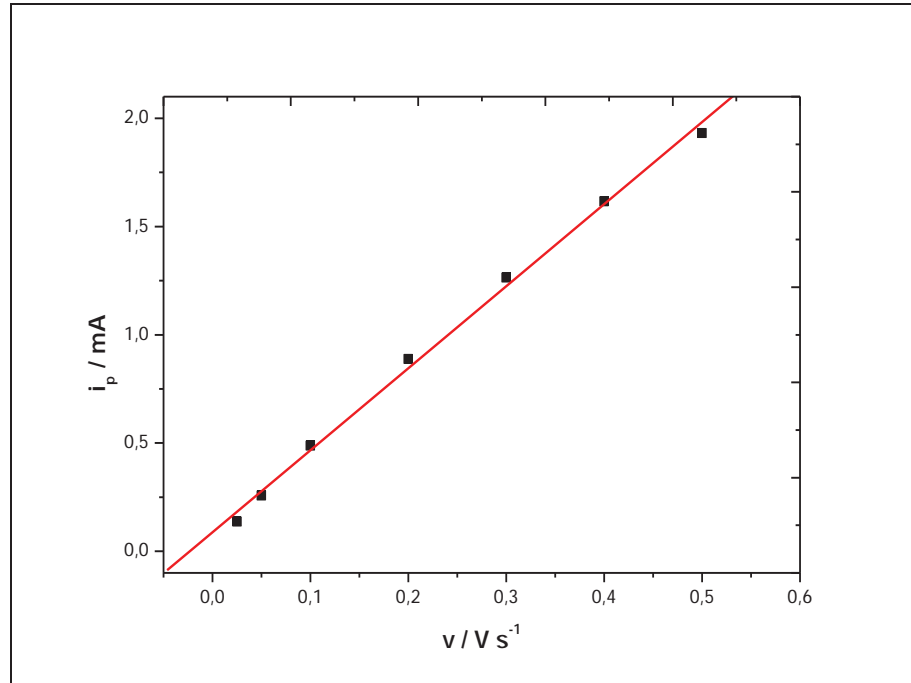


Figura 24 – Correlação i_p x v para o processo de oxidação, dos experimentos apresentados na Figura 23. Intervalo de velocidade analisados: 0,025-0,500 V s^{-1} .

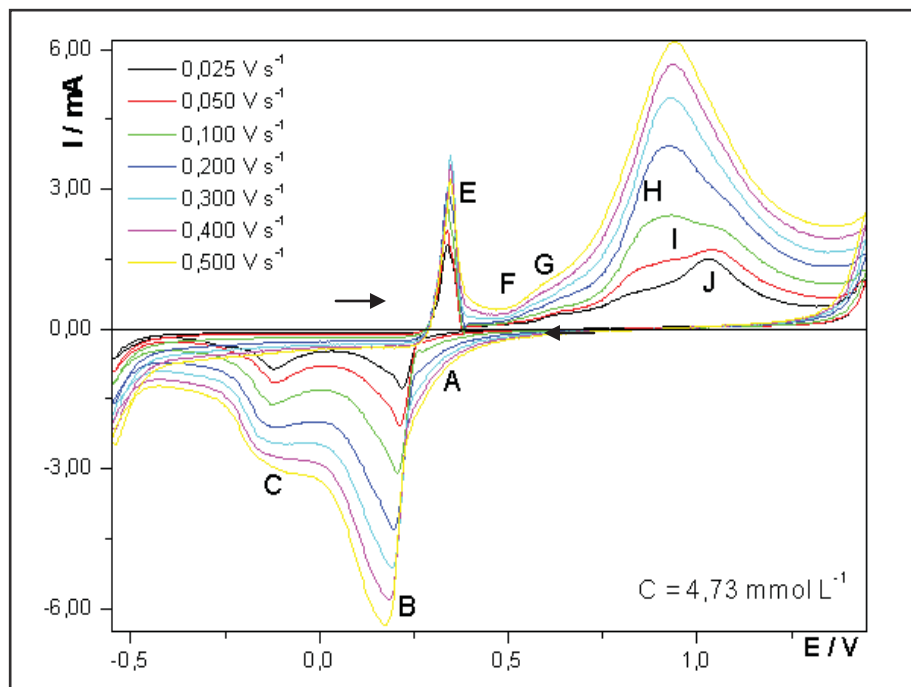


Figura 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 4,73 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,55 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,45 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43 \text{ cm}^2$.

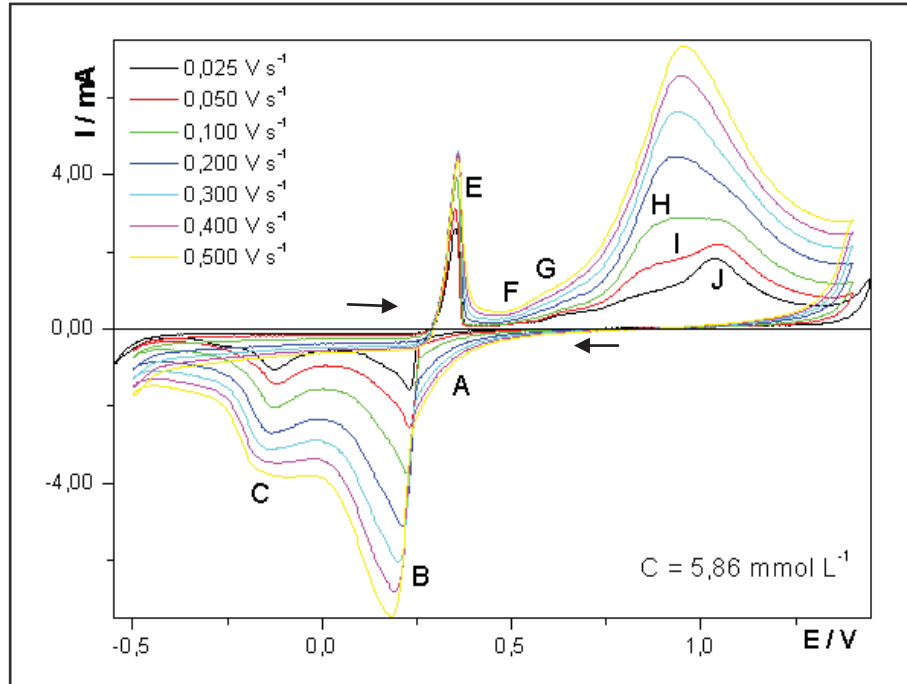


Figura 26 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 5,86 \text{ mmol L}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$.

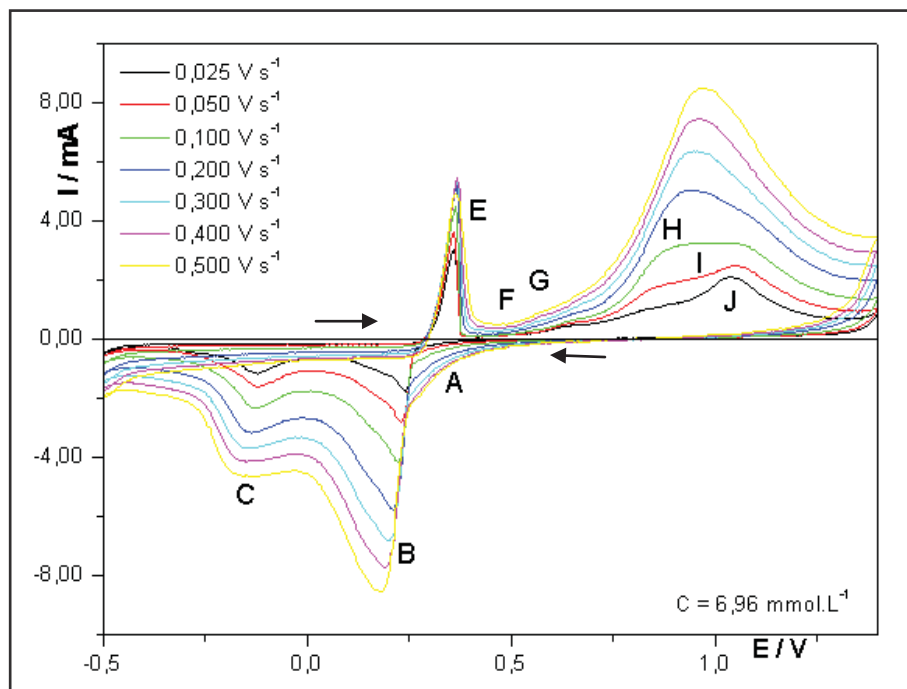


Figura 27 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 6,96 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_r = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,50\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40\text{V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$.

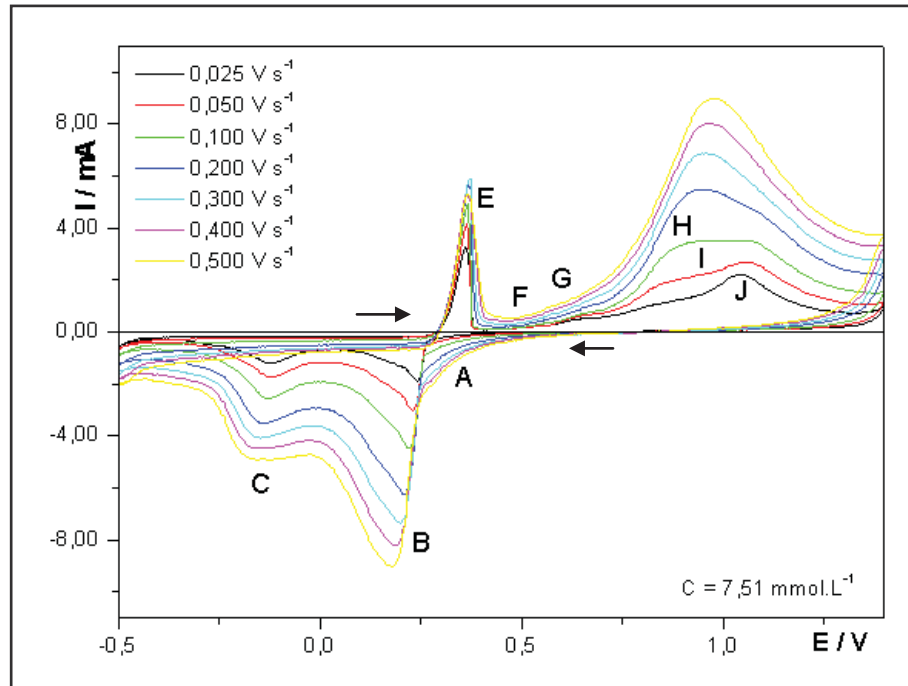


Figura 28 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 7,51 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,50\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40\text{V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$.

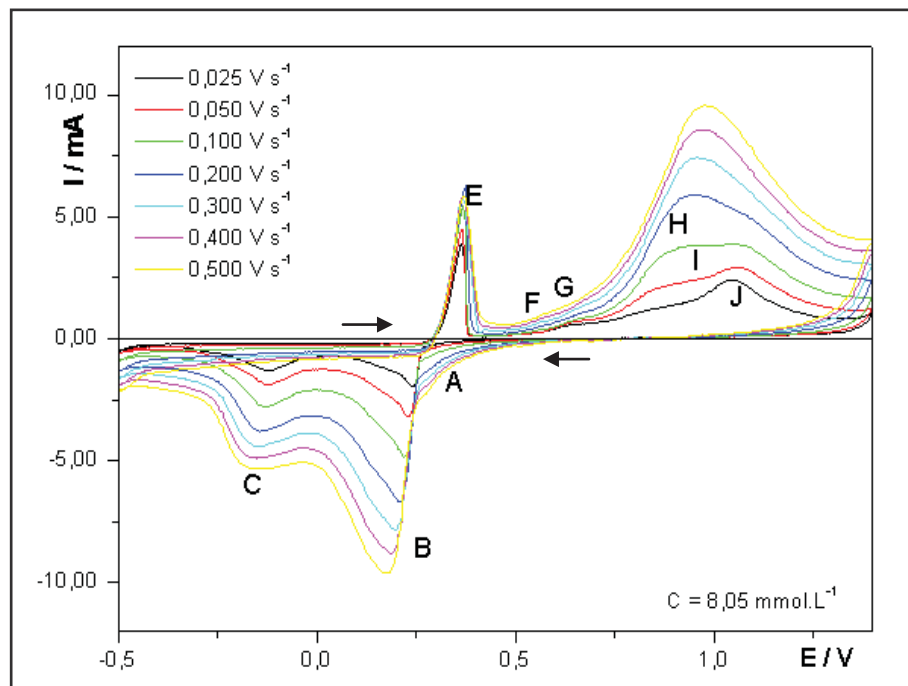


Figura 29 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-6% Rh variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(l)}} = 8,05 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,50\text{V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,40\text{V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,43\text{cm}^2$.

Com o aumento da velocidade de varredura para as concentrações maiores de Hg(I), verifica-se que os picos atribuídos a oxidação dos intermetálicos são sobrepostos (para $v \geq 0,200 \text{ v s}^{-1}$) devido a escala de tempo.

A presença dos picos nas regiões catódicas e anódicas podem ser atribuídas a:

- pico **A**: deposição de Hg na condição de subpotencial (UPD);
- pico **B**: deposição efetiva do Hg [redução de Hg(I) a Hg(0)];
- picos **C**: formação de compostos intermetálicos de Pt, conforme sugerido por Arvia e col. [73], e de Pt e Rh por Ferttonani e col. [42,47-50,79];
- pico **E**: oxidação do Hg volumétrico [Hg(0) \rightarrow Hg(I)];
- pico **F**: eliminação do Hg (I) adsorvido no novo substrato, formado no pico **E**;
- 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;
- pico **H**: oxidação da espécie intermetálica PtHg;
- picos **I** e **J**: atribuídos a oxidação dos intermetálicos PtHg₂, RhHg₂ e PtHg₄.

Os resultados propostos estão baseados em estudos anteriores do grupo [42,44,47-50,78,85,89,92] e as espécies intermetálicas propostas, anteriormente, e neste trabalho estão baseadas em resultados de difratometria de raios X que serão apresentados e discutidos nos próximos itens.

A partir do estudo da variação da velocidade de varredura para $C_{\text{Hg(I)}}$ constante, pode-se verificar a discriminação dos picos. Para baixos valores de $C_{\text{Hg(I)}}$, o pico **H** prepondera sobre os demais, porém, para valores intermediários isto somente ocorre para velocidade 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, RhHg₂ e PtHg₂). Considerando estas observações, o pico **J** se faz presente, para baixas e altas concentrações, porém, para valores de $v \leq 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

A presença e ocorrência do pico **D** ficará melhor visualizado quando os resultados do estudo da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presente na região anódica dos voltamogramas cíclicos, forem apresentados (item 5.1.4).

Considerando o comportamento IxE do sistema Pt-6% Rh-Hg e comparando-o, para iguais valores de $C_{\text{Hg(I)}}$, com os voltamogramas cíclicos obtidos para os sistemas Pt-20% Rh-Hg [92], Pt-10% Rh-Hg [42], Pt-15% Rh-Hg [91] e Pt-30% Rh

[86], pode-se observar que o sistema em estudo (Pt-6% Rh-Hg) apresenta uma reatividade, frente ao mercúrio, semelhante à observada para o sistema Pt-20% Rh-Hg. Desta forma, o sistema afasta-se do perfil IxE observado para o sistema Pt_{puro}-Hg [42], passando a apresentar um comportamento eletroquímico tendendo ao dos sistema Rh_{puro}-Hg [49,91].

Comportamento desta natureza permite 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.

5.4 Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presente na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-6% Rh-Hg

Com a utilização de um programa de perturbação de potenciais aplicado, permitiu-se a interrupção da varredura catódica para diferentes valores de potencial de inversão, dessa forma com a utilização de valores de potenciais cada vez mais negativos, avançando sobre os picos **A**, **B** e **C**, observou-se a resposta eletroquímica dos picos presentes na região anódica, sendo eles, picos **E**, **F**, **G**, **H**, **I** e **J**. Este estudo foi realizado com o eletrodo laminar de Pt-6% Rh, em solução de Hg(I), em três diferentes concentrações: 0,916 mmol L⁻¹, 3,58 mmol L⁻¹ e 7,51 mmol L⁻¹, com a mesma velocidade de varredura, $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$. Como visto anteriormente, o emprego de baixos valores de velocidade de varredura conduzem a melhor resolução para os picos anódicos devido ao tempo de contato para a formação dos intermetálicos.

Nas **Figuras 30 a 33**, estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para o intervalo de potenciais ($-0,35 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55$) V, com a concentração de Hg(I) mais baixa (0,916 mmol L⁻¹) para a lâmina de Pt-6% Rh.

A **Figura 30**, apresenta os voltamogramas cíclicos para o intervalo de potenciais ($0,25 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55$) V, avançando sobre a região dos picos **A** e **B**. É notável que o avanço do $E_{\text{inv.1}}$ sobre o pico **A**, conduz ao aparecimento do pico **G**,

intensificado pelo avanço do potencial até $E_{inv.1} = 0,40$ V. A partir desse ponto, com o avanço de potenciais para valores mais negativos, observa-se o aparecimento e a intensificação da corrente de pico do pico **G**.

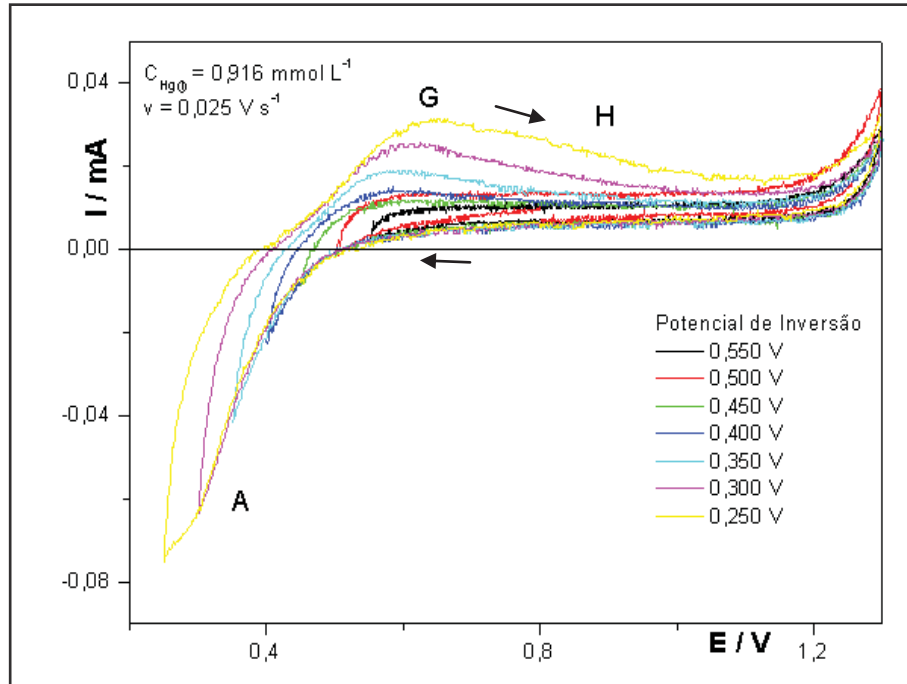


Figura 30 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão ($0,25 \leq E_{inv.1} \leq 0,55$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 0,916$ mmol L⁻¹ e $v = 0,025$ mV s⁻¹, $A_{eletrodo} = 0,47$ cm².

Num pequeno intervalo de potenciais (0,02 V), como pode ser observado a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 31**, com o avanço de potencial para valores mais negativos ($0,20 \leq E_{inv.1} \leq 0,22$) V, sobre os picos **A** e **B**, ocorre a formação dos picos **E** e **F**, visivelmente mostrado pelos voltamogramas desta figura; além da intensificação do pico **H**, e da sobreposição deste pico sobre o pico **G**.

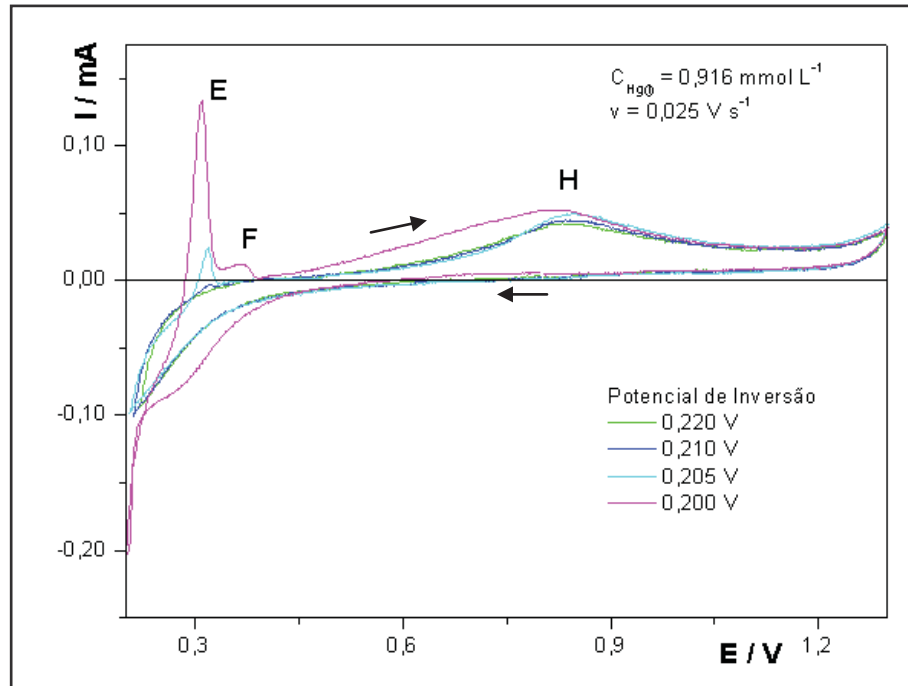


Figura 31 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão ($0,20 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,22$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(0)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Avançando sobre a região do pico **C** ($-0,10 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,10$) V, **Figura 30**, como pode ser visto a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 32**, é possível notar a intensificação do pico **E** e **H**, assim com a presença dos picos **F** e **G**, para valores mais negativos de $E_{\text{inv.1}}$.

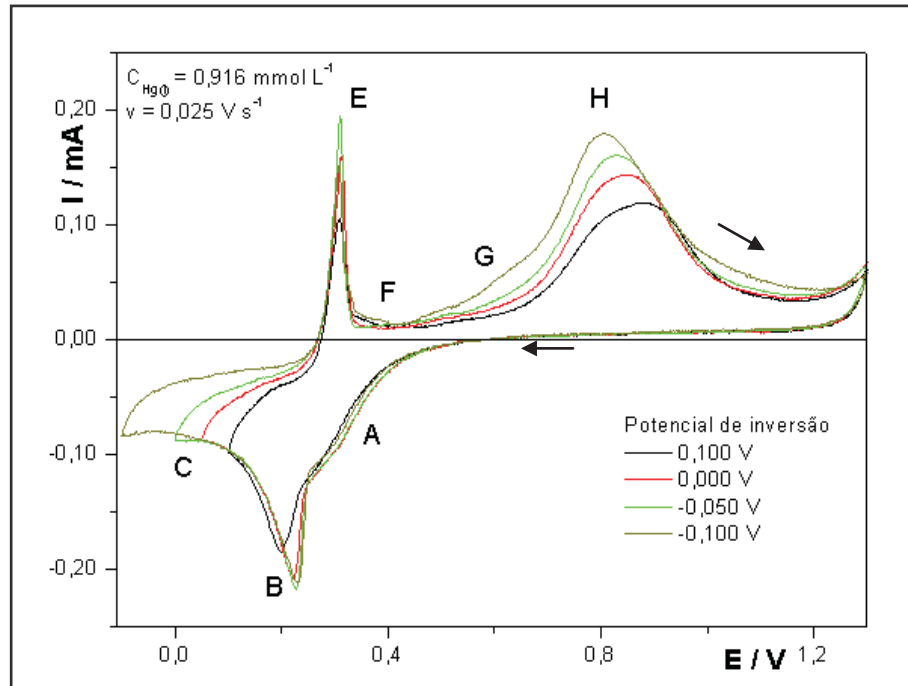


Figura 32 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,10 \leq E_{inv.1} \leq 0,10)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Para o último intervalo de $E_{inv.1}$, voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 33**, o avanço para valores ainda mais negativos $(-0,35 \leq E_{inv.1} \leq -0,15) \text{ V}$, é possível notar a formação de todos os picos na região anódica, a partir do $E_{inv.1} = -0,40 \text{ V}$.

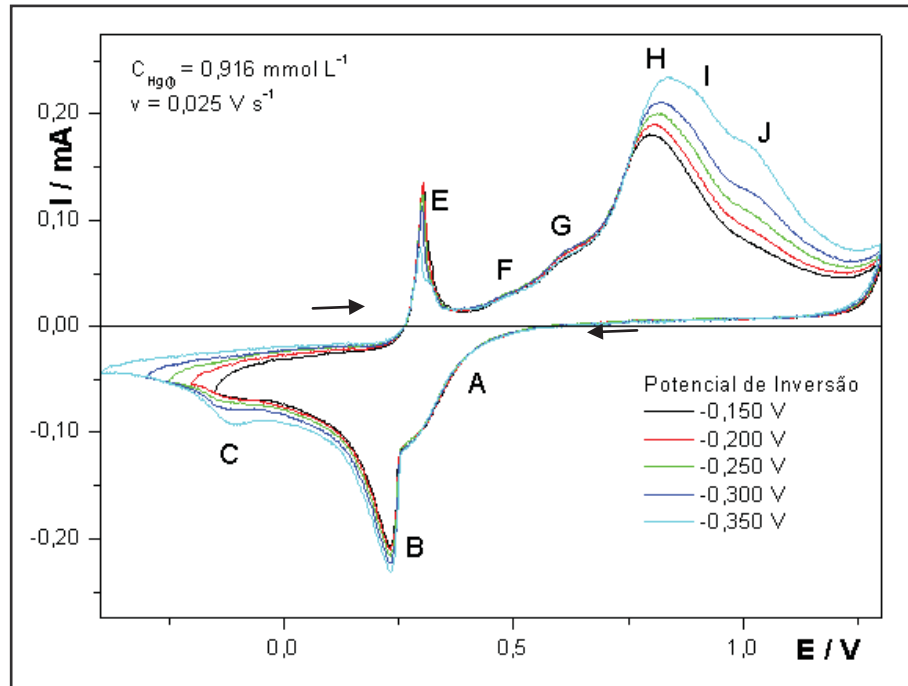


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,35 \leq E_{inv.1} \leq -0,15)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Nas **Figuras 34 a 37**, estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para o intervalo de potenciais $(-0,35 \leq E_{inv.1} \leq 0,50) \text{ V}$, utilizando $C_{Hg(l)} 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ para a lâmina de Pt-6% Rh.

A **Figura 34**, apresenta os voltamogramas cíclicos para o intervalo de potenciais $(0,25 \leq E_{inv.1} \leq 0,50) \text{ V}$, avançando sobre a região dos picos **A** e **B**. É notável que o avanço do $E_{inv.1}$ sobre o pico **A**, conduz ao aparecimento dos picos **G** e **H**.

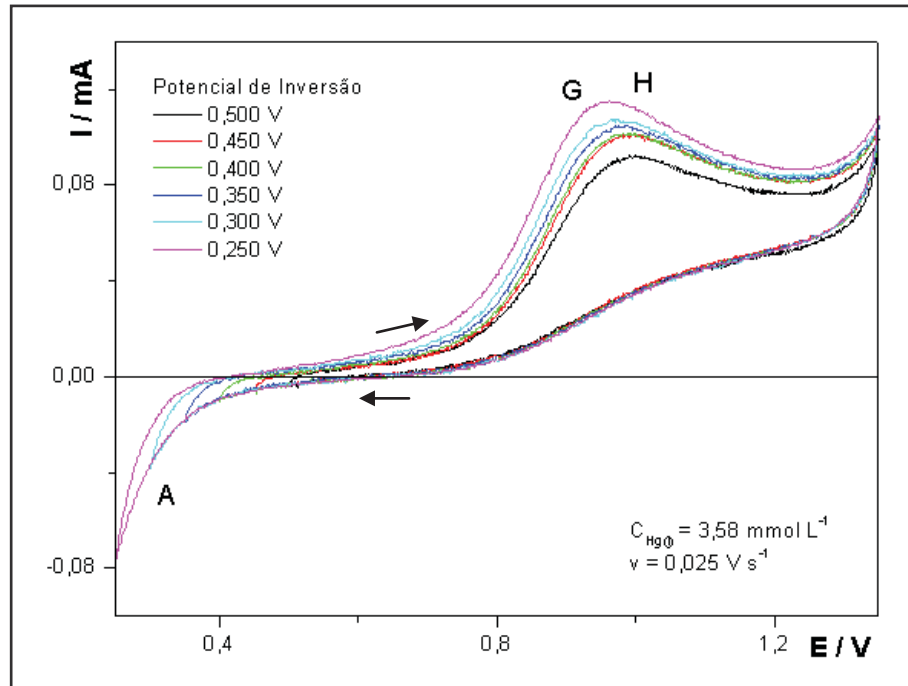


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: ($0,25 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,50$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6 %Rh -Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Na **Figura 35**, nota-se, para os voltamogramas cíclicos, a formação do pico **E**, com o avanço do $E_{\text{inv.1}}$ sobre a região de potenciais que contém os picos **A** e **B**; observa-se, também, o aparecimento do pico **H**, que passa a apresentar pouca intensidade de corrente de pico, neste intervalo.

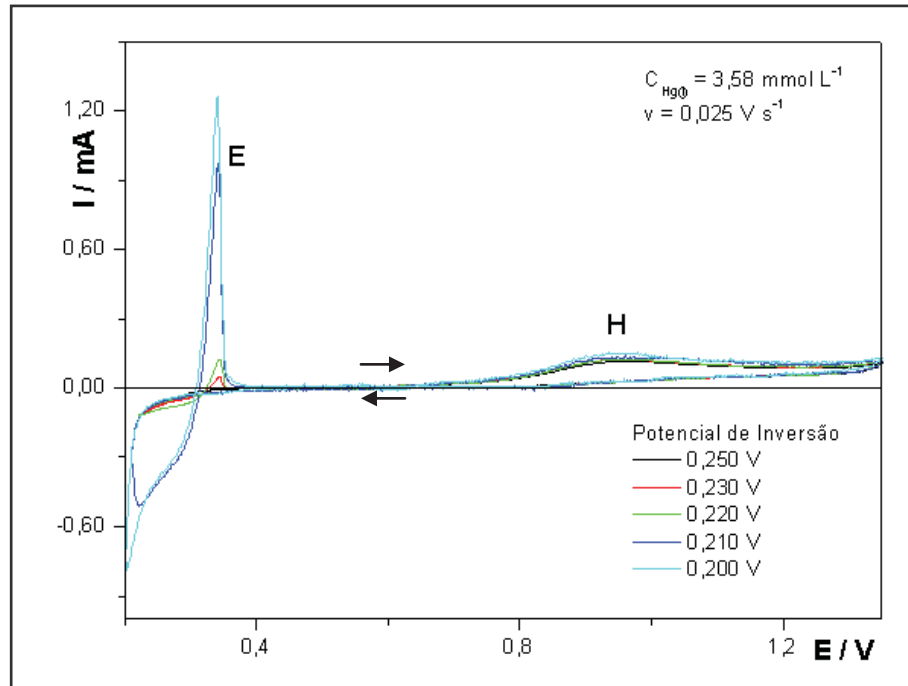


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: ($0,20 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,25$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg}(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 36**, permitem visualizar o intervalo de $E_{\text{inv.1}}$ ($-0,10 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,15$) V avançando para a região de potenciais do pico **C**, podendo ser observado a intensificação do pico **E**, e o surgimento de outros quatro picos nesta região anódica (**G**, **H**, **I** e **J**).

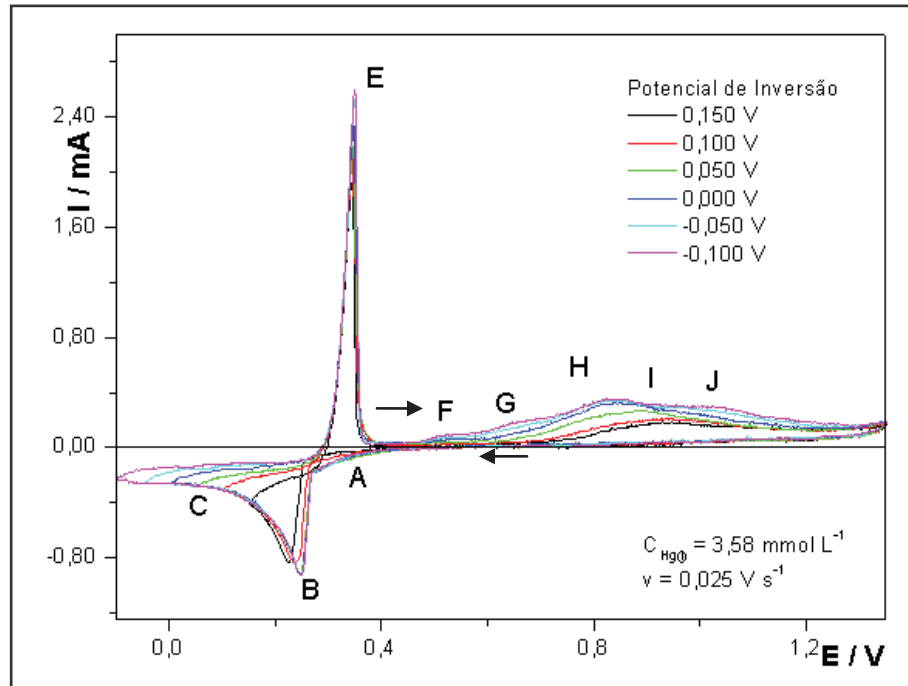


Figura 36 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,10 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,15)\text{V}$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(II)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Analisando o último intervalo de potenciais de inversão, para esta concentração $(-0,35 \leq E_{\text{inv.1}} \leq -0,15) \text{ V}$ (**Figura 37**), é notável a intensificação dos cinco picos na região anódica (**F, G, H, I e J**) com o avanço do potencial de inversão sobre a região de potenciais do pico **D**, além da presença do pico **E**.

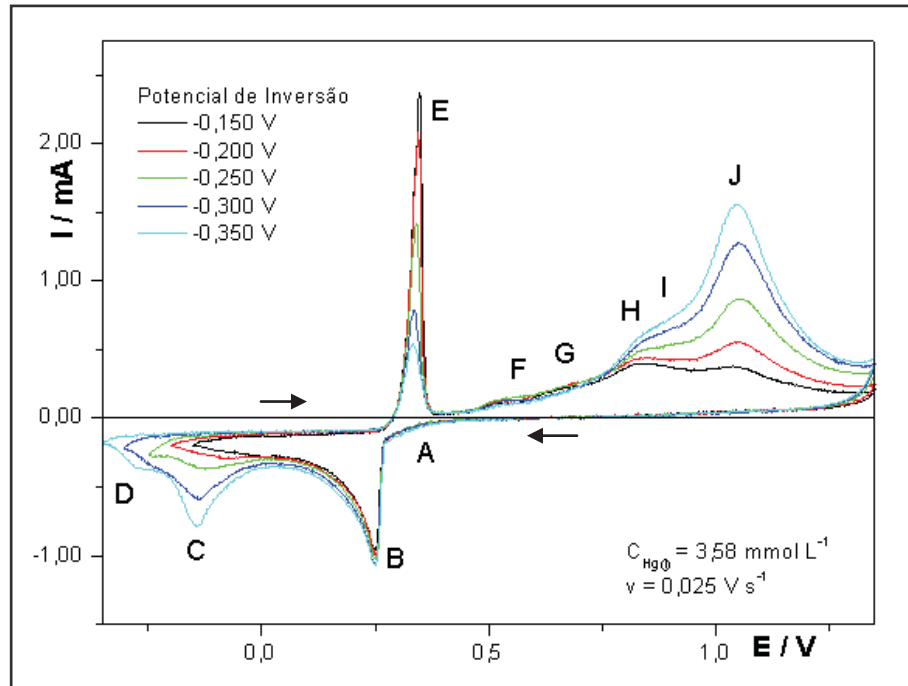


Figura 37 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,35 \leq E_{inv.1} \leq -0,15) \text{ V}$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(II)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Nas **Figuras 38 a 41**, apresentam-se os voltamogramas cíclicos para a $C_{\text{Hg(II)}}$ igual a $7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e intervalo de potencial de inversão $(-0,40 \leq E_{inv.1} \leq 0,50) \text{ V}$. O comportamento observado para os voltamogramas cíclicos apresentados é muito semelhante ao observado para os voltamogramas apresentados nas **Figuras 34 a 37**. O aumento da concentração de Hg(I) em solução, $C_{\text{Hg(II)}} > 3,583 \text{ mmol L}^{-1}$, leva a um considerável aumento da corrente de Hg eletrodepositado (quantidade em massa do Hg) e, conseqüentemente, à sobreposição dos picos **G**, **H**, **I** e **J**, que, associada ao aumento da carga do pico **E**, dificulta a interpretação dos voltamogramas.

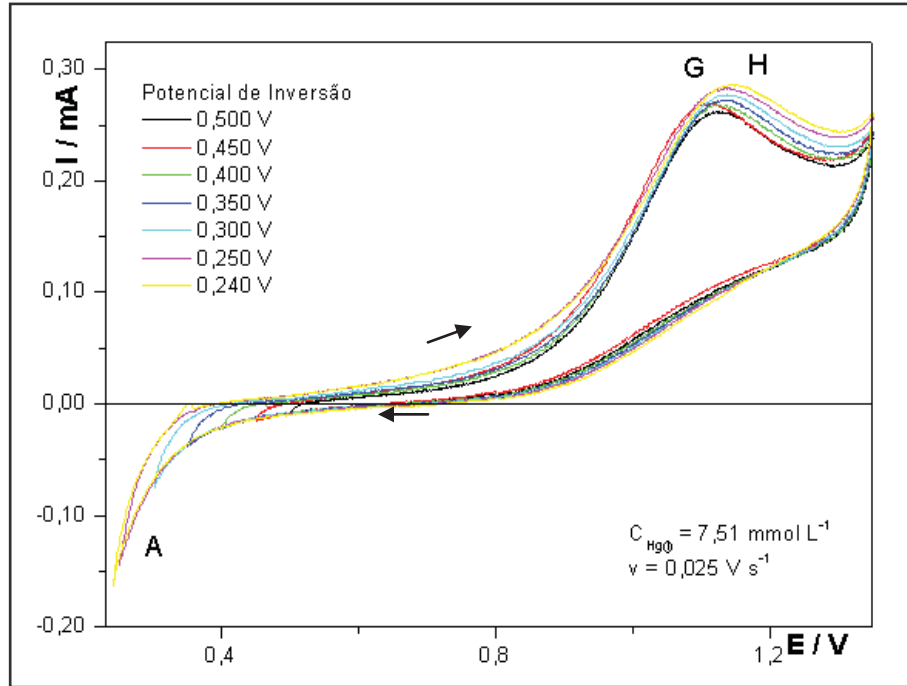


Figura 38 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: ($0,24 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,50$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(II)}} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

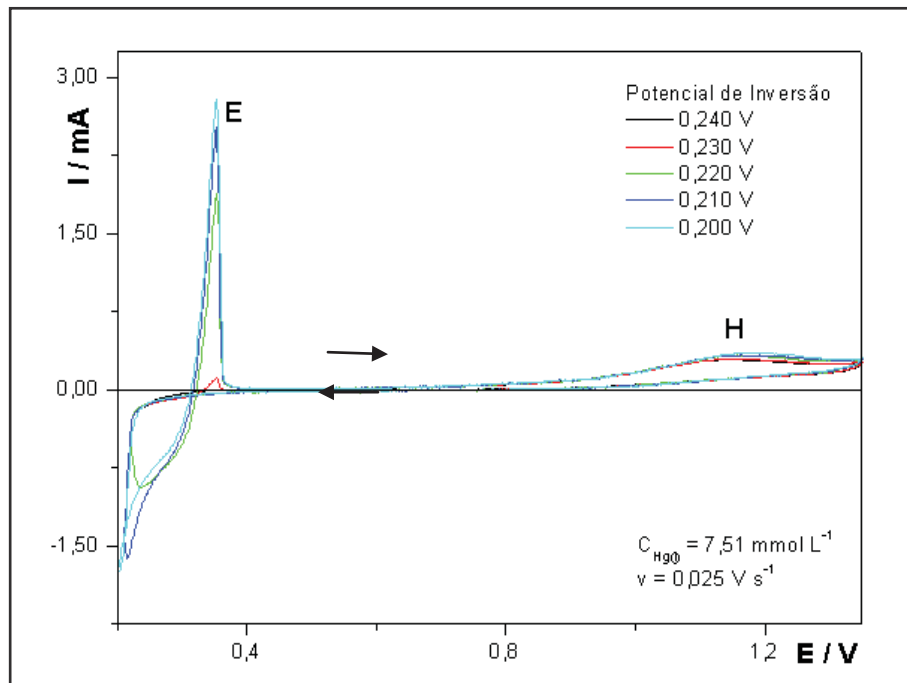


Figura 39 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: ($0,20 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,24$)V, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(II)}} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

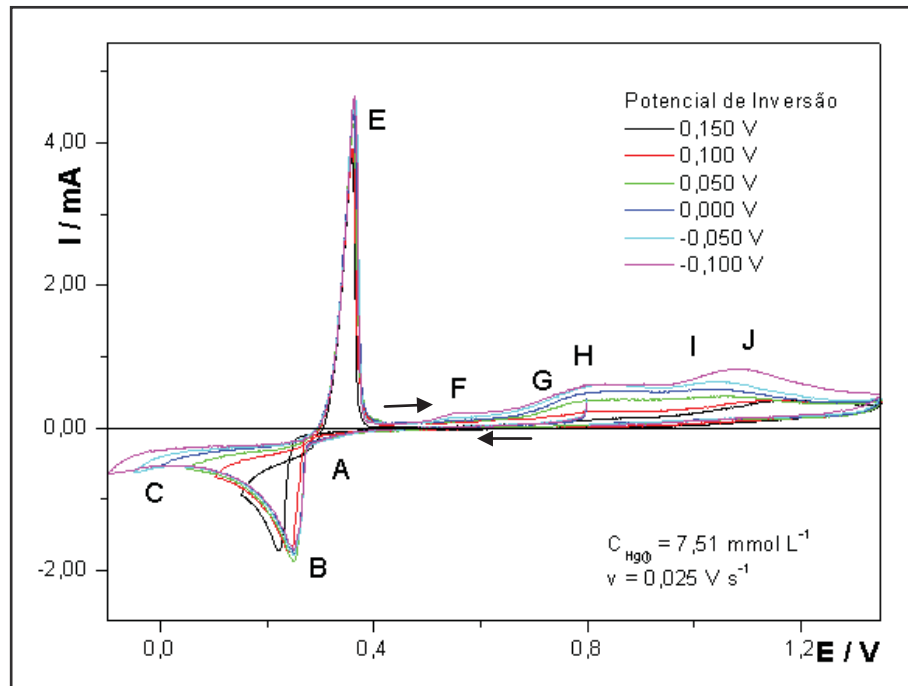


Figura 40 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,10 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,15) \text{V}$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg}(\text{l})} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

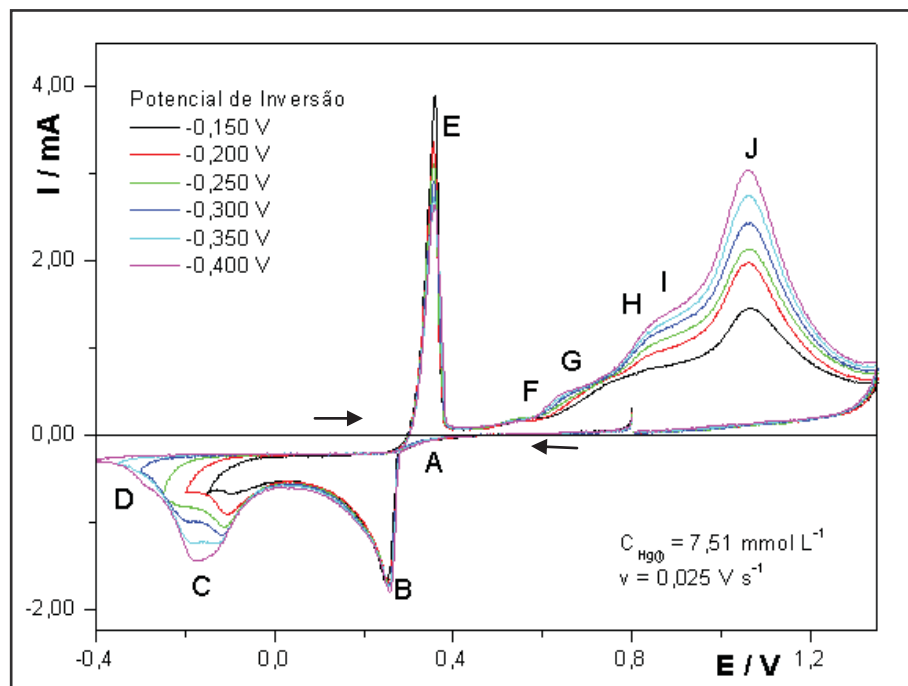


Figura 41 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,40 \leq E_{\text{inv.1}} \leq -0,15) \text{V}$, sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg}(\text{l})} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Para promover a avaliação dos picos presentes na região anódica dos voltamogramas foram obtidos cortes de potencial (E_{λ}), na região anódica, avançando-se sobre os picos **F**, **G**, **H** e **I**, com a intenção de verificar se há interdependência entre os picos, **Figuras 42** e **43**. Posteriormente, tais informações serão aplicadas na preparação dos eletrodos laminares para posteriores análises de superfície e química.

Analisando os voltamogramas cíclicos apresentados nas **Figuras 42** e **43**, é possível notar que os cortes aplicados sobre a região anódica dos voltamogramas mostram que a eliminação de um pico não afeta consideravelmente a existência dos demais.

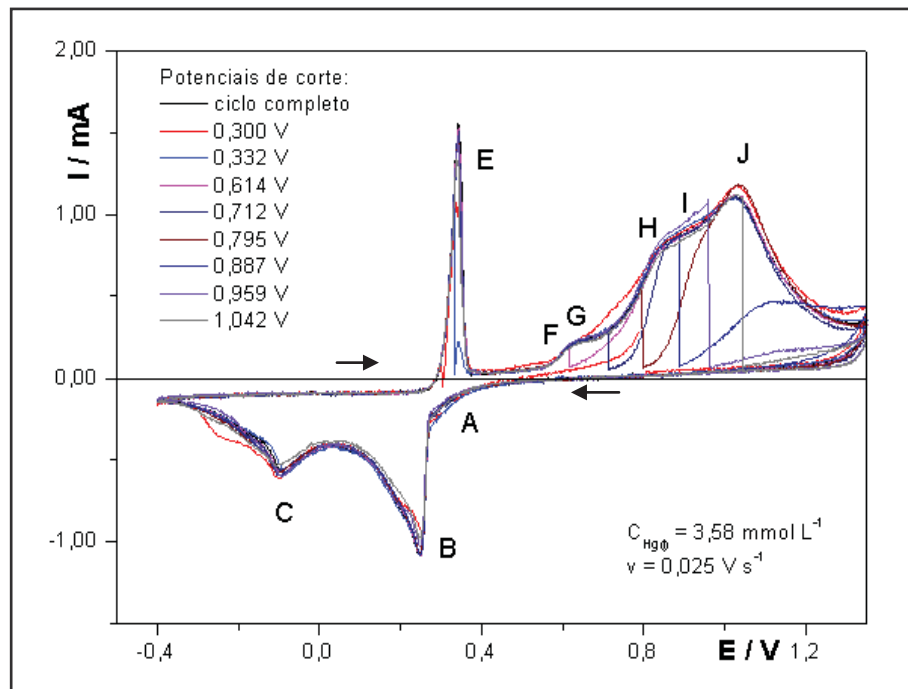


Figura 42 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: ($0,300 \leq E_{inv.1} \leq 1,042$)V sobre a região anódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,47 \text{ cm}^2$.

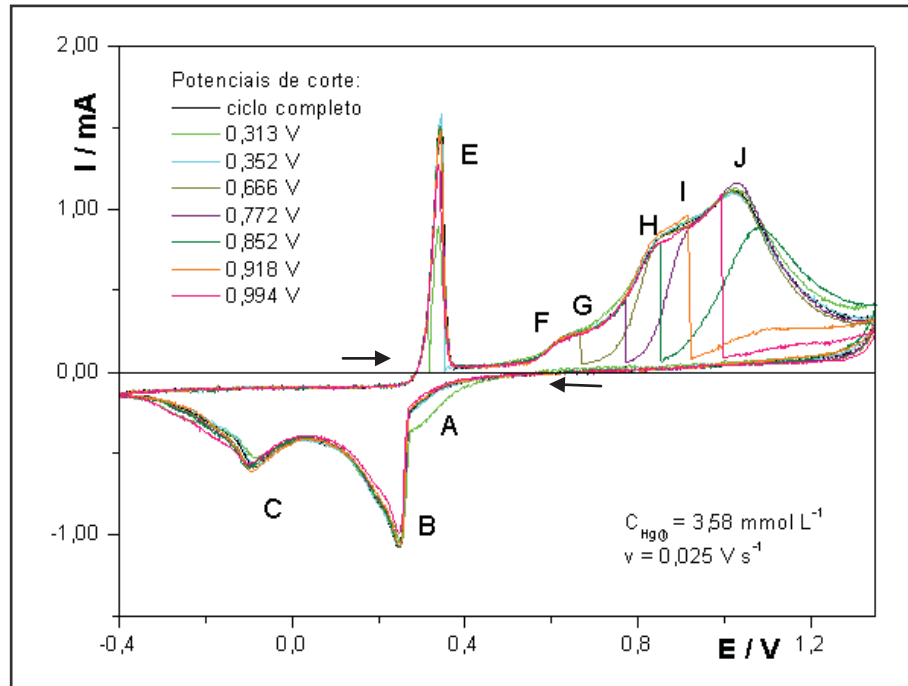


Figura 43 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: $(0,313 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,994) \text{ V}$ sobre a região anódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

Outra abordagem para a interpretação dos picos na região anódica, foi a desconvolução dos voltamogramas cíclicos da região dos picos anódicos **F**, **G**, **H**, **I** e **J**, apresentado na **Figura 44**.

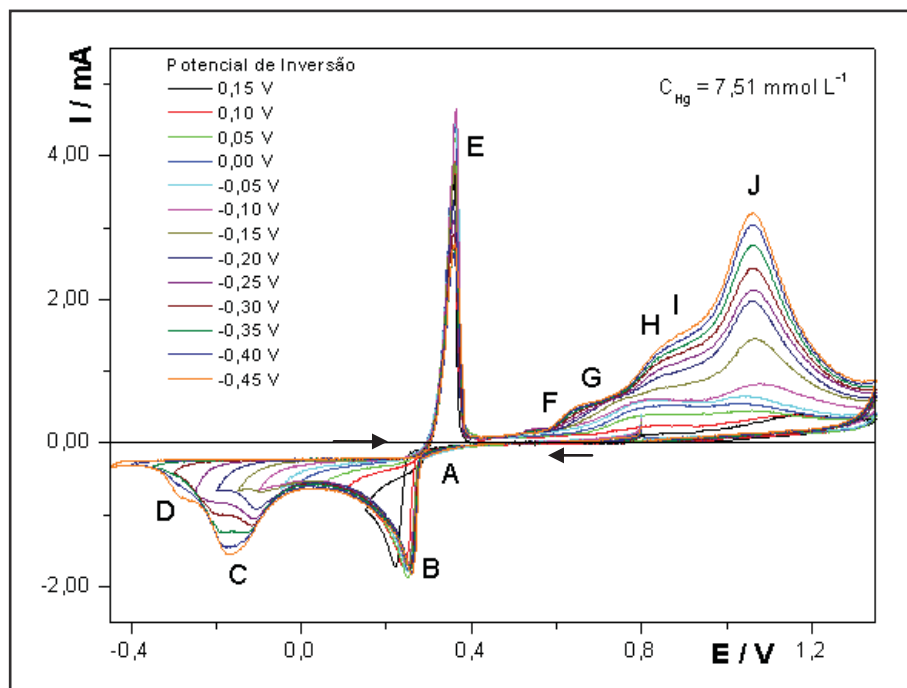


Figura 44 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: ($0,15 \leq E_{inv.1} \leq -0,45$)V sobre a região catódica para o sistema Pt-6% Rh-Hg, $C_{Hg(l)} = 7,51 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 0,025 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,47 \text{ cm}^2$.

A **Figura 45** apresenta as curvas referentes ao resultado da desconvolução obtido para $E_{inv.1}$ igual a: a) 0,05 V, b) -0,15 V e c) -0,55V.

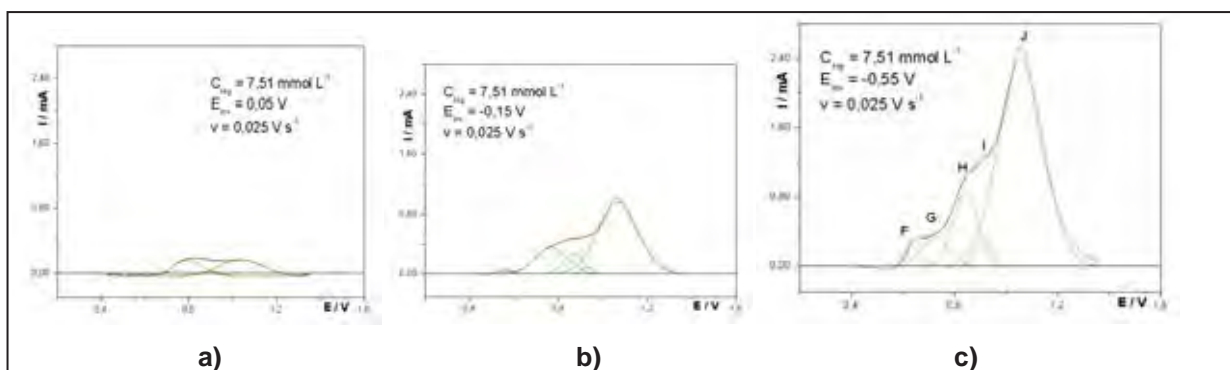


Figura 45 - Desconvoluções dos picos F, G, H, I, J para o ramo anódico do voltamograma apresentado na figura 44 em para: a) $E_{inv.1} = 0,05 \text{ V}$, b) $E_{inv.1} = -0,15 \text{ V}$ e c) $E_{inv.1} = -0,55 \text{ V}$.

Utilizando-se do método da desconvolução, como apresentado na **Figura 45**, pode-se evidenciar a existência dos picos **F**, **G**, **H**, **I** e **J**, na região anódica dos voltamogramas cíclicos. A constatação da presença de todos os picos, **E** a **J**, quando da aplicação do método de desconvolução estão em concordância com os resultados obtidos nos estudos eletroquímicos. É sabido que a reação do Hg com a

Pt trata-se de um processo espontâneo, ocorrendo mesmo na ausência do potencial aplicado e dependendo apenas da quantidade de Hg presente sobre o sistema. Quando se estudou a região catódica dos picos **C** e **D**, pode-se verificar que estes favorecem a formação das espécies associadas aos picos **H**, **I** e **J**.

5.5 Estudo do comportamento térmico para o sistema Pt-6% Rh-Hg

A **Figura 46** apresenta as curvas TG/DTG obtidas para o processo de remoção térmica do Hg eletrodepositado e da remoção dos intermetálicos formados, sobre o substrato de Pt-6% Rh. A massa inicial da amostra (ausência de Hg) era de 99,8 mg (m_{inicial}), com a eletrodeposição do Hg a massa total era de 107,472 mg ($m_{\text{inicial+Hg}}$), e a massa final após a TG foi de 99,9490 (m_{final}). A análise da curva TG para o sistema em estudo revela que a perda de massa ocorre em três etapas distintas, até 300 °C, o que é confirmado pela curva DTG. Para a última etapa da curva, região de temperaturas compreendida entre 300 e 600 °C verifica-se uma perda de massa que envolve reações com etapa lenta, correspondendo à quarta etapa da curva TG e a remoção do Hg difundido para as subcamadas do substrato.

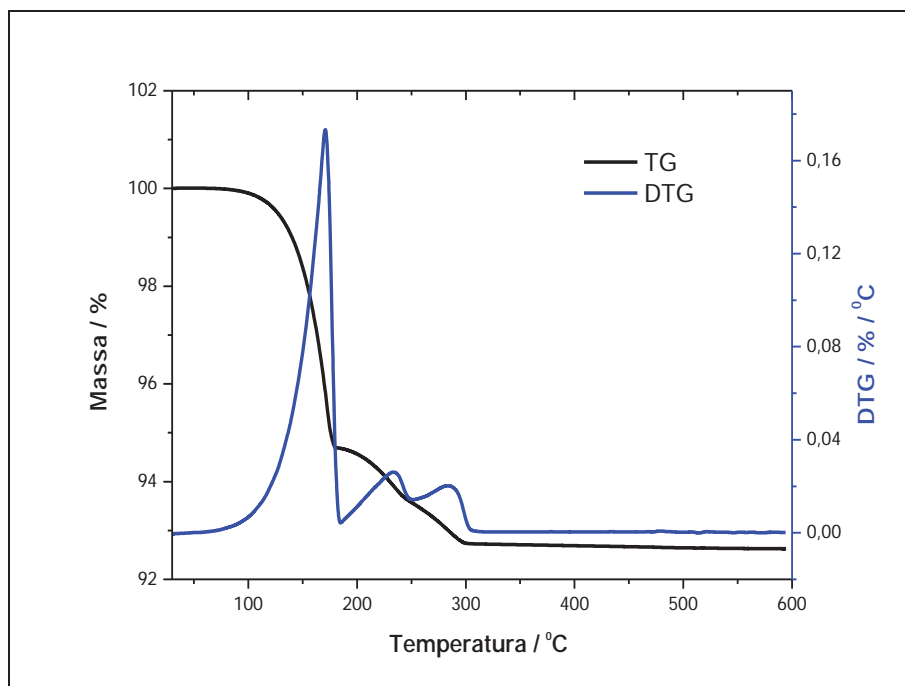


Figura 46 - Curvas TG e DTG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-6% Rh ($30 \leq T \leq 600$) °C, $\beta = 5$ °C min⁻¹, vazão de N₂ = 100 mL min⁻¹, cadinho de α -alumina.

A primeira etapa de perda de massa, para a lâmina contendo o mercúrio eletrodepositado sobre o eletrodo de Pt-6% Rh-Hg ocorre entre 60 e 180 °C e corresponde a uma Δm de 5,31% da massa inicial da amostra tendo sido atribuída à remoção térmica do mercúrio eletrodepositado, presente sobre a superfície na forma de mercúrio metálico (Hg(0)_{líquido}), eliminado na forma de Hg(0)_{vapor}.

Para os sistemas Pt-20% Rh-Hg [92], Pt-15% Rh-Hg [91], Pt-30% Rh-Hg [85,86] e Rh_{puro}-Hg [48,49], estudados anteriormente foi possível verificar que ao final da primeira etapa de perda de massa, ocorre uma mudança de cinética do processo de evaporação do Hg. A mudança de cinética nas curvas TG e DTG e em concordância com a presença do pico **G** nos voltamogramas cíclicos, permite sugerir que a mudança de cinética, no processo de evaporação do Hg, está relacionada à remoção de um filme de Hg(0); mercúrio atividade, cobrindo a nova superfície de intermetálicos.

A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 180 e 240 °C, corresponde a uma Δm de 1,08% e está relacionada ao segundo pico da DTG, tendo sido atribuída à decomposição do intermetálico PtHg₄, previamente determinado por difratometria de raios X (item 5.1.6.9), de acordo com a reação:



A terceira etapa de perda de massa compreende o intervalo de 240 a 300 °C corresponde a uma Δm de 0,87%, estando relacionada ao segundo pico da DTG, atribuída à decomposição térmica da solução sólida composta das espécies intermet\u00e1licas RhHg_2 e PtHg_2 . A presen\u00e7a destes intermet\u00e1licos foi confirmada pela difratometria de raios X, para o sistema em estudo e est\u00e1 em concord\u00e2ncia com os sistemas Pt-10% Rh-Hg [42,44,83], Pt-15% Rh-Hg [91], Pt-20% Rh-Hg [92], de acordo com a rea\u00e7\u00e3o:



Para temperaturas superiores a 300 °C, verifica-se a presen\u00e7a de uma rampa cont\u00ednua de perda de massa como observado para os sistemas Pt_{pura} -Hg [42,82,83], Pt-10% Rh-Hg [42,44,83], Pt-15% Rh-Hg [91], e Pt-20% Ir-Hg [49,51], confirmando a presen\u00e7a de Hg difundido para as subcamadas do substrato e a sua lenta remo\u00e7\u00e3o. No entanto, amostras do sistema Pt-20% Rh-Hg [92] e Pt-6%Rh-Hg, aquecidas at\u00e9 a temperatura de 600 °C apresentaram merc\u00far\u00edo no substrato, identificado pelos resultados obtidos utilizando as t\u00e9cnicas de microan\u00e1lise por EDX e de mapeamento de elementos qu\u00edmicos.

Comparando os resultados de voltametria c\u00edclica com os da curvas TG para a l\u00e2mina de Pt-6% Rh-Hg, a primeira etapa de perda de massa (evapora\u00e7\u00e3o do Hg l\u00edquido) pode ser relacionada aos picos de oxida\u00e7\u00e3o **E** e **G** (remo\u00e7\u00e3o do Hg volum\u00e9trico e do filme de Hg), a segunda e terceira etapas (decomposi\u00e7\u00e3o t\u00e9rmica dos intermet\u00e1licos) aos picos **H**, **I** e **J** (oxida\u00e7\u00e3o dos intermet\u00e1licos) dos voltamogramas c\u00edclicos apresentados na **Figura 29**.

A atribui\u00e7\u00e3o e associa\u00e7\u00e3o entre as etapas de perda de massa (TG), dos picos (DTG) e da voltametria c\u00edclica para o sistema investigado foi feita considerando-se os resultados de difratometria de raios X (item 5.6.9), microan\u00e1lise por EDX (item 5.6.3) e mapeamento de elementos (item 5.6.6) obtidos para o sistema investigado e a partir do conhecimento pr\u00e9vio dos sistemas Pt-10% Rh-Hg [42,44,83], Pt-15% Rh [91], Pt-20% Rh-Hg [92], Pt-30% Rh-Hg [42,83,86,91], Pt-20% Ir-Hg, Pt-30% Ir-Hg [46], anteriormente estudados.

As **Figuras 47a-d** apresentam uma comparação entre as curvas TG obtidas para os sistemas Pt-6% Rh, Pt-15% Rh [91], Pt-20% Rh [92] e Pt-30% Rh [85,86], normalizadas. Analisando as curvas TG, verifica-se que diminuindo o teor do modificador Rh, na matriz de Pt (**Figura 47a**), este comporta-se como um intermediário entre Pt-15% Rh e Pt-20% Rh.

As **Figuras 47a e 47b** revelam o deslocamento da temperatura final da primeira etapa da curva TG e das temperaturas iniciais e finais das etapas de decomposição dos intermetálicos para temperaturas inferiores, além de uma diminuição da massa dos intermetálicos formados, no entanto, mantendo o mesmo número de etapas e o perfil de decomposição. Esta mesma comparação pode ser feita para as **Figuras 47b e 47c**.

A **Figura 47d** gera evidência objetiva do aumento do teor do modificador Rh, na matriz de Pt, dificultando a formação de PtHg_4 . A ausência da espécie RhHg_4 na superfície do substrato de Rh_{puro} e a confirmação da presença da espécie RhHg_2 , foi demonstrada por MILARE [43]. O ganho de massa apresentado na curva **d**, para valores de temperatura acima de 300 °C, foi atribuído pelos autores [86], à presença de O_2 do ar no sistema, ocorrido por contra-fluxo.

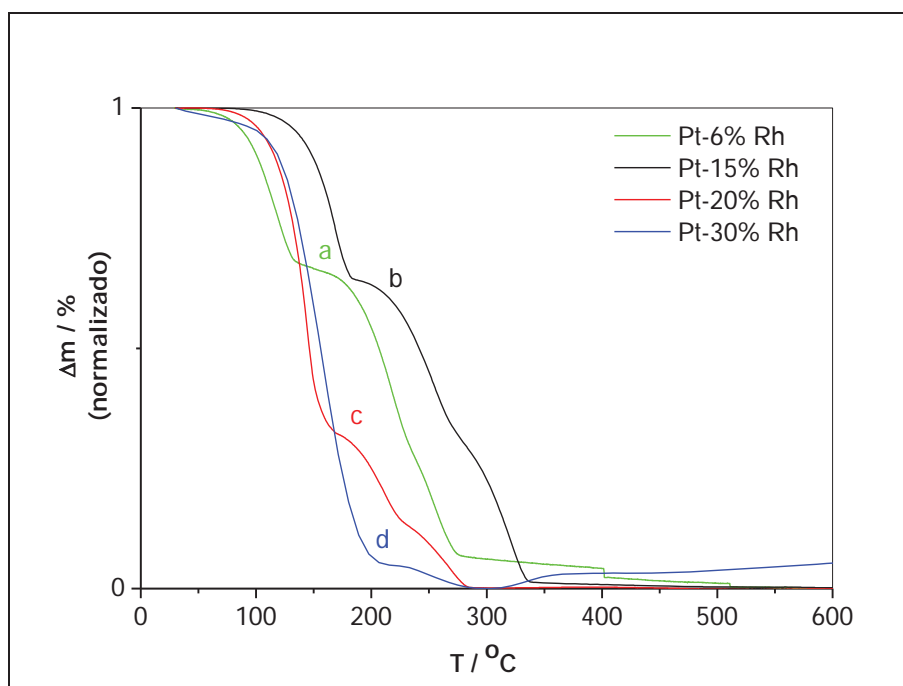


Figura 47 - Curvas TG normalizadas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre os sistemas: **a)** Pt-6% Pt-Hg; **b)** Pt-15% Rh-Hg [91]; **c)** Pt-20% Rh-Hg [92]; **d)** Pt-30% Rh-Hg [86]. $\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, vazão de $\text{N}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$.

O aumento do teor do modificador Rh na matriz de Pt causa uma diminuição da reatividade da liga frente ao Hg, ocasionando à mesma um comportamento térmico tendendo ao do sistema Rh-Hg para o qual apenas a espécie $RhHg_2$ pode ser determinada sobre o substrato [47-49], portanto, causando alterações significativas na quantidade em massa e nas espécies intermetálicas presentes sobre o substrato.

5.6 Análise de Superfície para a lâmina Pt-6% Rh na ausência e presença de Hg eletrodepositado

Os eletrodos de trabalho de Pt-6% Rh, foram submetidos a análise de superfície, através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microanálise por EDX qualitativa e quantitativa, mapeamento de elementos químicos e difratometria de Raios X, na presença e ausência de Hg eletrodepositado.

5.6.1 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-6% Rh na ausência de Hg

A **Figura 48** apresenta o resultado da microanálise por EDX obtido para o eletrodo de trabalho de Pt-6% Rh, na ausência de Hg, empregado como referência (branco). Foi realizada a microanálise quantitativa e qualitativa durante a obtenção dos espectros.

O resultado da microanálise por EDX, **Figura 48**, permitiu a determinação dos valores das % atômica dos elementos: a) Pt= 92,01%; b) Rh= 7,99%. Esses resultados apresentam valores muito próximo do fornecido como padrão que seriam 94% de Pt e 6% de Rh.

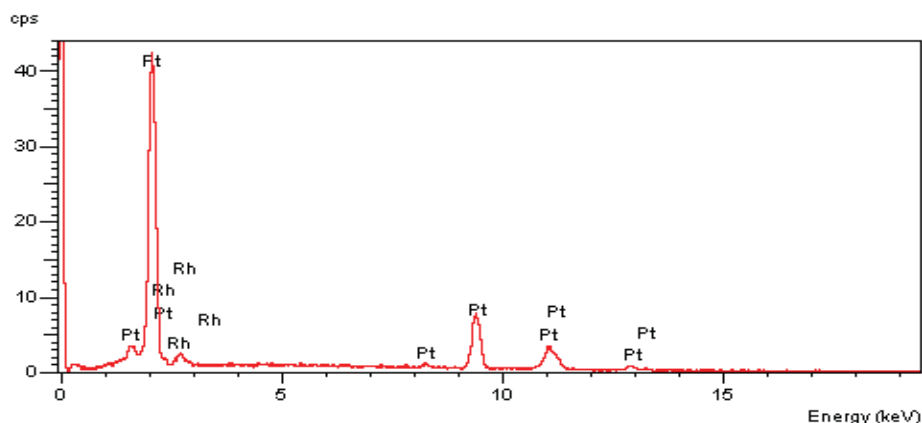


Figura 48 - Espectro de EDX da lâmina Pt-6% Rh, branco.

5.6.2 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-6% Rh-Hg preparado por via eletroquímica

As amostras de Pt-6% Rh-Hg preparadas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico, foram submetidas à microanálise por EDX, para a confirmação da presença de Hg. Foram analisados três potenciais de corte (E_λ): 1- pico **F** ($E_\lambda = 0,80$ V); 2- pico **I** ($E_\lambda = 1,00$ V) e 3- após o pico **J** ($E_\lambda = 1,30$ V), dos voltamogramas cíclicos, como pode ser verificado na **Figura 49**.

A **Figura 49a** apresenta o resultado da microanálise obtida para uma amostra de Pt-6% Rh submetida ao processo de deposição e remoção eletroquímica do mercúrio, para a condição de remoção parcial do mercúrio ($E_\lambda = 0,80$ V e $I = 0$ A). É possível verificar a presença de mercúrio sobre a superfície da lâmina, e está de acordo com os resultados de difratometria de raios X e com os resultados de mapeamento do elemento mercúrio. A percentagem atômica de mercúrio para o $E_\lambda = 0,80$ V, como mostra os resultados da **Tabela 3**, é de 18,65%.

A **Figura 49b** apresenta o resultado da microanálise para uma amostra submetida ao processo de deposição e remoção eletroquímica do mercúrio, para a condição de remoção parcial do mercúrio. Nota-se que a quantidade de mercúrio sobre a superfície diminuiu em aproximadamente 7% (**Tabela 3**), mas se faz

presente, e esta de acordo com as outras análises de superfície realizadas para estas condições.

A **Figura 49c** apresenta o resultado da microanálise para uma amostra submetida ao processo de remoção eletroquímica do mercúrio, para a condição de remoção “total” do mercúrio ($E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$). Uma análise do resultado indica a presença de Hg na superfície do eletrodo e, assim, não há remoção total deste mercúrio, como seria esperado a partir da voltametria cíclica após o pico **J**. A porcentagem atômica de Hg é de 2,65% como é indicada pela **Tabela 3**.

Resultados da análise feita na região de contorno de grão para $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$, revelaram a presença do Hg, porém, não em maior quantidade em comparação à superfície do grão. Estes resultados permitem sugerir um possível ataque homogêneo à superfície do substrato para a liga de Pt-6% Rh, porém o resultado de microanálise por EDX, obtido para a amostra preparada por aquecimento para a temperatura de $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, não indica a presença de Hg, como será mostrado posteriormente.

Comportamento dessa natureza se aproxima do observado para o sistema Pt-20% Rh-Hg [92] e Pt-15% Rh-Hg [91], para os quais um ataque homogêneo sobre a superfície é verificado. Por outro lado, este comportamento se distancia do observado para o sistema Pt_{puro}-Hg [42,82,83], onde o Hg promove um ataque significativo ao contorno de grão e à superfície.

Para o sistema Rh_{puro}-Hg [47-49], no entanto, verifica-se um ataque preferencial à superfície do grão comparado à região de contorno do grão. Tal fato foi atribuído à diminuição do ângulo de contato do Hg líquido com a superfície do Rh metálico.

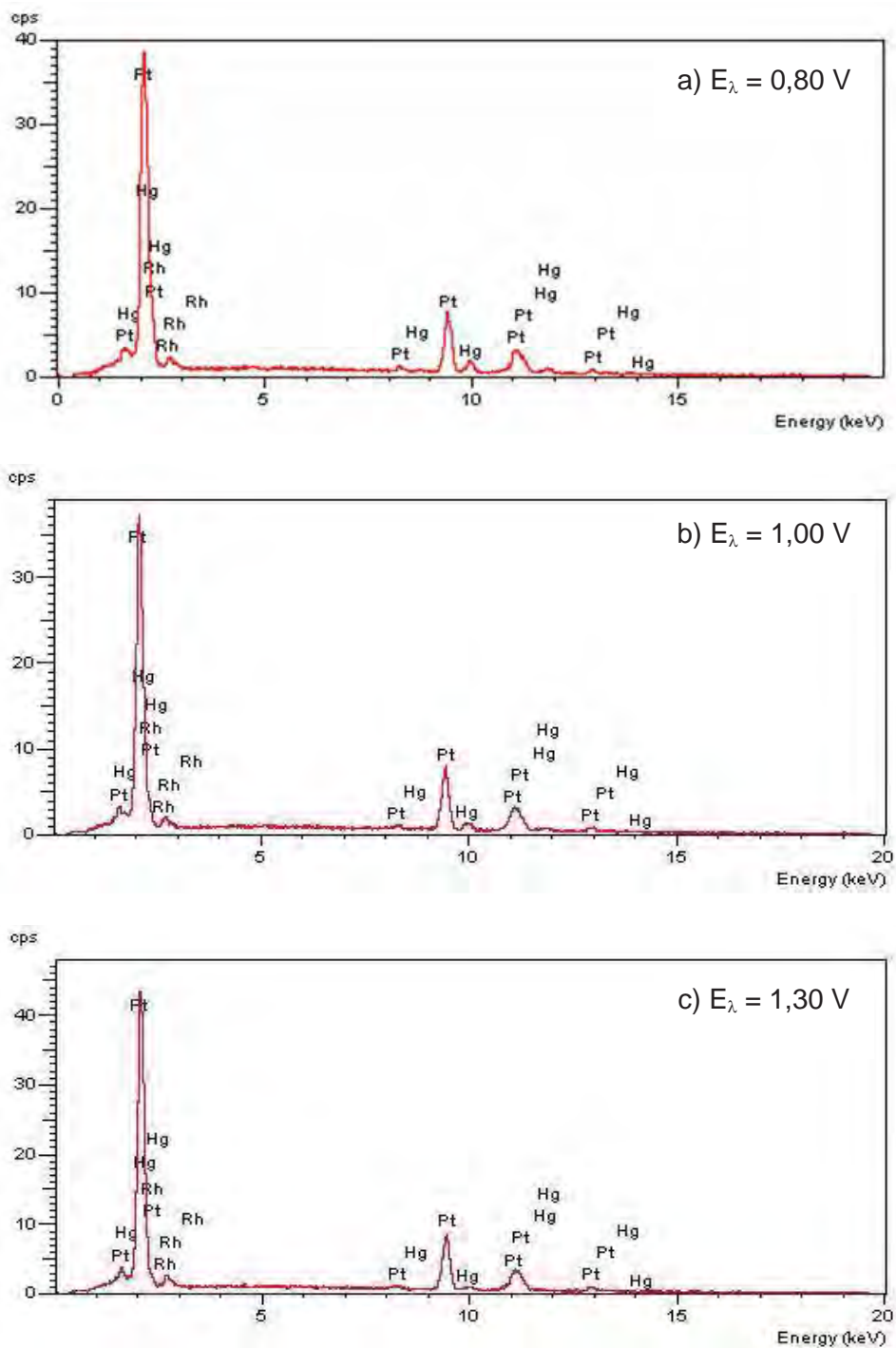


Figura 49 - Espectro de EDX obtidos para a lâmina Pt-6% Rh da superfície do grão da amostra submetida à voltametria cíclica na condição de $I = 0 \text{ A}$ para a remoção do Hg(0) em: **a)** $E_{\lambda} = 0,80 \text{ V}$; **b)** $E_{\lambda} = 1,00 \text{ V}$; **c)** $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$.

Tabela 3 - Percentagem atômica da lâmina Pt-6% Rh para os espectros, referente à Figura 49

Pt-6% Rh-Hg	Elemento	% Atômica
$E_{\lambda} = 0,80 \text{ V}$	Pt	75,44
	Rh	5,91
	Hg	18,65
$E_{\lambda} = 1,00 \text{ V}$	Pt	81,37
	Rh	7,03
	Hg	11,60
$E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$	Pt	89,53
	Rh	7,82
	Hg	2,65

5.6.3 Microanálise por EDX das superfícies do substrato de Pt-6% Rh-Hg preparado por remoção térmica do Hg

As amostras de Pt-6% Rh preparadas a partir da remoção térmica do Hg, para o final de cada etapa de perda de massa, foram submetidas à microanálise por EDX, sendo apresentadas nas **Figuras 50a-c**. A lâmina de Pt-6% Rh, correspondente ao final da primeira etapa de perda de massa da curva TG, não pode ser submetida à análise de superfície devido a uma quantidade excessiva de mercúrio líquido presente sobre a sua superfície. A constatação deste filme permitiu sugerir a presença de um Hg atividade sobre a nova superfície, constituída de intermetálicos sobre o substrato, conforme caracterizado pelos difratogramas de raios X e em concordância com os resultados do MEV e do mapeamento dos elementos.

Ao analisar a **Figura 50**, observa-se uma decrescente quantidade de Hg sobre a superfície da lâmina de Pt-6% Rh. O espectro de EDX da **Figura 50a** correspondente ao final da segunda etapa de perda de massa e fornece uma percentagem atômica de mercúrio de aproximadamente 60%, sobre a superfície da lâmina. A **Figura 50a**, quando comparado com branco (**Figura 48**), permite observar uma diminuição do pico Rh. Tal constatação deve estar associada à menor reatividade do Rh frente ao Hg quando comparado com a Pt_{pura}. Desta forma, seria possível sugerir, com bases nos resultados anteriores obtidos para os sistemas Pt-

10% Rh [42,44,83], Pt-15% Rh [91], Pt-20% Rh [92], Pt-30% Rh [85,86], a presença do Rh segregado sob o filme de intermetálicos, semelhante ao proposto para Pt-20% Ir [46] a considerar o fato de que o Ir não forma composto intermetálico com o Hg.

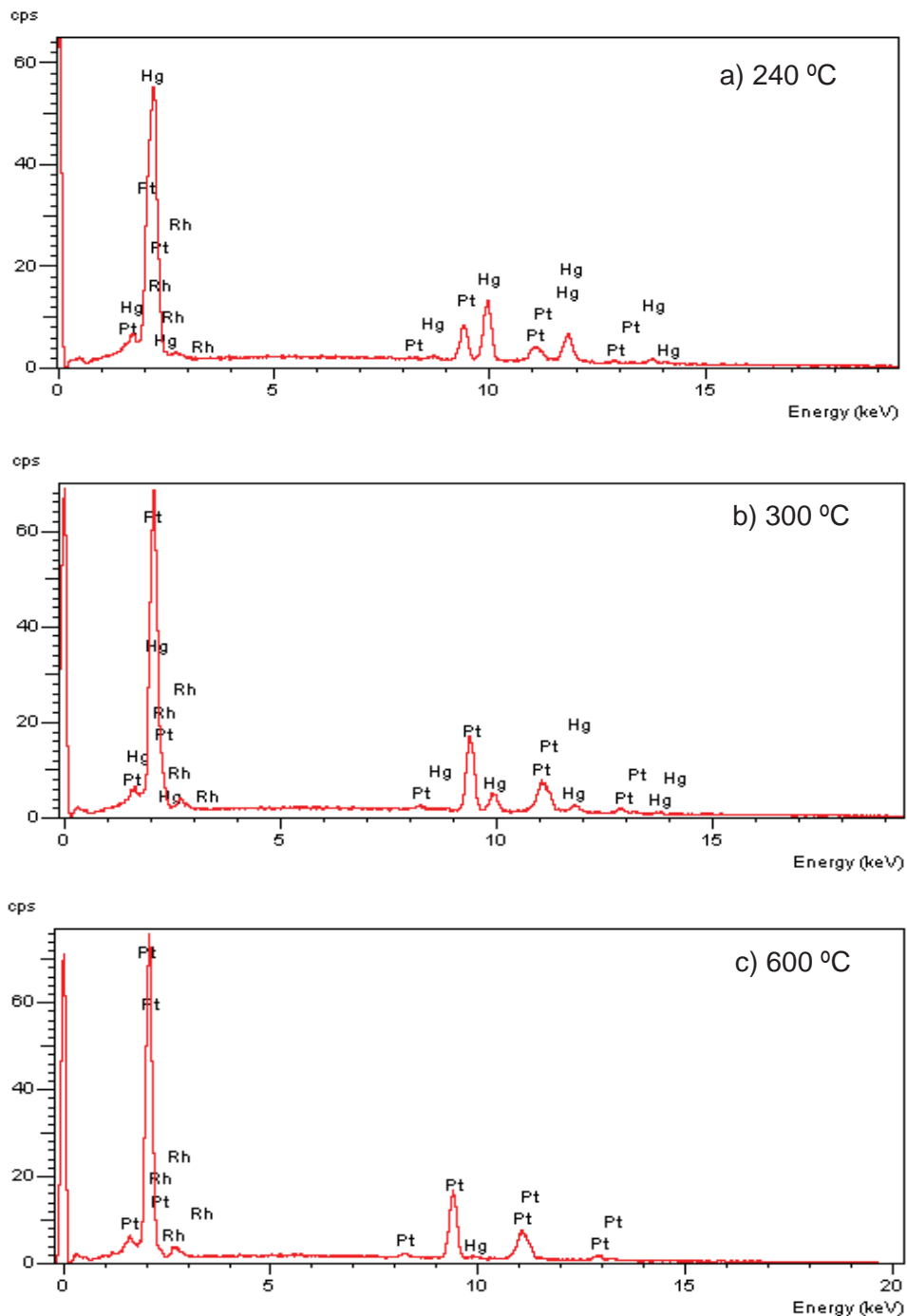


Figura 50 - Espectros de EDX obtidos para as amostras de Pt-6% Rh submetidas à análise térmica. Temperatura final de cada etapa da curva TG: **a)** 240 °C; **b)** 300 °C e **c)** 600 °C.

A **Figura 50b** apresenta o espectro de EDX obtido para o final da terceira etapa de perda de massa. Pode-se observar que à medida que se aumenta a temperatura, ocorre um enriquecimento de platina sobre a superfície da lâmina, com a remoção do mercúrio; tal fato pode ser observado a partir dos dados apresentados na **Tabela 4**. O enriquecimento em Pt 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, com a remoção do Hg volume e a decomposição térmica dos intermetálicos resultam na redeposição dos metais (Pt e Rh) sobre o substrato. Assim, considerando suas diferenças de solubilidade no Hg, foi possível sugerir que ocorre um processo de segregação do Rh no processo de eliminação do Hg volume, devido, possivelmente, à sua menor solubilidade no mercúrio, alterando a superfície original do substrato.

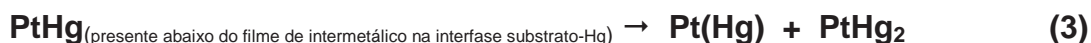
A **Figura 50c** apresenta os resultados de microanálise por EDX para a amostra submetida ao aquecimento até 600 °C. Pode-se verificar a presença de uma pequena quantidade de Hg, porém a análise quantitativa não revela a presença deste metal (**Tabela 4**). Este comportamento nos resultados pode ser explicado pela diferença no procedimento de amostragem da superfície para a realização dos microanálise por EDX. Uma comparação dos espectros de EDX, obtidos para as diferentes temperaturas, 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 de Hg para temperaturas acima de 300 °C está associada a remoção progressiva deste mercúrio que se encontrava difundido para as subcamadas do substrato permitindo o aumento da rugosidade da superfície (item 5.6.6).

A **Tabela 4** apresenta as percentagens atômicas para o final de cada etapa de perda de massa, realizado concomitantemente aos espectros de EDX.

Tabela 4 - Percentagem atômica para os espectros, referente à Figura 50

Temperatura	Elemento	Percentagem Atômica
240 °C	Pt	35,58%
	Rh	2,18%
	Hg	62,24%
300 °C	Pt	78,35%
	Rh	7,00%
	Hg	14,65%
600 °C	Pt	93,38%
	Rh	6,62%
	Hg	0,0%

Uma comparação dos resultados de microanálise por EDX para os sistemas preparados por voltametria cíclica e por remoção térmica permite verificar que a amostra aquecida até 240 °C, correspondente ao final da segunda etapa de perda de massa da curva TG, há uma maior quantidade de Hg presente sobre a superfície do substrato quando comparada à amostra obtida após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico ($E_{\lambda} = 0,80$ V). Esta diferença foi atribuída ao efeito do aumento da temperatura, inicialmente, até próximo de 200 °C ocorre o aumento da solubilidade da Pt no Hg. Para a temperatura de 300 °C, correspondendo ao final da terceira etapa de perda de massa da curva TG, a quantidade de Pt, Rh e Hg sobre a superfície da amostra apresenta-se similar aos valores observados após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico, $E_{\lambda} = 1,00$ V e $I = 0$ A, e parte dos intermetálicos. Para temperaturas superiores a 300 °C a solubilidade do Hg aumenta na platina e está concordante com a reação eutectóide observada para o final da terceira etapa da curva TG e início da quarta etapa:



Para a temperatura de 600 °C os resultados são muito semelhantes àqueles obtidos empregando a técnica de voltametria cíclica para a condição de $E_{\lambda} = 1,30$ V e $I = 0$ A, situação para a qual, pela VC, esperar-se-ia a remoção total do Hg, fato confirmado pela curva TG, devido esta técnica ser mais efetiva.

5.6.4 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-6% Rh na ausência de Hg

As imagens de microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na **Figura 51** para a superfície da lâmina de Pt-6% Rh na ausência de Hg nas ampliações: 200x (**a**), 2000x (**b**) e 5000x (**c**), e na **Figura 52** são apresentados os resultados do mapeamento dos elementos (Pt e Rh).

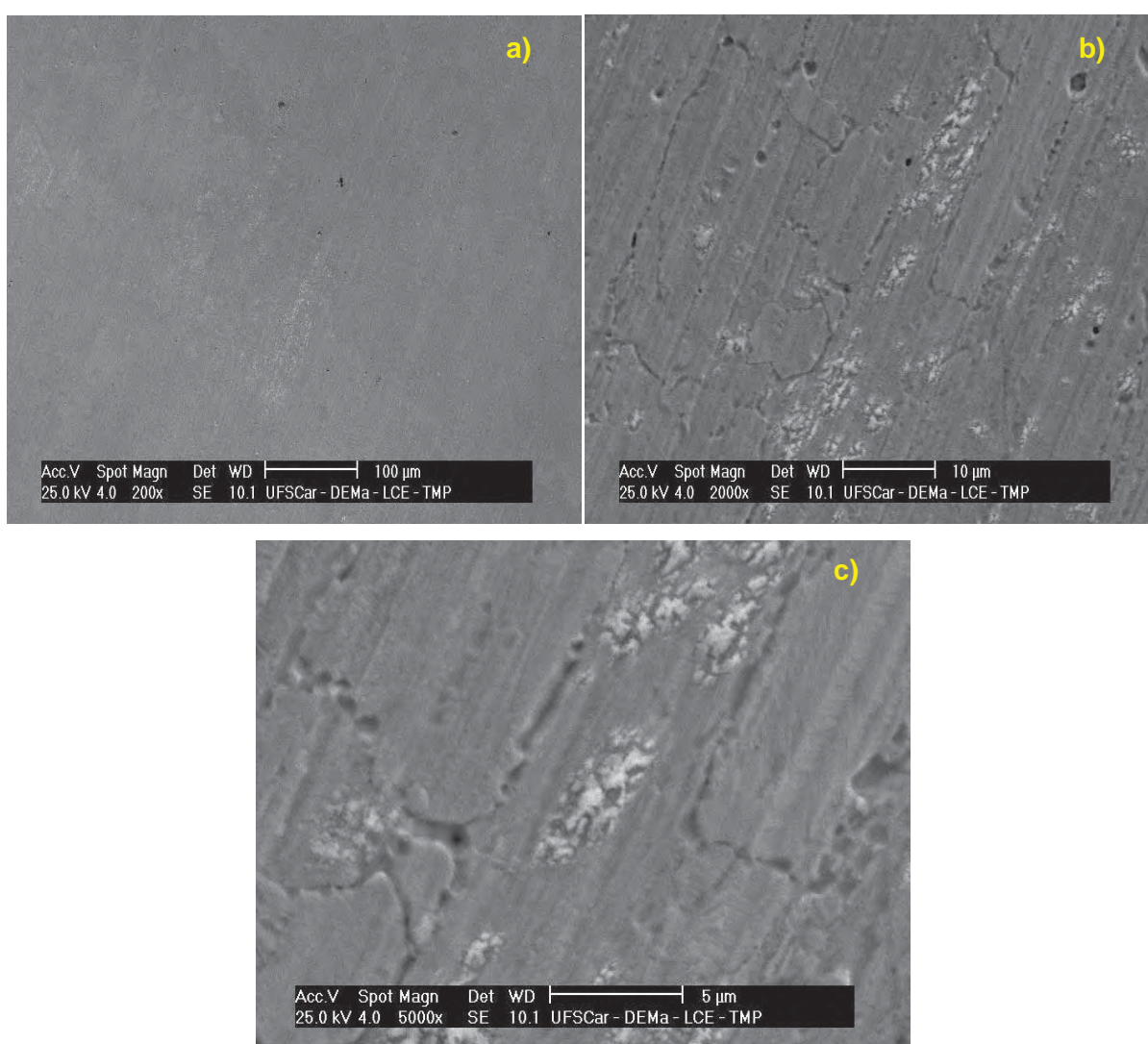


Figura 51 - MEV obtida para o eletrodo de trabalho de Pt-6% Rh não submetida ao ataque por Hg (branco), ampliações: **a**) 200x; **b**) 2000x; **c**) 5000x.

A partir da imagem do MEV (**Figura 51a, b e c**) observa-se o contorno de grão e a orientação cristalográfica, com bastante clareza na maior ampliação (5000x). O mapeamento dos elementos, **Figura 52**, sugere a co-existência de domínios de Pt e Rh, indicando uma distribuição homogênea por parte desses metais sobre a superfície da lâmina.

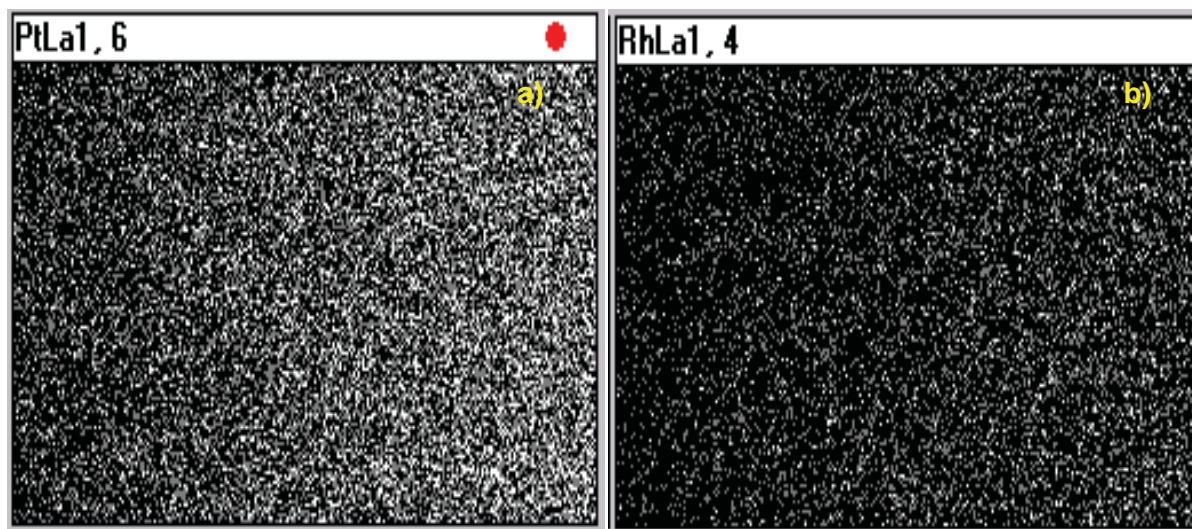


Figura 52 - Mapeamento dos elementos da lâmina de Pt-6% Rh (ampliação de 200x): **a)** Pt e **b)** Rh.

5.6.5 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-6% Rh na presença de Hg preparadas por voltametria cíclica

A **Figura 53** apresenta a MEV obtida para a amostra de Pt-6% Rh submetida à voltametria cíclica com interrupção da varredura em $E_{\lambda} = 0,80$ 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 a presença de um filme de intermetálicos, aumentando a rugosidade do substrato quando comparado ao branco (**Figura 51**). Analisando essa figura pode-se verificar que o ataque é homogêneo sobre toda a superfície da lâmina.

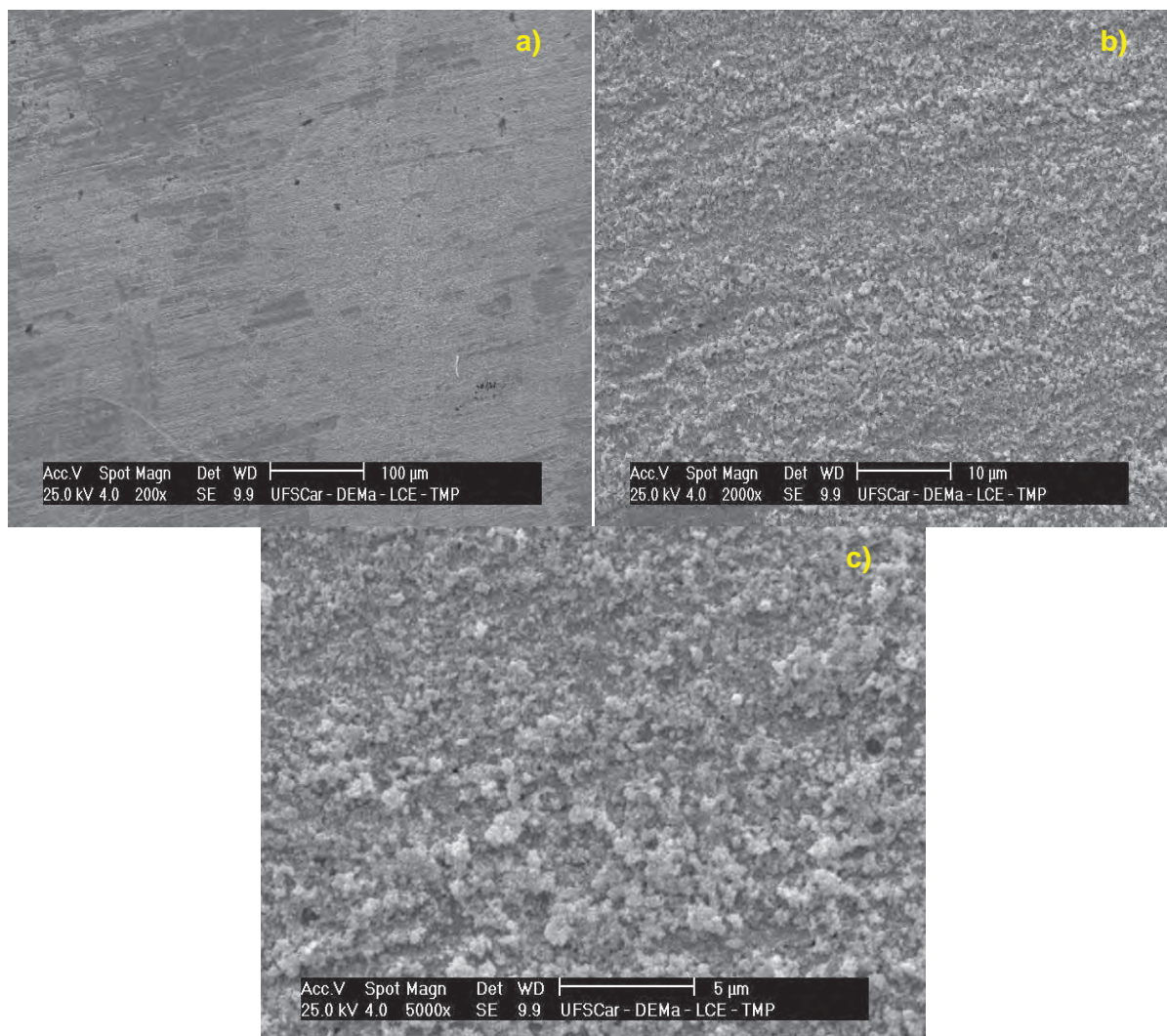


Figura 53 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 0,80$ V, para $I = 0$ A, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

Estes resultados quando associados aos resultados de microanálise por EDX e mapeamento dos elementos, revelam a presença de Hg, o que está em concordância com a presença de intermetálicos sobre a superfície.

Os resultados do mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg (**Figura 54**) permitem sugerir uma distribuição homogênea do Hg sobre a superfície do substrato e a ausência do ataque preferencial sobre o contorno de grão, constatando, o ataque por parte do Hg sobre o grão e à região de contorno de grão, como observado para os sistemas Pt-10% Rh-Hg [42,44], Pt-15% Rh-Hg [91], Pt-20% Rh [92] e Pt _{pura} -Hg [42,83].

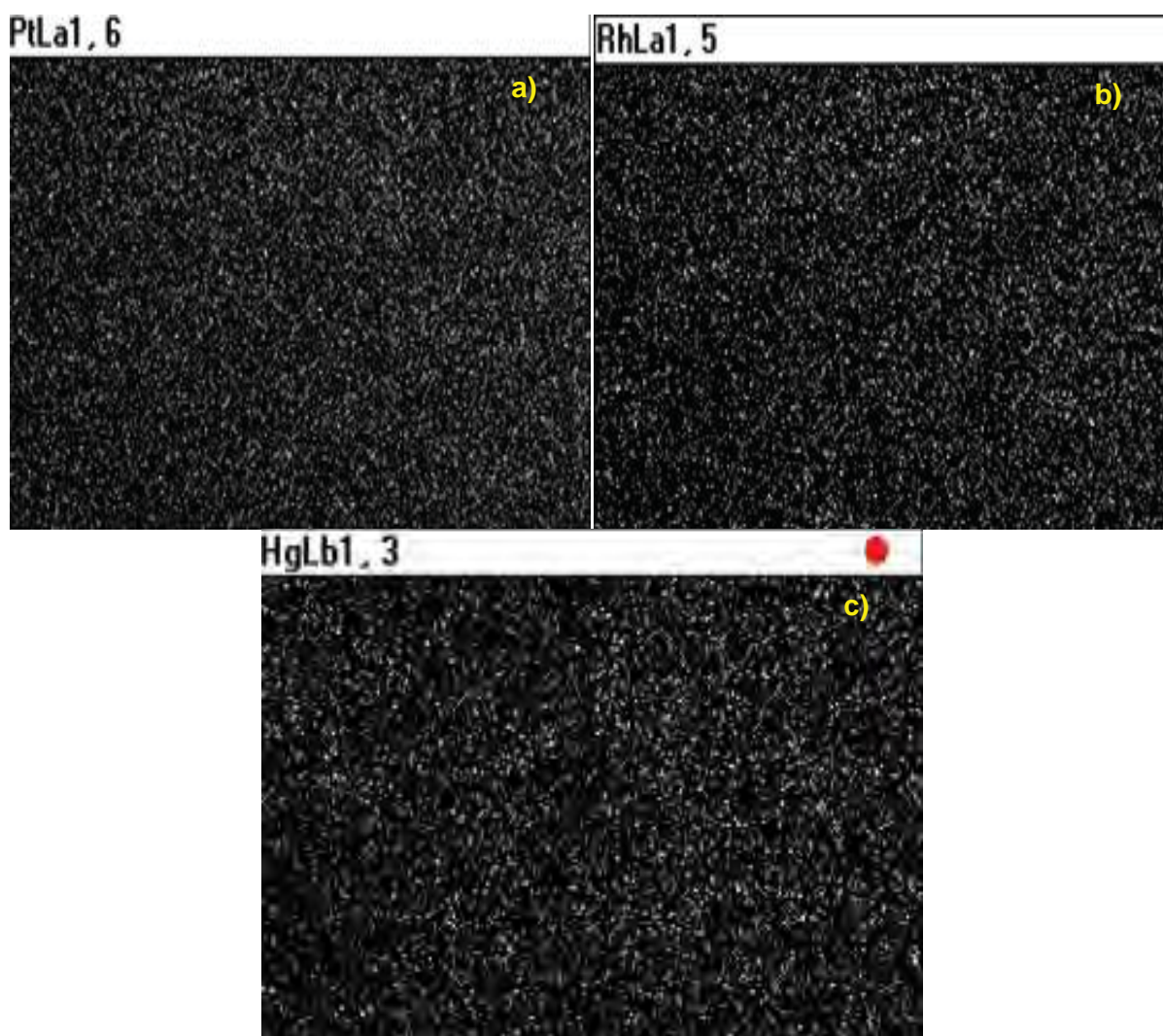


Figura 54 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_\lambda = 0,80$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-6% Rh-Hg: **a)** Pt; **b)** Rh; **c)** Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.

A **Figura 55** apresenta a MEV para as amostras preparadas pela remoção parcial do Hg, na condição $E_\lambda = 1,00$ V, para $I = 0$ A, as imagens revelam a superfície rugosa, porém pode-se verificar que existem regiões onde o ataque é menos acentuado do que em outros.

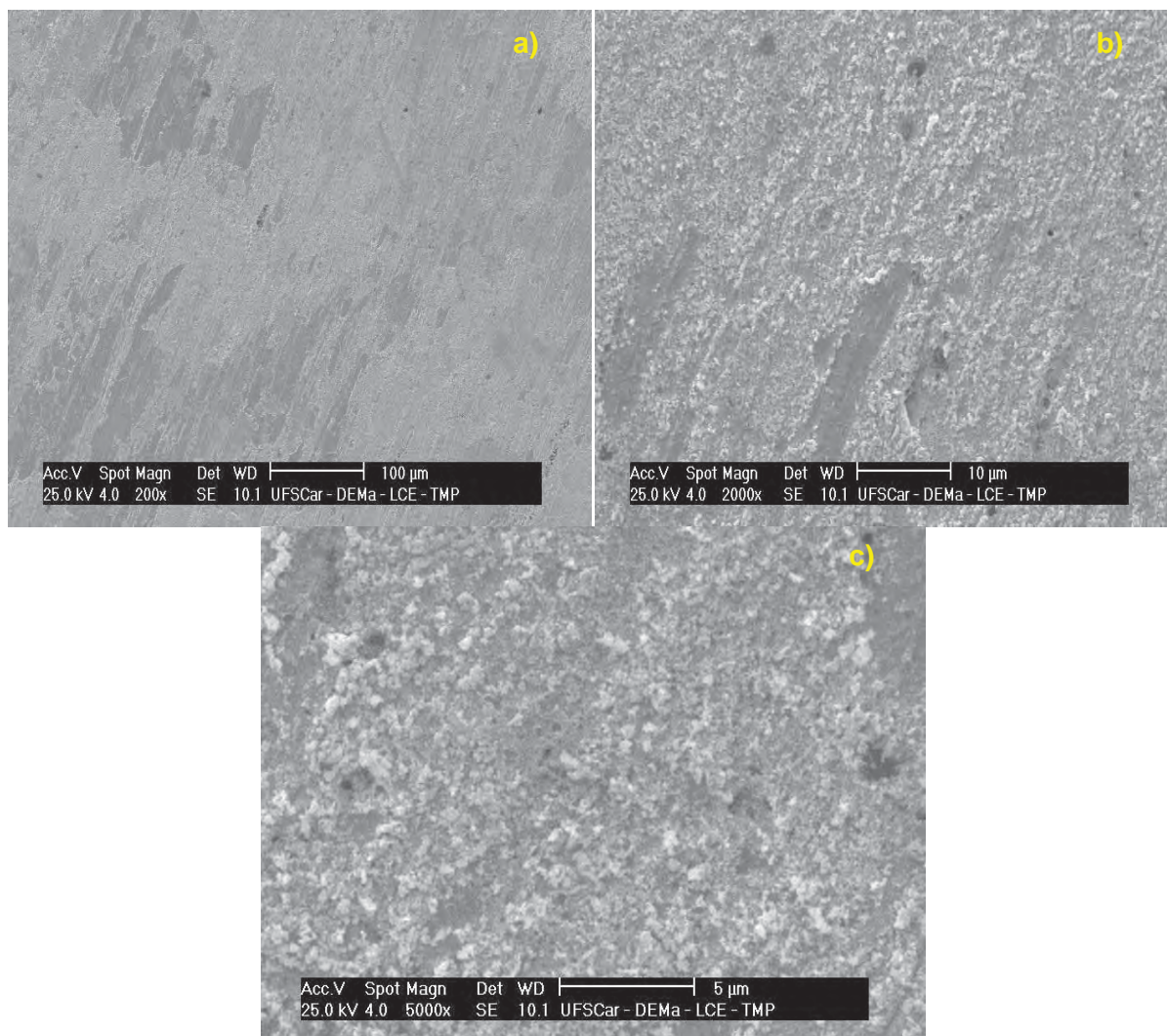


Figura 55 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,00$ V, para $I = 0$ A, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

A **Figura 56**, mostra o enriquecimento de Pt e Rh (**a** e **b**) quando comparado as condições anteriores (**Figura 54**), e a diminuição de Hg (**c**) sobre a superfície da lâmina, em concordância com os resultados anteriores obtido para as outras técnicas de análise de superfície.

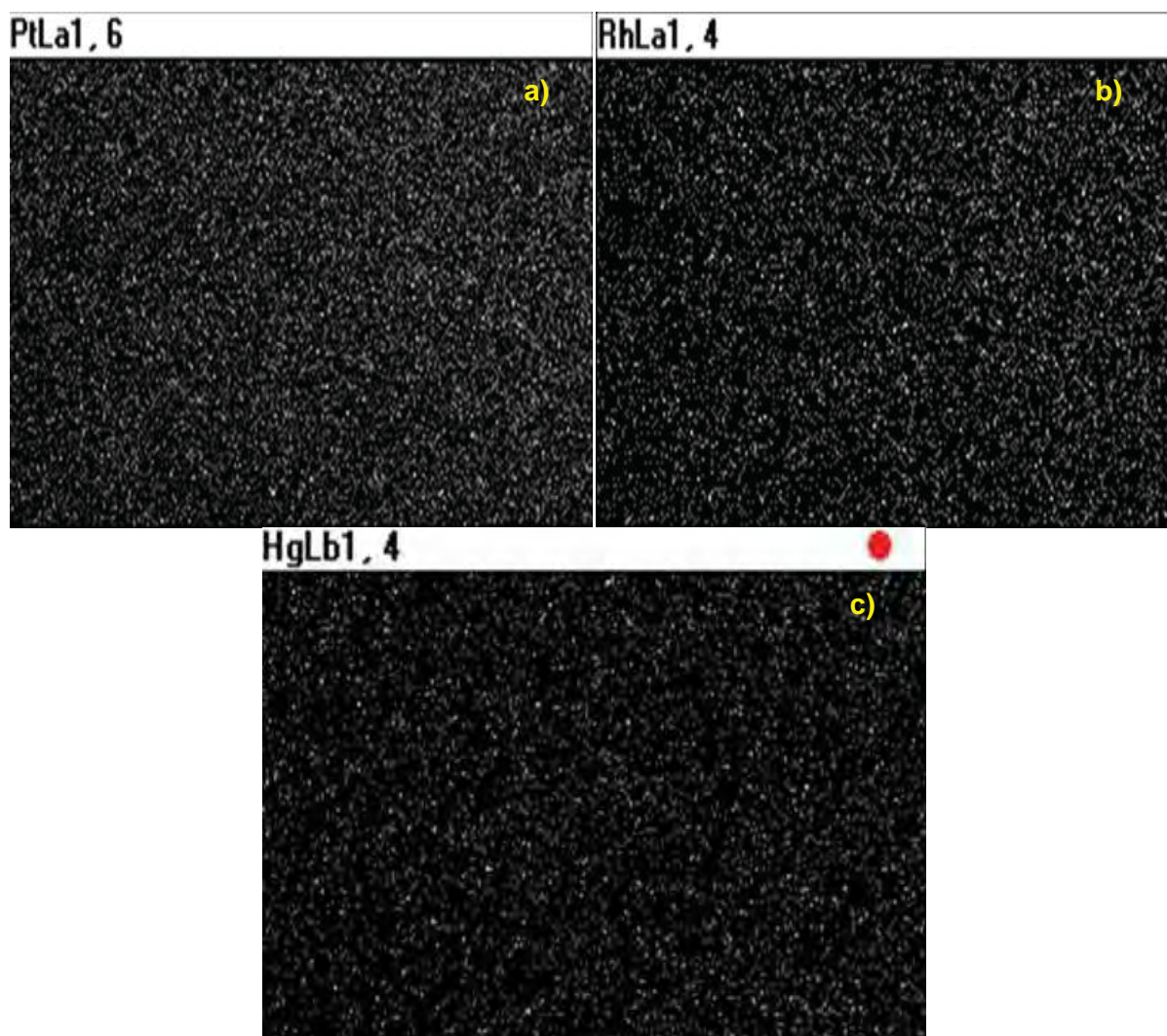


Figura 56 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,00$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-6% Rh-Hg: **a)** Pt; **b)** Rh; **c)** Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.

A **Figura 57** apresenta as microscopias para as amostras preparadas pela remoção “total” do Hg ($E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A), estas imagens revelam uma superfície comprometida após o ataque por Hg. A imagem com menor ampliação (**Figura 57a**) revela melhor a região de contorno de grão, quando comparada as condições anteriores de $E_{\lambda} = 0,80$ V e $E_{\lambda} = 1,00$ V. As imagens do MEV associadas ao resultado de microanálise por EDX, e mapeamento dos elementos (**Figura 58**), permitem verificar a existência do Hg difundido para as subcamadas, sugerindo que o Hg, mesmo após a varredura completa, não é totalmente oxidado, mantendo-se em pequena percentagem. À medida que se avança o potencial para a remoção do Hg, eliminam-se Hg atividade, pico G e os intermetálicos formados (PtHg, RhHg₂,

PtHg₂ e PtHg₄). A esta mudança do aspecto da superfície está associada a decomposição das espécies presentes no filme original, ocasionando a variação da rugosidade.

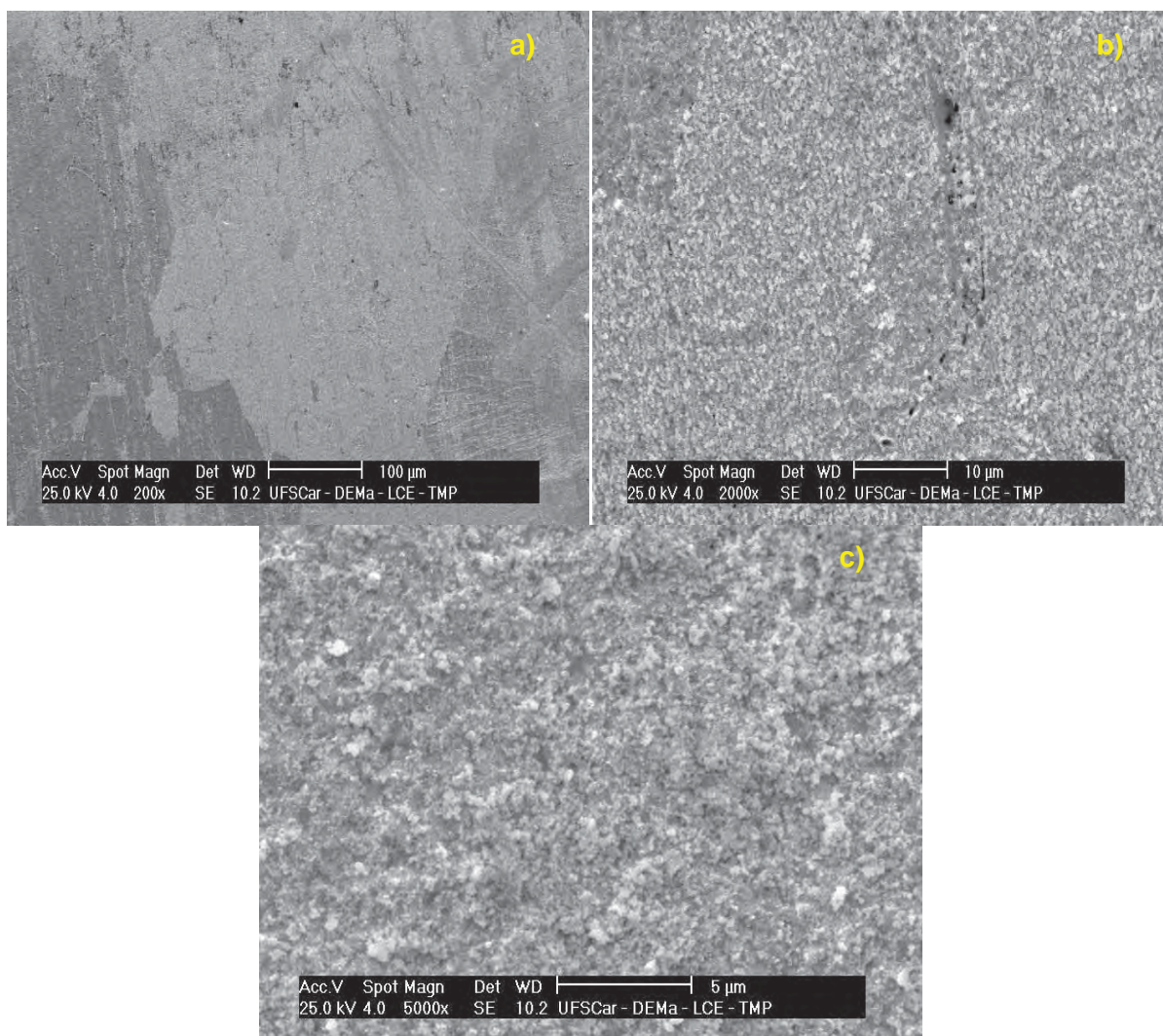


Figura 57 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

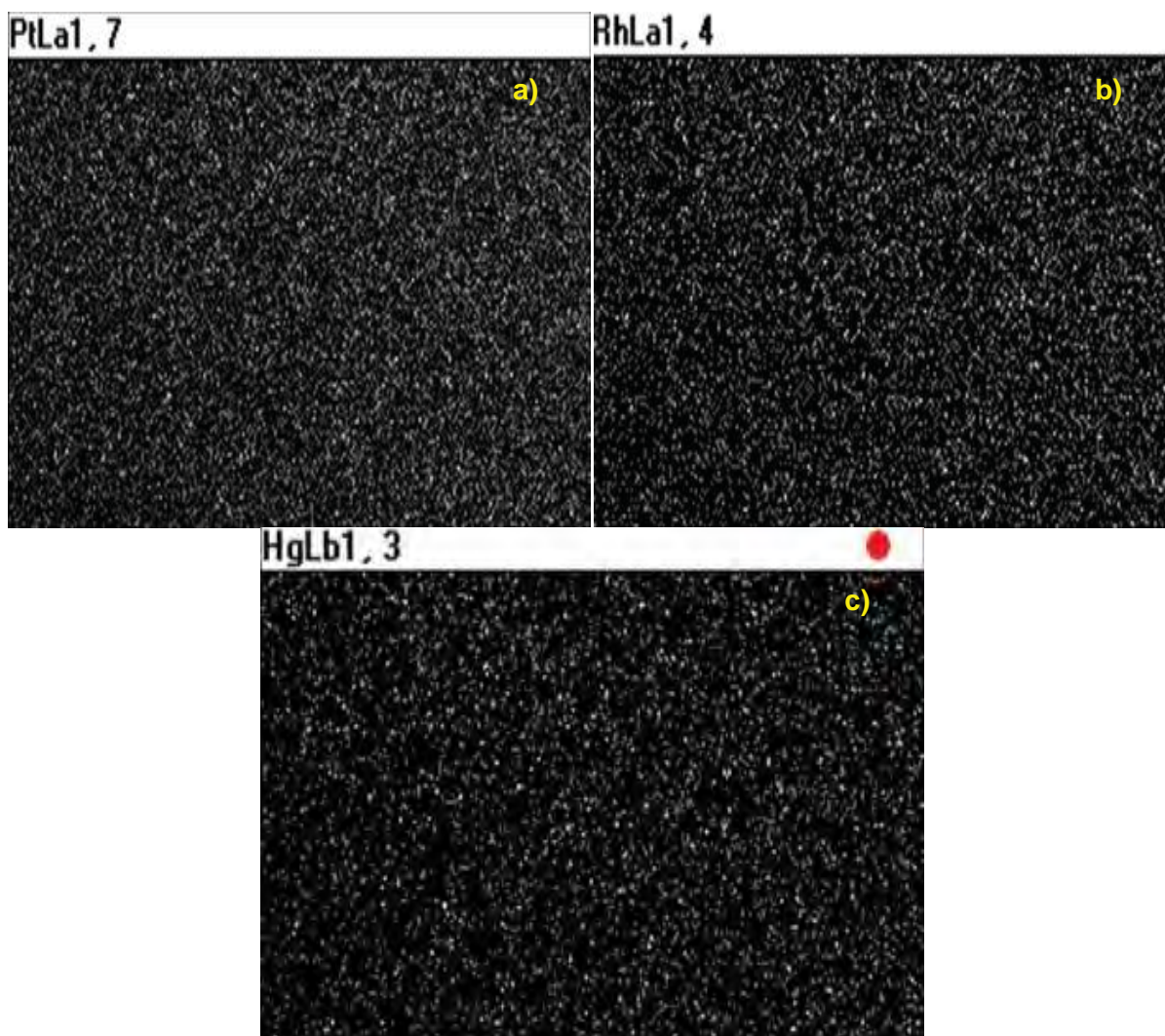


Figura 58 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-6% Rh-Hg: **a)** Pt; **b)** Rh; **c)** Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.

5.6.6 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-6% Rh na presença de Hg preparadas por tratamento térmico

A **Figura 59** apresenta MEV obtidas para a lâmina de Pt-6% Rh-Hg, aquecida até o final da segunda etapa de perda de massa da curva termogravimétrica. As imagens para a primeira etapa de perda de massa, não puderam ser analisadas pelo excesso de mercúrio que se encontrava sobre a superfície da lâmina.

Para o final da segunda etapa de perda de massa as imagens MEV em suas diferentes ampliações (**Figura 59a-** 200x; **59b-** 2000x; **59c-** 5000x) permitem a

observação de um filme de intermetálicos sobre a superfície. Pode-se observar uma rugosidade uniforme sobre a superfície, mostrando um ataque uniforme do Hg à superfície da liga. Este fato está em concordância com os resultados observados para o mapeamento dos elementos, realizados para o Rh e Pt, na amostra do branco, que sugerem uma certa homogeneidade 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 este sistema e para sistemas anteriormente estudados (Pt-15% Rh-Hg, Pt-10% Rh-Hg e Pt_{pura}-Hg). A presença desta rachadura no filme permite a penetração do Hg dando acesso ao substrato de Pt-Rh e permitindo o ataque a superfície abaixo do filme pelo Hg metálico.

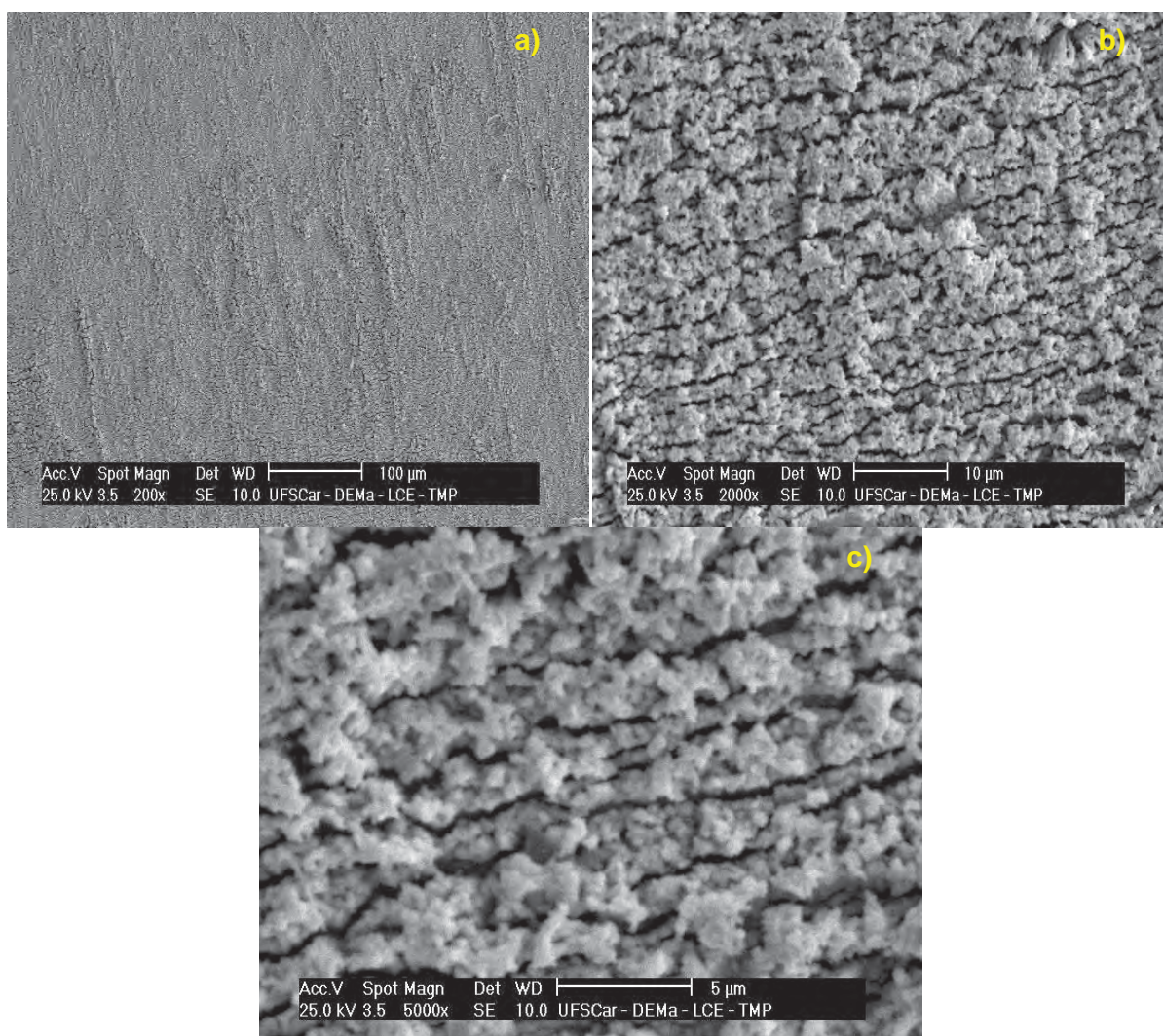


Figura 59 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 240$ °C, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

A **Figura 60** apresenta os resultados do mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg, apontando uma grande quantidade de Hg presente sobre o substrato e a distribuição homogênea do Hg sobre a superfície, cobrindo o grão e a região de contorno de grão.

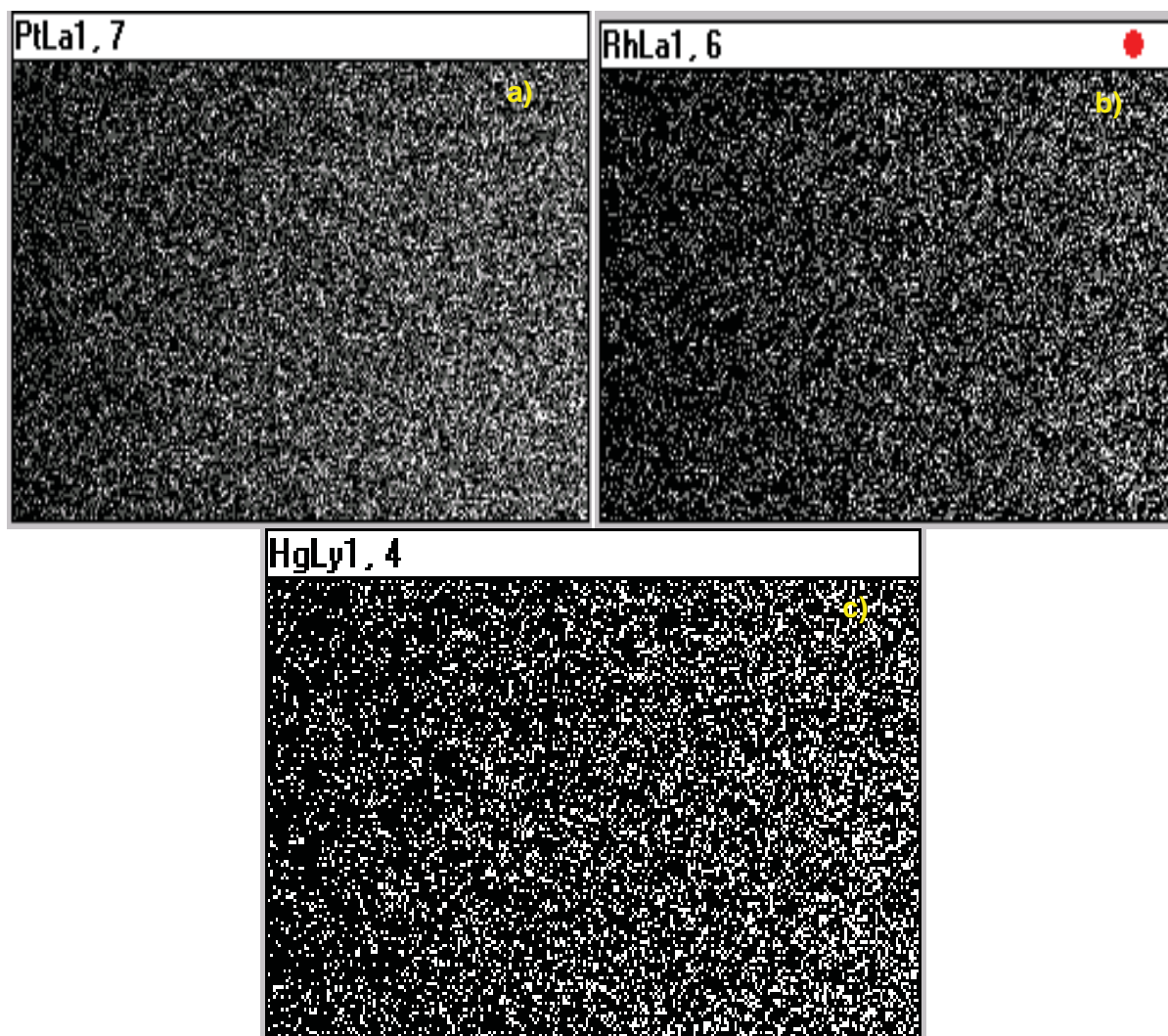


Figura 60 - Mapeamento dos elementos: **a)** Pt, **b)** Rh e **c)** Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 240$ °C, para o sistema Pt-6% Rh-Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.

A **Figura 61** apresenta as microscopias para a amostra aquecida até 300 °C, final da terceira etapa da análise termogravimétrica, apontando que a superfície apresenta-se ainda rugosa, devido à presença de um filme de intermetálicos (solução sólida de PtHg₂ e RhHg₂) sobre o substrato que cobre toda a superfície da

amostra. O mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg (**Figura 62**) e os resultados de microanálise permitem sugerir o decréscimo na quantidade de Hg devido à decomposição térmica com a conseqüente liberação do $Hg_{(vapor)}$. Uma comparação das **Figuras 60** e **62**, permite sugerir um enriquecimento do substrato em Pt e sugerem o mesmo para o Rh, porém em menor intensidade, e um empobrecimento de Hg sobre a superfície do substrato que esta distribuído homogeneamente sobre a amostra. A presença deste Rh, segregado, possivelmente devido a diferença de solubilidade do Rh e da Pt no mercúrio, deve atuar como uma barreira mecânica de difusão ao mercúrio líquido, tendo como conseqüência a minimização da espessura do filme e, portanto, reduzindo o ataque ao substrato. Tal fato pode ser visualizado a partir da **Figura 47**, item **5.1.5**, e dos resultados de análise química obtidos para os sistemas Pt-Rh (**Tabela 10** - item **5.6.10**) e Pt-Ir (**Tabela 17** – item **5.11.10**).

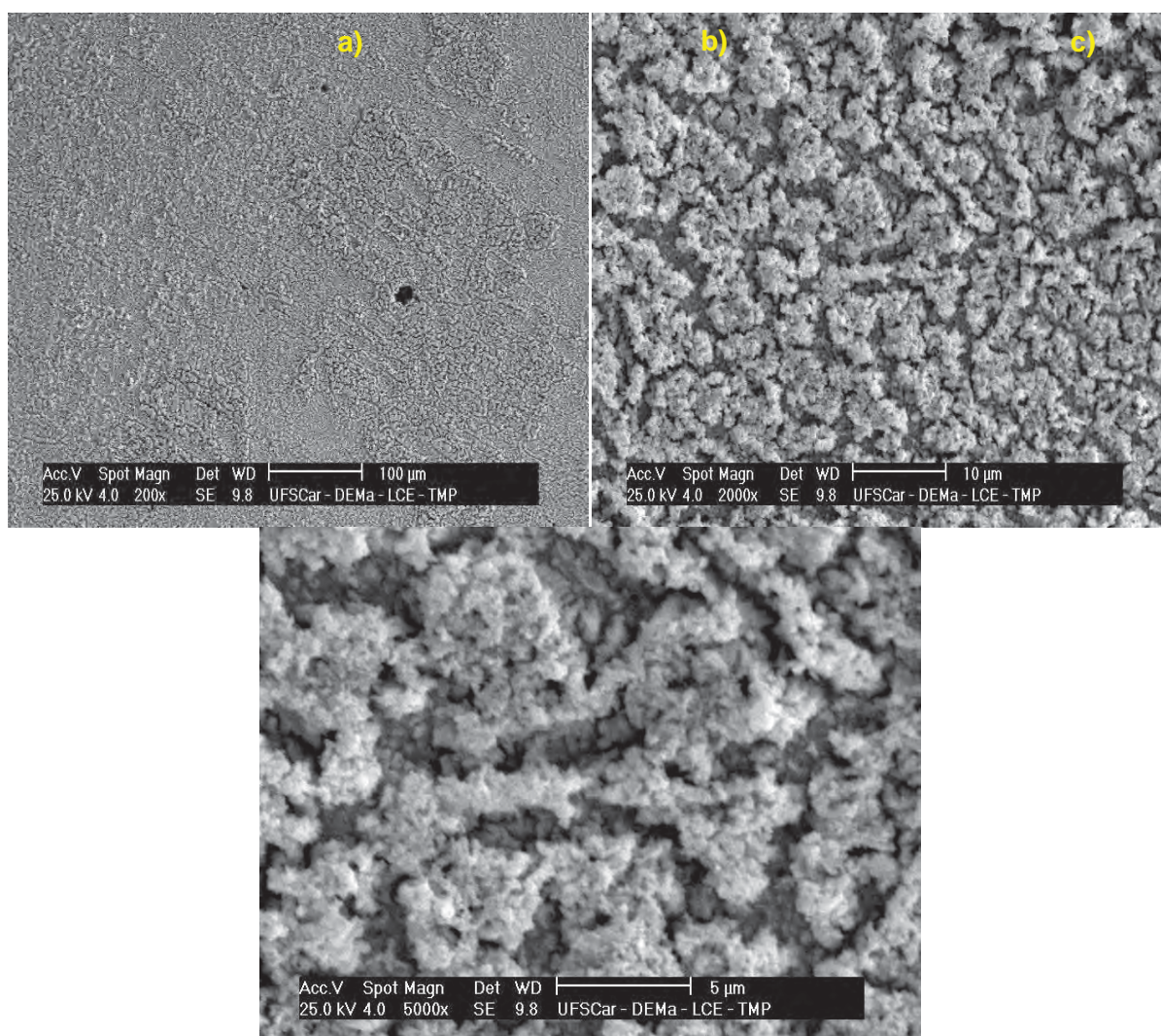


Figura 61 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do $Hg(0)$ com aquecimento à $T_f = 300\text{ }^\circ\text{C}$, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

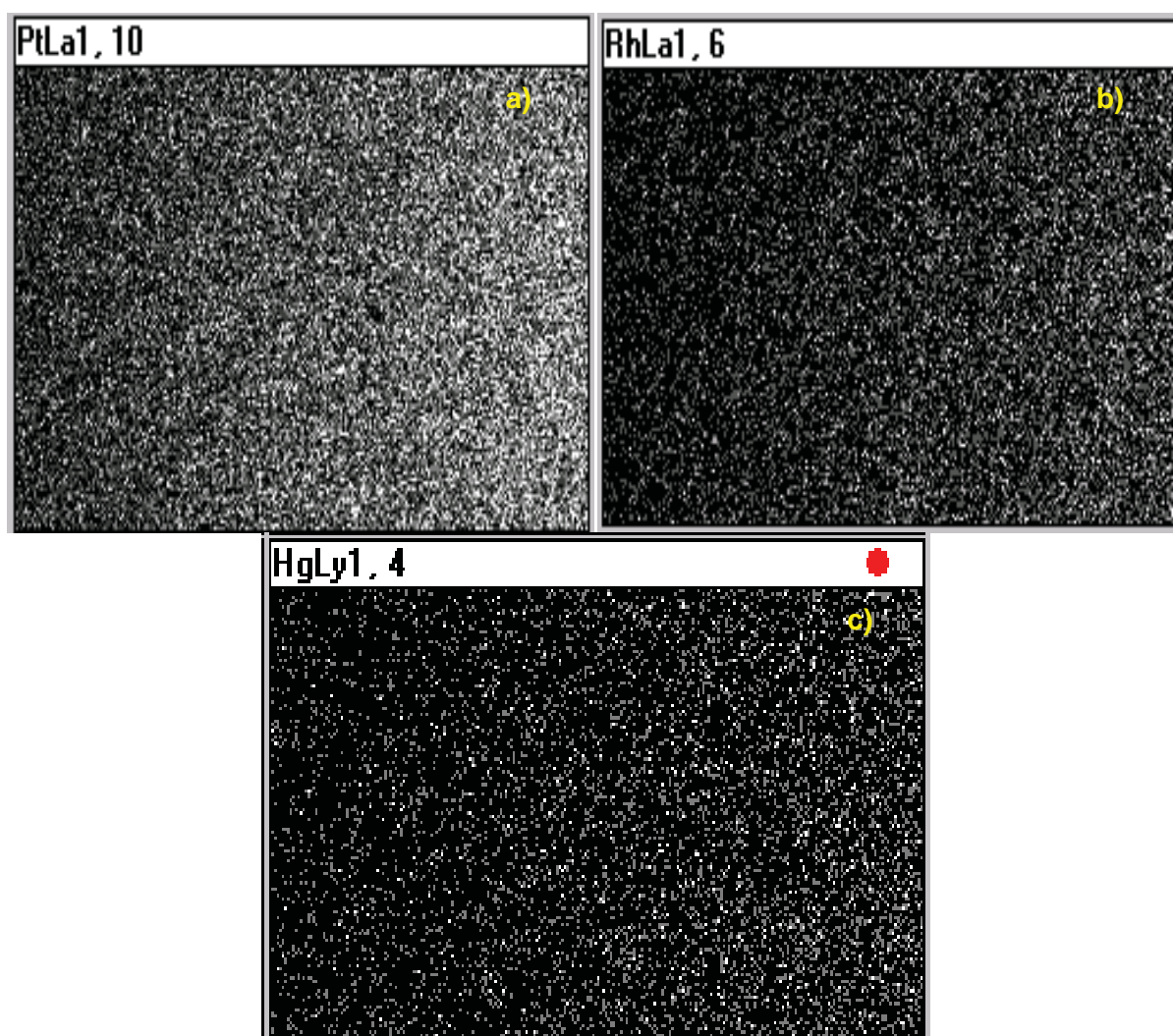


Figura 62 - Mapeamento dos elementos: **a)** Pt, **b)** Rh e **c)** Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 300$ °C, para o sistema Pt-6% Rh-Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.

A **Figura 63** apresenta as microscopias para a amostra aquecida até 600 °C, revelando uma superfície bastante rugosa e não permitindo a visualização do contorno de grão. É possível verificar nas duas maiores ampliações que a superfície do substrato apresenta-se rugosa. Este aumento da rugosidade da superfície, não seria aguardado, pois, esperar-se-ia uma melhora da mesma devido ao recozimento com o aumento da temperatura. Tal rugosidade permite sugerir que a remoção do Hg das subcamadas do substrato, é a causadora da degradação da superfície conforme constatado anteriormente [46].

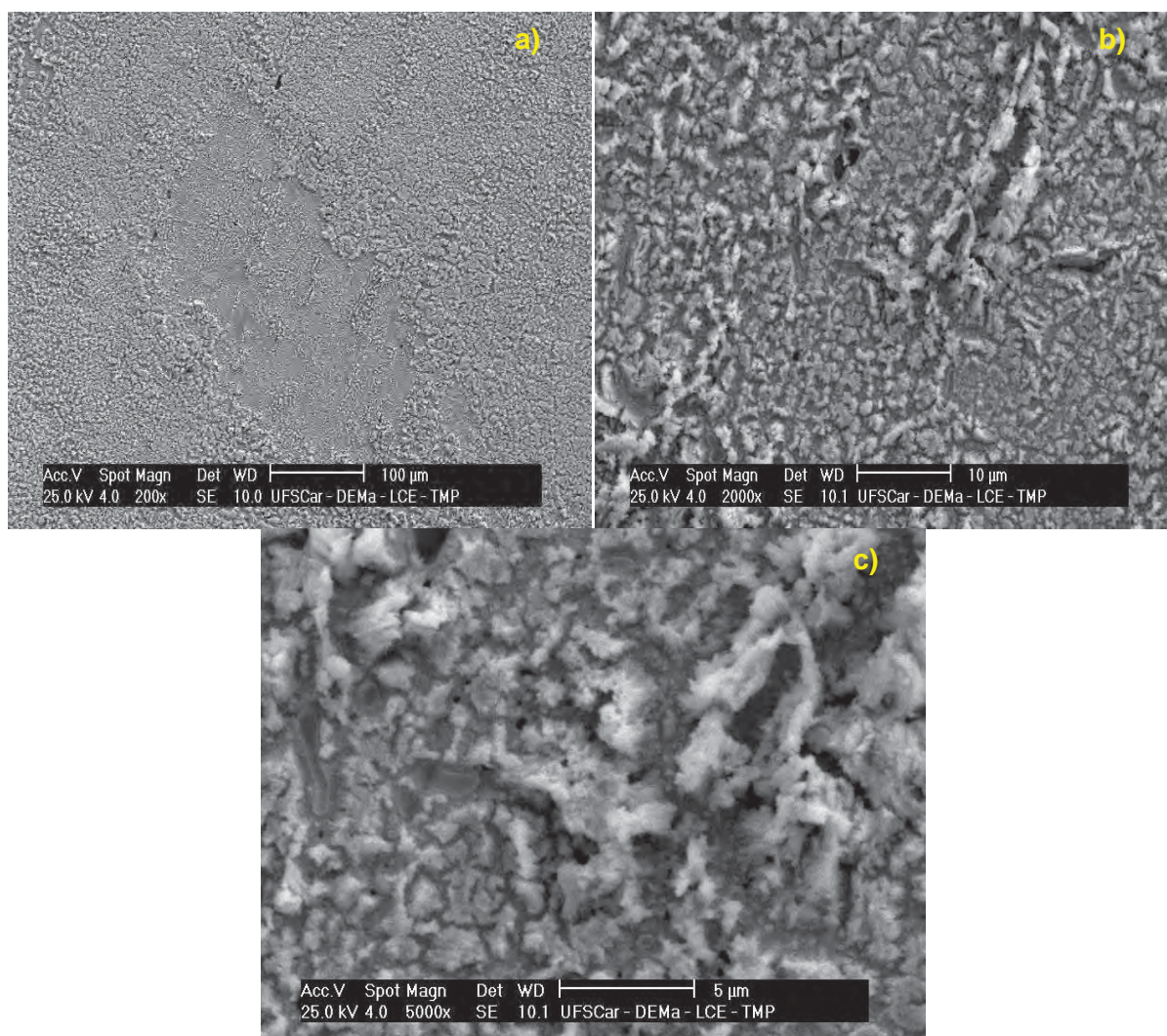


Figura 63 - MEV do sistema Pt-6% Rh-Hg obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600$ °C, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

O mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg, esta apresentado na **Figura 64**. A partir dos resultados do mapeamento não foi possível a constatação da presença de Hg, conforme observado anteriormente a partir da microanálise por EDX (quantitativa), sugerindo que o mercúrio pode se encontrar difundido para as subcamadas do substrato. A rugosidade desta superfície pode estar associada à remoção do Hg difundido para as subcamadas do substrato com aumento da rugosidade e a, possível, formação de óxidos sobre a superfície do substrato conforme discutido anteriormente.

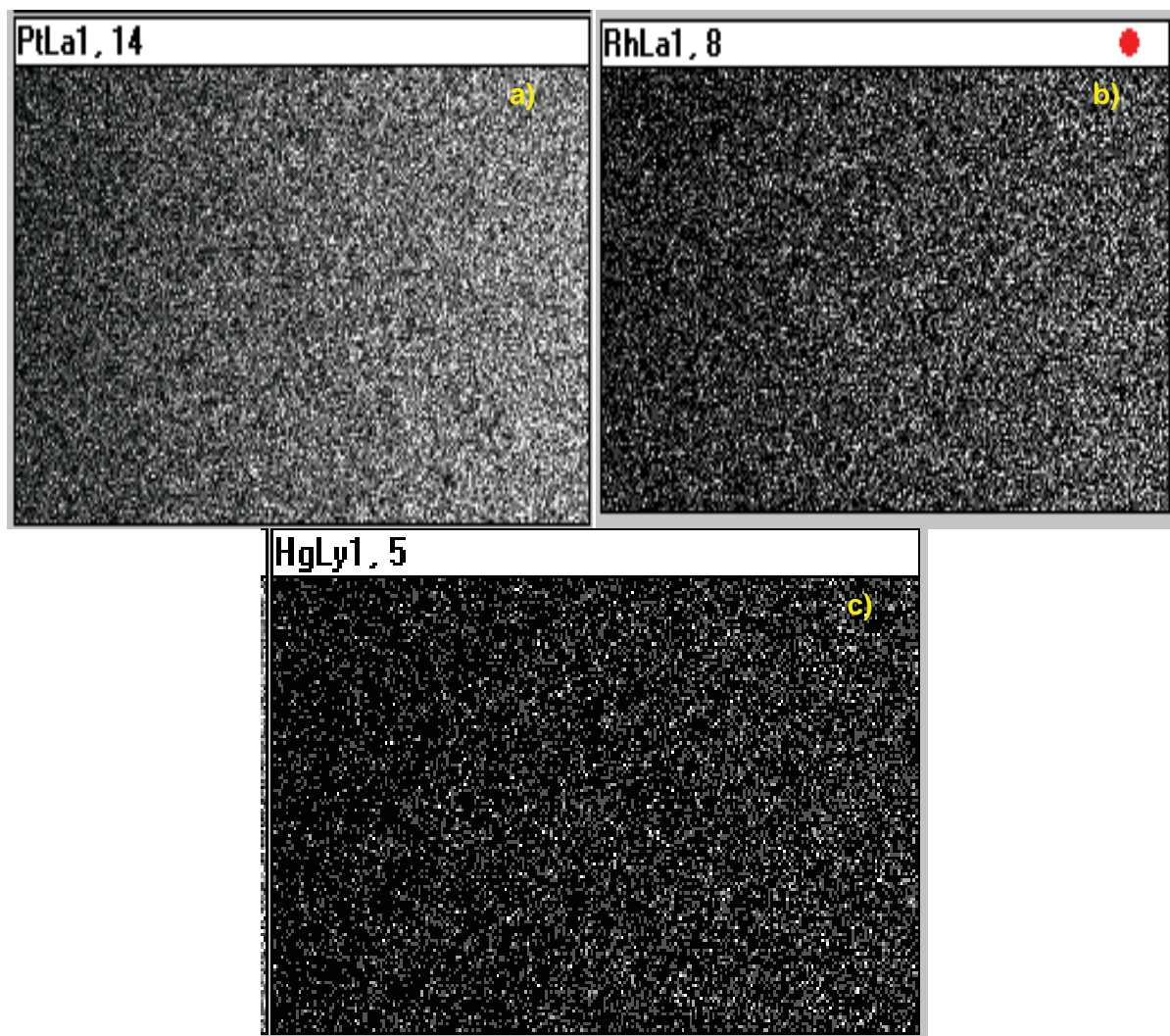


Figura 64 - Mapeamento dos elementos: **a)** Pt, **b)** Rh e **c)** Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600$ °C, para o sistema Pt-6% Rh-Hg. Para todos os mapeamentos foram descontados o ruído de fundo.

5.6.7 Difractometria de Raios X para a amostra de Pt-6% Rh na ausência de Hg

Foram obtidos difratogramas de raios X para as amostras não submetidas ao ataque por Hg (branco), a **Figura 65** revela um conjunto de picos que são atribuídos à solução sólida formada entre Pt e Rh (Pt-Rh), e aos metais Pt e Rh, presentes no substrato.

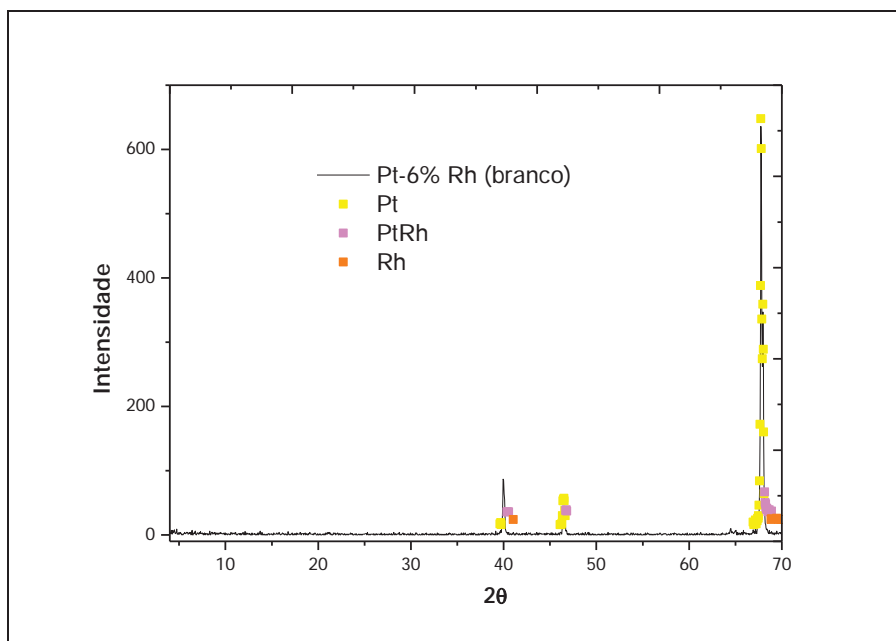


Figura 65 - Difratoograma de raios X da amostra de Pt-6% Rh (branco). Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = $0,05^\circ$; Step Time = 1.0 s.

5.6.8 Difratomia de Raios X para a amostra de Pt-6% Rh na presença de Hg submetidas à remoção eletroquímica

A **Tabela 5** apresenta uma relação das dhkl observadas a partir dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras submetidas à remoção empregando a técnica de voltametria cíclica com $E_\lambda = 0,80$ V para a condição de $I = 0$ A (remoção do mercúrio volumétrico).

Os difratogramas de raios X apresentaram um conjunto de dhkl as quais puderam ser atribuídas aos intermetálicos formados presentes sobre a superfície do eletrodo de PtRh: PtHg, PtHg₂, PtHg₄ e RhHg₂.

Tabela 5 - Caracterização dos compostos intermetálicos formados sobre a superfície do substrato posterior a remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 0,80$ V; $I = 0$ A. Radiação: $CuK\alpha = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
27,0903	3,2889	PtHg ₂
28,8431	3,0929	PtHg ₄
37,7114	2,3835	PtHg
38,7114	2,3224	PtHg ₂
39,995	2,2526	PtO ₂
41,4304	2,1778	PtHg ₄ / RhHg ₂
44,9222	2,0162	RhHg ₂
53,8519	1,7010	PtHg ₂
64,5207	1,4431	PtHg ₄ / RhHg ₂
68,9787	1,3603	RhHg ₂
69,0477	1,3592	PtHg ₂

A **Tabela 6** apresenta o conjunto de dhkl observadas nos difratogramas de raios X obtidos para as amostras submetidas à remoção do Hg empregando-se voltametria cíclica com a interrupção da varredura em $E_{\lambda} = 1,00$ V para a condição de $I = 0$. Analisando-se a **Tabela 6** foi possível verificar a presença de reflexões características das espécies intermetálicas que ainda permaneceram sobre a superfície da amostra (PtHg₂, PtHg₄ e RhHg₂), além do óxido de platina (PtO₂).

Tabela 6 - Caracterização dos compostos intermetálicos formados sobre o substrato posterior a remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,00$ V; $I = 0$ A. Radiação: $CuK\alpha = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
19,1267	4,6365	PtHg ₂
21,5142	4,1271	PtO ₂
33,4668	2,6754	PtO ₂
38,7114	2,3242	PtHg ₂
40,1468	2,2443	PtO ₂
41,4304	2,1777	RhHg ₂
46,5232	1,9505	PtHg ₄
50,3463	1,8110	RhHg ₂
54,6384	1,6784	PtHg ₂
68,0263	1,3771	PtHg ₄ / PtO ₂

Na **Tabela 7** são apresentadas as reflexões decorrentes da análise dos difratogramas de raios X para as amostras submetidas à voltametria cíclica com interrupção da varredura em $E_{\lambda} = 1,30$ V para a condição de $I = 0$ A (remoção “total” do Hg). O difratograma apresentou um conjunto de reflexões que puderam ser conferidos aos compostos intermetálicos presentes sobre a superfície do substrato: $PtHg_4$ e $RhHg_2$ além do óxido mais estável de platina, PtO_2 , estes resultados são semelhantes aqueles encontrados, anteriormente, para as amostras preparadas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,00$ V na condição de $I = 0$ A (**Tabela 6**).

Tabela 7 - Caracterização dos compostos intermetálicos formados sobre o substrato posterior a remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,30$ V; $I = 0$ A. Radiação: $Cu_{k\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
40,1468	2,2443	PtO_2
46,6750	1,9445	$PtHg_4$
57,0263	1,6137	$RhHg_2$
62,2848	1,4895	$RhHg_2$
67,8607	1,3800	$PtHg_4 / PtO_2$
69,2848	1,3551	$RhHg_2$

5.6.9 Difractometria de Raios X para a amostra de Pt-6% Rh na presença de Hg submetidas à remoção térmica do Hg (0)

As **Tabelas 8** e **9** apresentam os resultados de difratometria de raios X obtidos para a amostra do sistema Pt-6% Rh - Hg obtida para as temperaturas de: **1-** 180 °C, final da primeira etapa da curva TG; **2-** 240 °C, final da segunda etapa da curva TG; **3-** 300 °C, final da terceira etapa da curva TG; e **4-** 600 °C, final da quarta etapa da curva TG.

Os resultados permitem identificar para o final da primeira etapa de perda de massa a presença, sobre o substrato, das espécies intermetálicas: $PtHg_4$, $PtHg$,

PtHg₂ e RhHg₂; dhkl atribuídas as espécies de óxido de mercúrio e de platina e dhkl de mercúrio.

Para o final da segunda etapa de perda de massa foi possível identificar as espécies intermetálicas PtHg, PtHg₂, RhHg₂; dhkl de óxido de platina e ródio, o Rh₂O₃, a presença dos óxidos pode estar associada, neste caso e nos anteriores a possibilidade de contra-fluxo de ar no sistema de medição.

Os resultados da análise por raios X permitam identificar para o final da terceira etapa de perda de massa a espécie intermetálicas: PtHg e dhkl de óxido de mercúrio e de platina.

Para o final da quarta etapa de perda de massa foi possível identificar dhkl de óxidos; dhkl dos metais (Pt e Rh).

A presença de dhkl de óxidos está atrelada ao fato de o aumento da rugosidade da superfície do substrato, com a remoção do Hg das subcamadas, estar favorecendo, juntamente com as elevadas temperaturas, a reação para a formação dos óxidos.

Os intermetálicos identificados para o sistema Pt-6% Rh-Hg estão em concordância com os resultados estudos realizados anteriormente para o sistema Pt-20% Rh [92].

As amostras aquecidas até o final de cada etapa de perda de massa, provenientes da termogravimetria, e submetidas à análise por difratometria de raios X, forneceram difratogramas com maior número de dhkl e de maior intensidade, quando comparado aos difratogramas obtidos para as amostras submetidas à remoção eletroquímica do mercúrio metálico. Esta diferença deve estar relacionada ao aumento da espessura do filme de intermetálicos como consequência do aumento da solubilidade da Pt e do Rh no Hg com o aumento da temperatura, e do tempo de contato Hg-substrato.

No entanto, o preparo das amostras por via térmica ou eletroquímica leva a formação das mesmas fases sobre o substrato. Desta forma, o tempo de contato e a temperatura favorecem, inicialmente, a formação do intermetálico PtHg₄, mais estável termodinamicamente que o intermetálico PtHg₂.

Tabela 8 - Caracterização das fases formadas para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg (0) para as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva TG: 180 e 240 °C; $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 ; vazão = 100 mL min^{-1} . Radiação: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

Temperatura	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
180 °C	19,1267	4,6365	PtHg ₂
	21,3626	4,1560	PtO ₂
	22,3149	3,9808	Hg
	22,6324	3,9256	Pt ₃ O ₄
	26,7729	3,3272	HgO ₂
	27,8908	3,1963	RhHg ₂
	29,0088	3,0756	PtHg ₄
	30,2785	2,9495	HgO
	33,3011	2,6883	PtO ₂
	40,4918	2,2260	PtRh
	41,2647	2,1861	RhHg ₂ / PtHg ₄
	42,7001	2,1158	HgO ₂
	43,5006	2,0787	PtHg
	45,4053	1,9959	Hg
	46,5232	1,9505	PtHg ₄
	48,9109	1,8607	PtHg
	58,4617	1,5774	HgO ₂
	59,4279	1,5541	PtO ₂
67,2258	1,3915	HgO	
68,6612	1,3659	PtRh	
240 °C	19,1267	4,6365	PtHg ₂
	21,3626	4,1560	PtO ₂
	23,7503	3,7433	Rh ₂ O ₃
	35,9925	2,4932	RhHg ₂
	39,9950	2,2525	PtO ₂
	48,9109	1,8607	Rh ₂ O ₃ / PtHg
	53,8519	1,7010	PtHg
	54,6386	1,6784	PtHg / RhHg ₂
	61,8156	1,4996	RhHg ₂
	63,0853	1,4725	PtHg
	67,8607	1,3800	PtHg / PtO ₂

Tabela 9 - Caracterização das fases formadas para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg (0) para as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva TG: 300 e 600 °C; $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 ; vazão = 100 mL min^{-1} . Radiação: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

Temperatura	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
300 °C	22,6048	3,9304	Pt_3O_4
	26,6073	3,3475	HgO_2
	30,1129	2,9653	HgO
	39,0289	2,3060	PtHg
	42,5345	2,1237	HgO_2
	46,3576	1,9571	$\text{Pt}_3\text{O}_4 / \text{PtHg}$
	48,5935	1,8721	PtHg
	51,9335	1,7593	HgO
	68,0263	1,3771	HgO
600 °C	22,6324	3,9256	Pt_3O_4
	23,7503	3,7433	Rh_2O_3
	32,1832	2,7791	Pt_3O_4
	34,8883	2,5696	Rh_2O_3
	39,8294	2,2615	Pt
	40,7817	2,2108	$\text{PtRh} / \text{Rh}_2\text{O}_3$
	41,1129	2,1938	Rh
	47,1581	1,9257	PtRh
	51,6161	1,7694	Pt_3O_4
	64,8381	1,4368	Rh_2O_3
	68,0263	1,3771	Pt
	69,4617	1,3521	Rh

5.6.10 Ataque das superfícies das lâminas de Pt-6% Rh para Análise Química do Hg, Pt e Rh

A análise química dos substratos Pt e Pt-Rh foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado ICP-AES, utilizando-se soluções padrão para curva de calibração.

Na **Tabela 10** são apresentados os resultados da análise química para as mostras preparadas por decomposição térmica do Hg eletrodepositado nas temperaturas do final de cada etapa de perda de massa das curvas TG.

A análise do branco, não revelou a presença de íons do substrato em solução, pelo menos até o limite de detecção do método empregado.

Analisando os dados da **Tabela 10** é possível verificar que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição de mercúrio presente na superfície das lâminas. Da mesma forma, as massas de Pt e Rh diminuem com o aumento da temperatura, permitindo sugerir um rearranjo na superfície do substrato, com o aumento da temperatura.

Para a temperatura de 600 °C, a lâmina de Pt-6% Rh não foi confirmada a presença de mercúrio sobre a superfície da lâmina preparada para o ensaio químico. Entretanto, a presença de Hg foi constatada a partir da técnica de microanálise por EDX.

Tabela 10 - Dados de emissão atômica para Hg, Pt e Rh, após eliminação parcial ou total do mercúrio, por aquecimento do substrato de Pt-06 % Rh, até as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva termogravimétrica

	T / °C	m _i / mg	m _f / mg	m (Hg) / mg	m (Pt) / mg	m (Rh) / mg
Amostra Pt- Rh	180	56,200	51,900	0,4365	0,6019	0,05990
	240	108,70	106,90	0,3256	0,4712	0,004601
	300	96,300	95,500	0,1002	0,4601	0,03234
	600	99,800	99,600	-	0,01391	-

mi: massa inicial; mf: massa final

5.7 Estudo eletroquímico exploratório sobre a liga de Pt-10% Ir

Na **Figura 66** estão apresentados os voltamogramas obtidos para diferentes valores de velocidades de varredura estudadas. É possível observar a presença de vários picos na região anódica e catódica. Na região positiva de potenciais é observado um conjunto de picos, sendo um presente em 0,800 V, no ramo anódico e o outro em 0,400 V, no ramo catódico da varredura. Os picos observados na região anódica e catódica referem-se à formação de óxidos hidratados de metais do

substrato, Pt e Ir, e a redução desses óxidos [95]. Verifica-se que o aumento da velocidade de varredura faz com que os picos das regiões anódicas e catódicas apresentem-se com melhor definição.

Comparando-se o primeiro ciclo e o centésimo ciclo, para ambos os eletrodos laminares, estes revelam um perfil IxE semelhantes, sugerindo a diminuição da áreas de cobertura do filme de óxidos e levam a minimização das tensões mecânicas.

Comparando-se as **Figuras 5 e 66**, verifica-se que o perfil dos voltamogramas é semelhante para as lâminas de Pt-6% Rh e Pt-10% Ir, e que os picos das regiões anódicas e catódicas estão em valores de potenciais muito próximos, porém para a liga de platina contendo ródio o pico na varredura anódica mais definido, sugerindo a maior reatividade desta liga.

Quando se compara os estudos exploratórios para o substrato de Pt-10% Ir em meio de eletrólito suporte, é possível analisar que o comportamento é semelhante com a da Pt_{pura}.

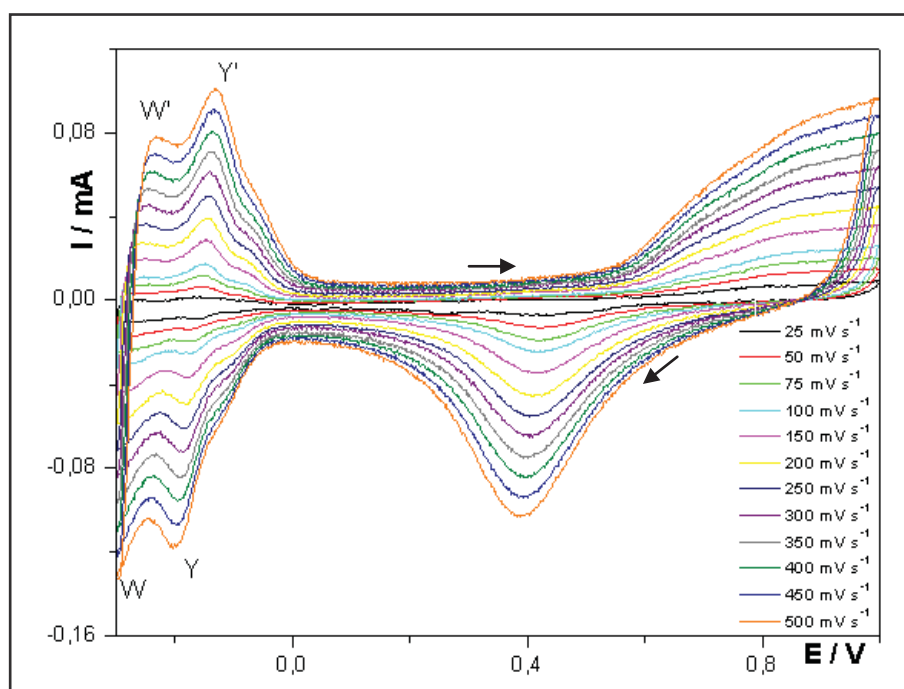


Figura 66 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-10% Ir em solução de eletrólito suporte, $(0,025 \leq v \leq 0,500) \text{ V s}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{inv.1} = -0,30 \text{ V}$, $E_{inv.2} = 1,00 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

5.8 Estudo do comportamento eletroquímico para o sistemas Pt-10% Ir-Hg, em solução de Hg(I) em função da velocidade de varredura

Para a lâmina de Pt-10% Rh, foi realizado o estudo a baixas velocidades de varredura ($0,0025 \text{ V s}^{-1}$; $0,0050 \text{ V s}^{-1}$ e $0,0100 \text{ V s}^{-1}$), com três concentrações distintas ($C_{\text{Hg(I)}} = 0,123 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Hg(I)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C_{\text{Hg(I)}} = 15,0 \text{ mmol L}^{-1}$) devido à sensibilidade do equipamento, este estudo não foi satisfatório, devido a grande quantidade de ruídos.

As próximas figuras apresentam os resultados do estudo do comportamento eletroquímico para o sistema Pt-10% Ir, em solução de Hg(I) em função da velocidade de varredura.

Na **Figura 67** são representados os voltamogramas cíclicos obtidos para as concentração de Hg(I) $0,0615 \text{ mmol L}^{-1}$, variando-se a velocidade de varredura. Observa-se o aparecimento de: **1-** um pico na região catódica, pico **A** ($E_p = 0,35 \text{ V}$); **2-** um pico na região anódico, pico **G** ($E_p = 0,68 \text{ V}$); **3-** um pico anódico, pico **H** ($E_p = 0,80 \text{ V}$).

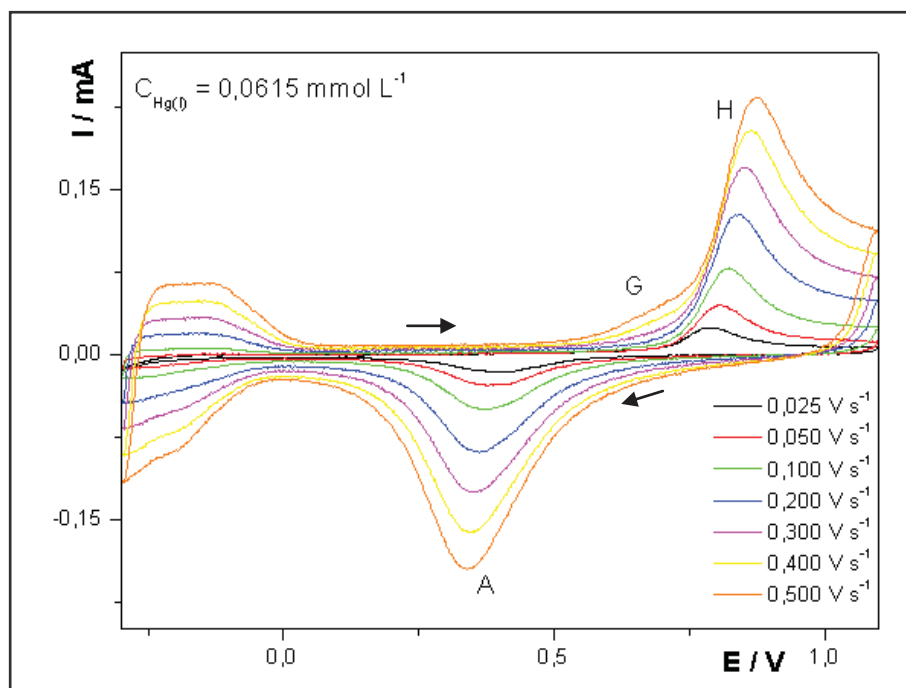


Figura 67 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 0,0615 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,10 \text{ V}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$).

Na **Figura 68**, o pico **G** não é verificado, mas um aumento significativo do pico **H**, juntamente com o aumento da velocidade de varredura é possível ser notado. À medida que se aumenta a velocidade de varredura, o sinal da varredura catódica desloca-se para potenciais mais positivos.

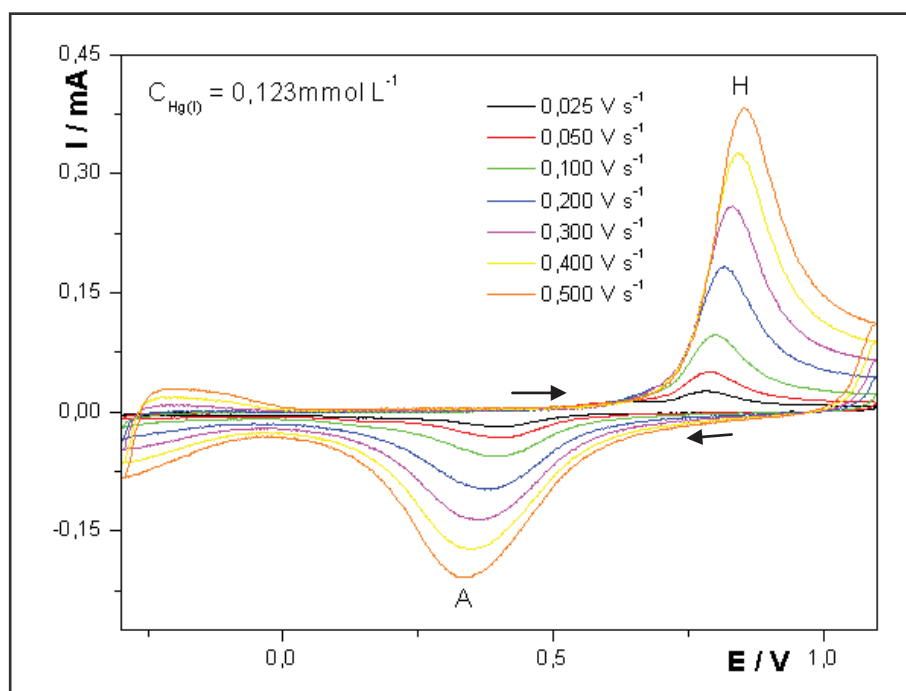


Figura 68 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 0,123 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv},1} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv},2} = 1,10 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

Verificou-se que baixas concentrações a corrente de pico (I_p) anódica varia linearmente com v , para o pico **H**, característico de um processo controlado por adsorção (**Figura 69**).

Nas **Figuras 70** e **71** o desaparecimento dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio pode ser notado e o aparecimento novamente do pico **G**. Pouco relevante na **Figura 70** e acentuado na **Figura 71**, o aparecimento do pico **B** na região anódica em aproximadamente 0,0 V. Os picos **A** e **H** estão mais definidos na **Figura 71**.

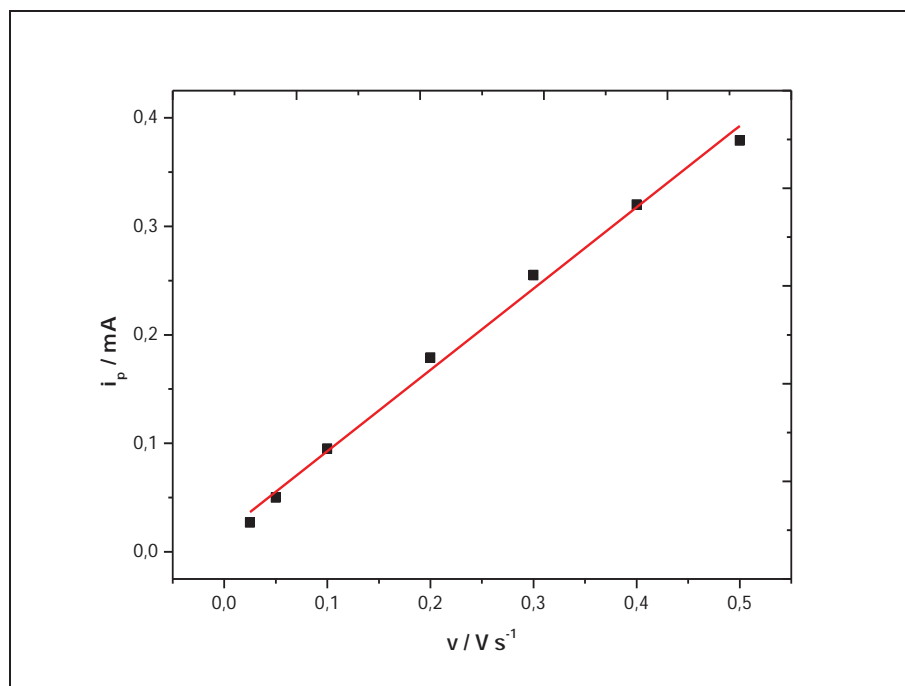


Figura 69 - Correlação i_p x v para o processo de oxidação, dos experimentos apresentados na Figura 68. Intervalo de velocidade analisados: 0,025-0,500 V s⁻¹.

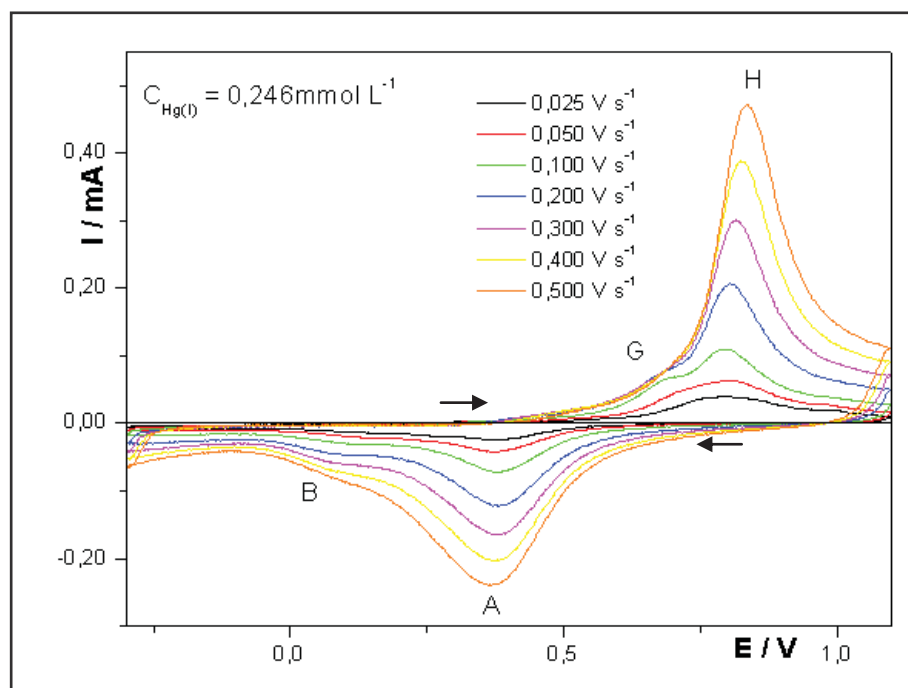


Figura 70 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 0,246 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,10 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

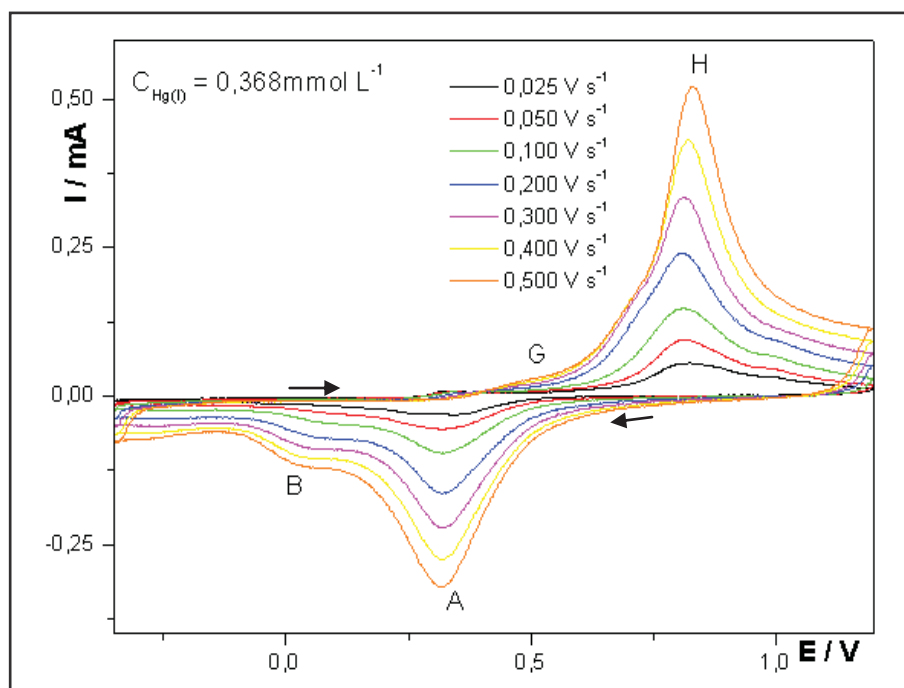


Figura 71 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 0,368 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,10 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

Com o aumento gradativo da concentração de Hg(I) nas **Figuras 72 e 73** é possível verificar o início do aparecimento do pico **E**, e a permanência dos demais picos com a mesma intensidade quando comparados aos voltamogramas cíclicos da **Figura 70 e 71**. Ainda nas **Figuras 72 e 73** o aparecimento do pico **I** é verificado para algumas velocidades de varredura como pode ser verificado nos voltamogramas. Com o aumento da velocidade de varredura ocorre a mudança do perfil do voltamograma cíclico (**Figura 73**) o pico **H** não prepondera sobre o pico **I**, isto se deve ao tempo de contato e, portanto, formação de mais intermetálicos referente ao pico **I**. Ao comparar a **Figura 72** com a **Figura 73** é possível averiguar que os picos da varredura catódica também ficam melhor definidos.

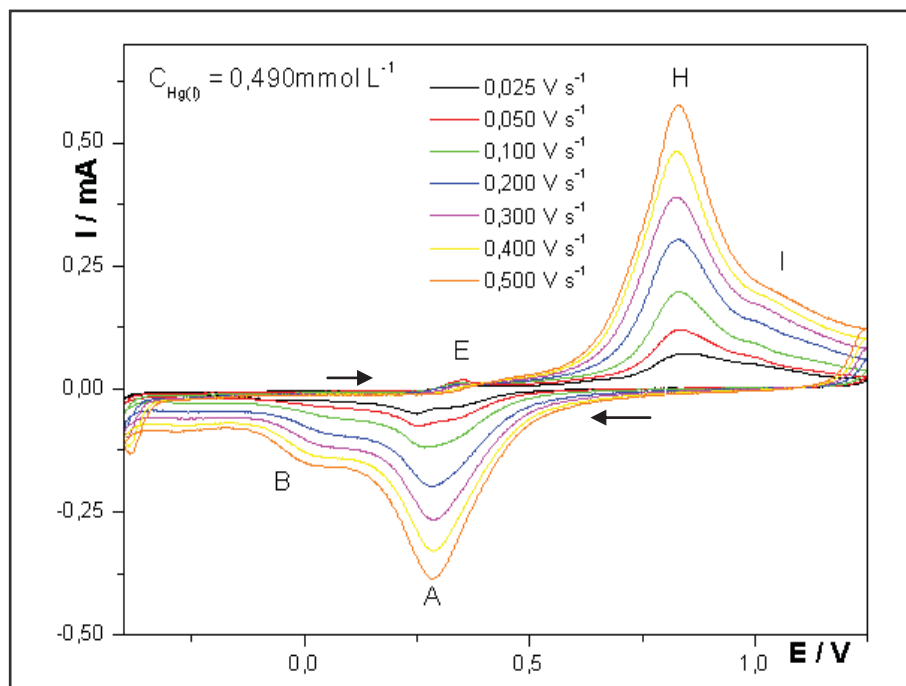


Figura 72 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 0,490 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,35 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

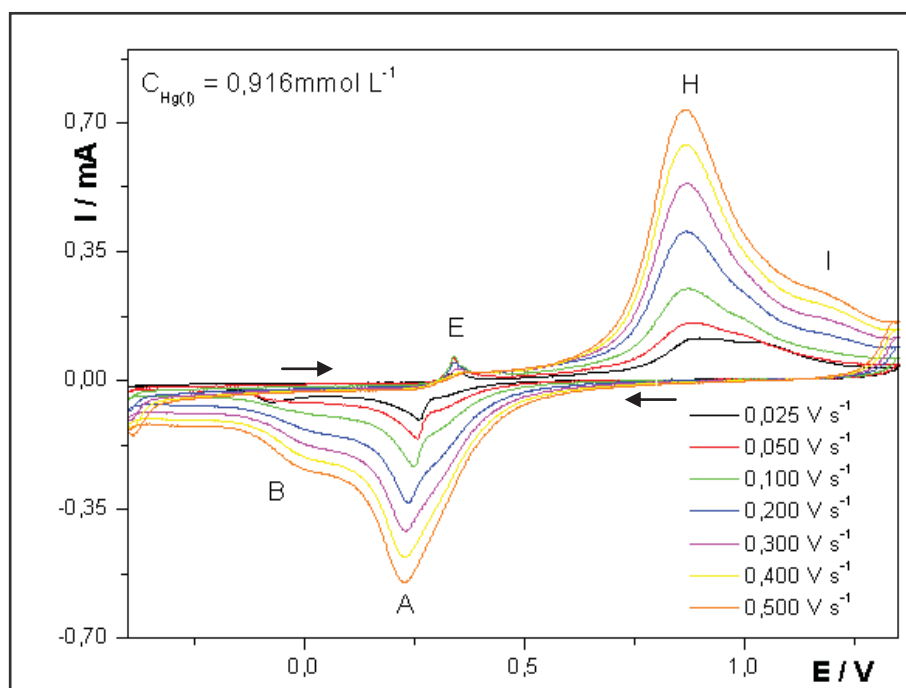


Figura 73 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 0,916 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,35 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados nas **Figuras 74 e 75** é possível verificar a presença de três picos na região catódica, picos **A** (0,30 V), **B**

(0,203 V) e **C** (-0,12 V), e cinco na região anódica, pico **E** (0,42 V), **F** (0,67 V), **G** (0,79 V), **H** (1,01 V) e **I** (1,12 V).

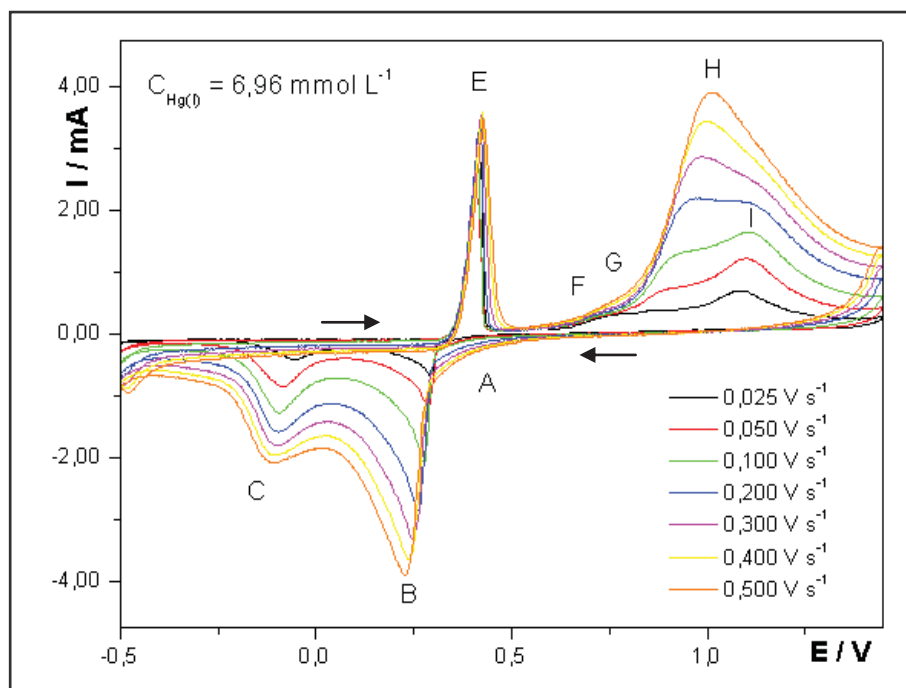


Figura 74 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(II)}} = 6,96 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,10 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

Para baixas concentrações de Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} \leq 0,368 \text{ mmol L}^{-1}$) observa-se nos voltamogramas cíclicos o surgimento de apenas quatro picos, sendo que o pico **A** é atribuído à deposição de Hg na condição de subpotencial (UPD) sendo favorecido sob baixa concentração de mercúrio. O pico **B** foi atribuído à deposição efetiva de Hg, enquanto o pico **G** é atribuído a eliminação do Hg depositado na condição de UPD e o pico **H** oxidação do intermetálico Pt-Hg.

Para concentrações de Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} \geq 6,96 \text{ mmol L}^{-1}$), observa-se o surgimento do pico **C**, na região catódica, relacionado a formação de compostos intermetálicos, conforme os estudos anteriores [42,43,86,87,91,92], além da formação e intensificação de três picos (**E**, **F** e **I**) na região anódica. O pico **E** foi atribuído à oxidação do Hg volumétrico sobre o substrato [42], o pico **F** pode ser atribuído a eliminação do Hg(I) adsorvido no novo substrato, formado no pico **E** e o pico **I**, sendo designado como oxidação dos intermetálicos, juntamente com o pico **H**. O pico **G** para altos valores de $C_{\text{Hg(I)}}$, refere-se a presença de um filme de Hg líquido “molhando” a superfície do novo substrato.

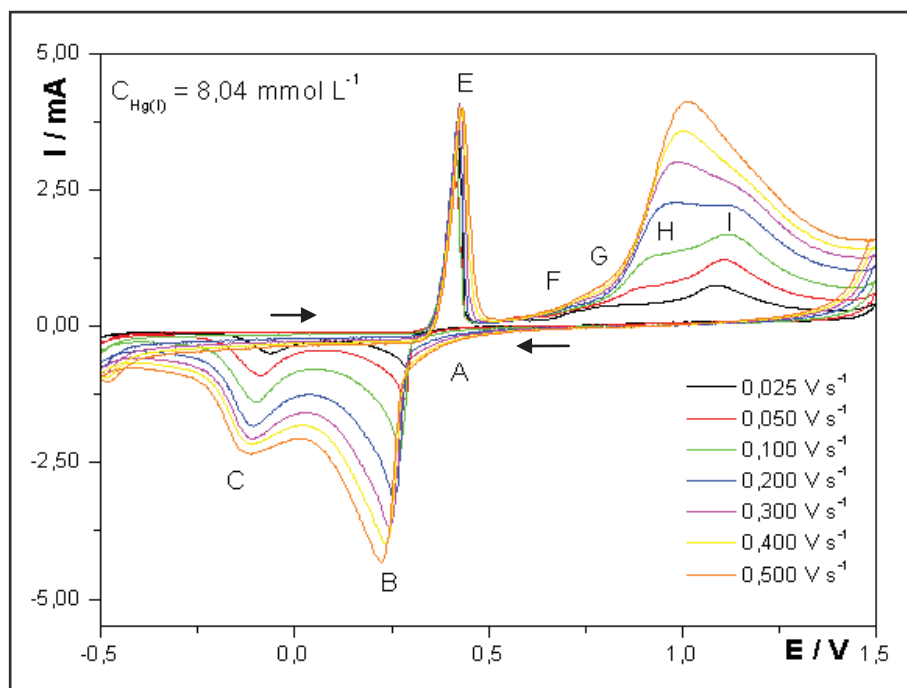


Figura 75 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre Pt-10% Ir variando a velocidade de varredura e $C_{\text{Hg(I)}} = 8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ ($E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,30 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,10 \text{ V}$), $A_{\text{eletrodo}} = 0,25 \text{ cm}^2$.

A partir do estudo da variação da velocidade de varredura para os valores constante de concentração de Hg(I), um fator a ser considerado é a discriminação dos picos. Sendo que, para baixos valores de concentração de Hg(I), o pico **H** prepondera sobre os demais, porém, para altos valores de v , sugere-se que o tempo de contato é um fator importante para a formação dos compostos intermetálicos: PtHg_2 e PtHg_4 para a lâmina de Pt-10% Ir.

5.9 Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presente na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-10% Ir-Hg

Com a utilização de um programa de perturbação de potenciais aplicado, permitiu-se a interrupção da varredura catódica para diferentes valores de potencial de inversão, dessa forma com a utilização de valores de potenciais mais negativos, sobre os picos **A**, **B**, **C** e **D**, observava-se a resposta eletroquímica dos picos presentes na região anódica, sendo eles, picos **E**, **F**, **G**, **H**, **I** e **J**. Este estudo foi realizado com o eletrodo laminar de Pt-10% Ir, em solução de Hg(I), em três diferentes concentrações: 0,916 mmol L⁻¹, 3,58 mmol L⁻¹ e 7,51 mmol L⁻¹, com a mesma velocidade de varredura, $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$.

Nas **Figuras 76 a 79**, estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para o intervalo de potenciais ($-0,20 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55$) V, com a concentração de Hg(I) igual a 3,583 mmol L⁻¹), para a lâmina de Pt-10% Ir.

A **Figura 76**, apresenta os voltamogramas cíclicos para o intervalo de potenciais ($0,35 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,55$) V, avançando sobre a região dos picos **A** e **B**. É notável que o avanço do $E_{\text{inv.1}}$ sobre o pico **A**, conduz ao aparecimento do pico **G**. A partir desse ponto, com o avanço de potenciais para valores mais negativos, observa-se o aparecimento e a intensificação da corrente de pico do pico **G**.

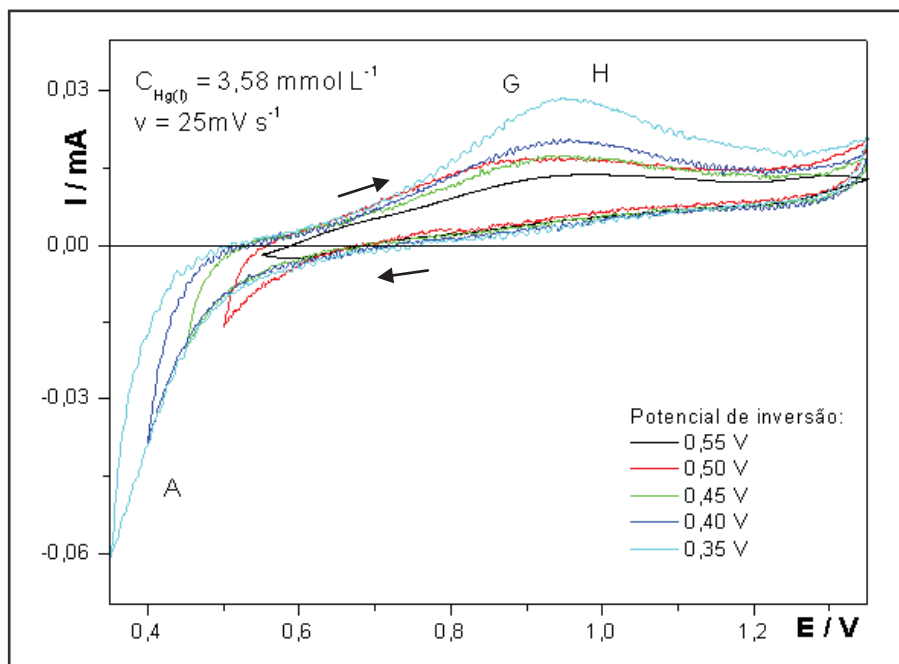


Figura 76 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,35 \leq E_{inv.1} \leq 0,55)V$, sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{Hg(II)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29 \text{ cm}^2$.

Num pequeno intervalo de potenciais, como pode ser visto a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 77**, com o avanço de potencial para valores mais negativos ($0,30 \leq E_{inv.1} \leq 0,35$) V, sobre os picos **A** e **B**, ocorre a formação dos picos **E** (esta afirmação fica visível a partir dos voltamogramas), além da intensificação do pico **H**, e da sobreposição deste pico sobre o pico **G**.

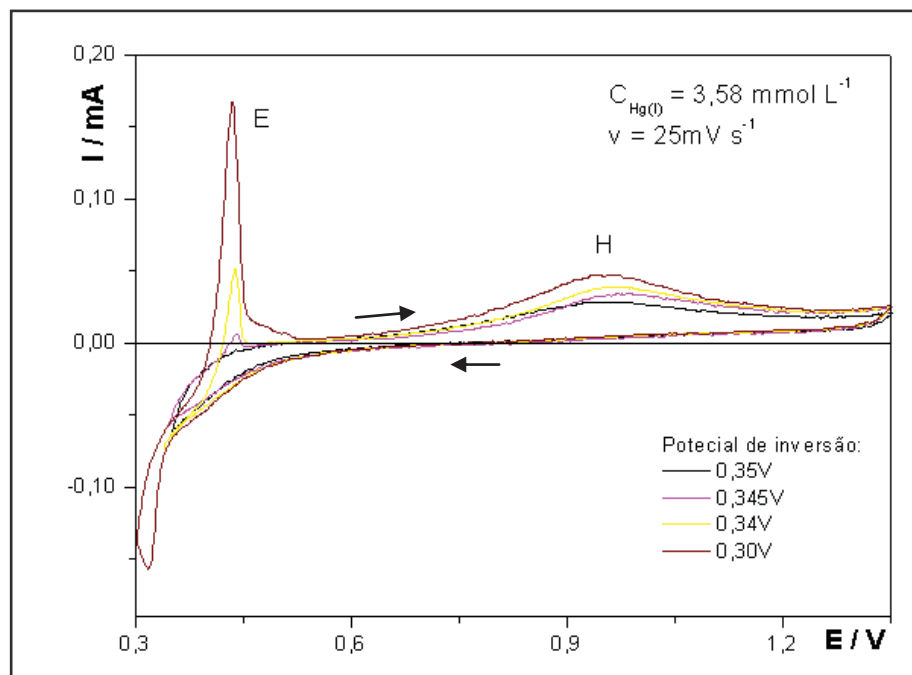


Figura 77 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,30 \leq E_{inv.1} \leq 0,35)V$ sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{Hg(l)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{eletrodo} = 0,29 \text{ cm}^2$.

Avançando sobre a região do pico **C** ($0,10 \leq E_{inv.1} \leq 0,25$) V, como pode ser visto a partir dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 78**, é possível notar a intensificação do pico **E** e **H**.

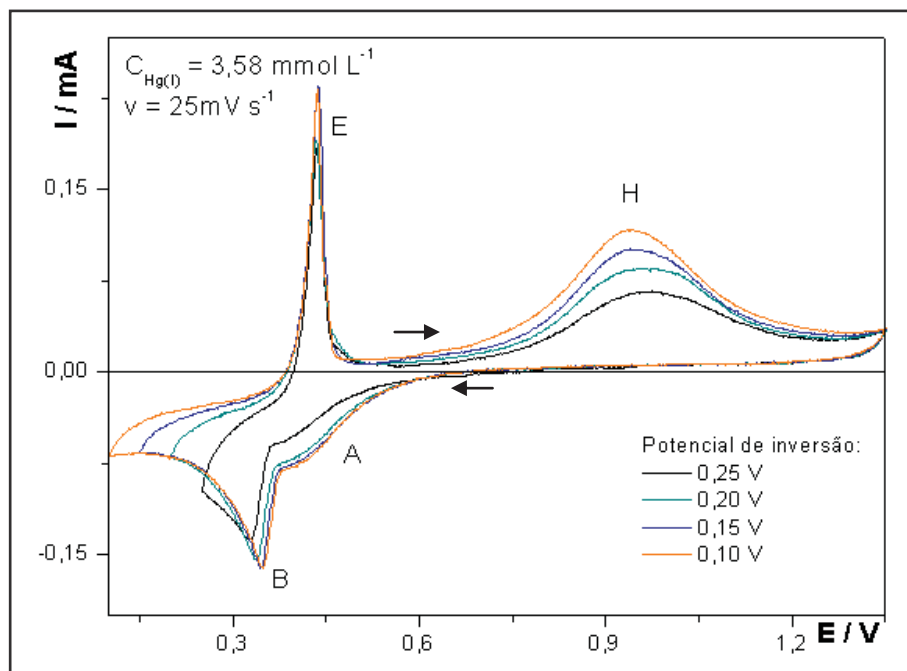


Figura 78 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(0,10 \leq E_{inv.1} \leq 0,25) \text{ V}$ sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29 \text{ cm}^2$.

Para o último intervalo de $E_{inv.1}$, voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 79**, o avanço para valores ainda mais negativos $(-0,20 \leq E_{inv.1} \leq 0,05) \text{ V}$, é possível notar a formação de todos os picos na região anódica.

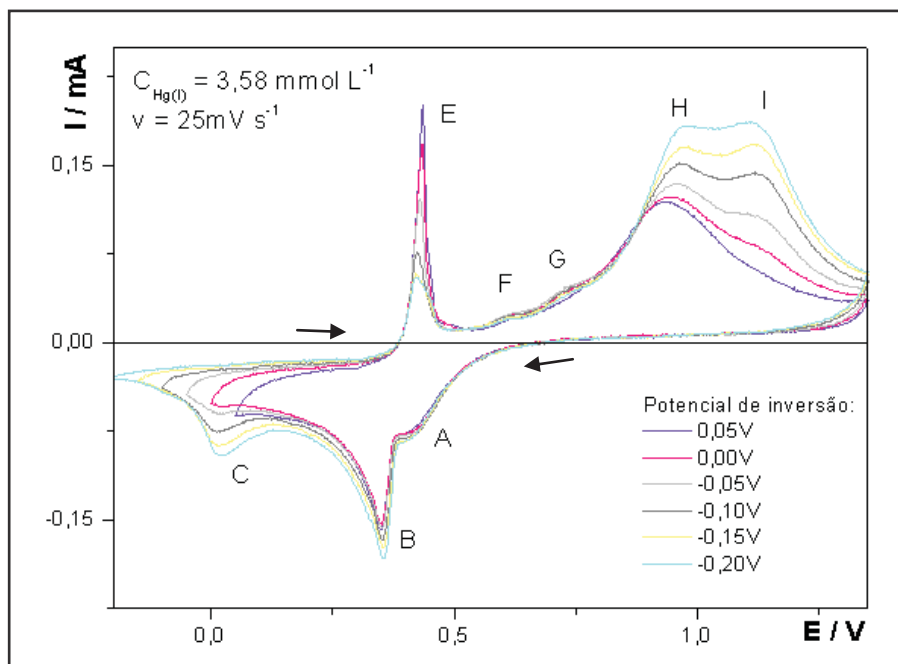


Figura 79 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de inversão: $(-0,20 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,05) \text{ V}$ sobre a região catódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(II)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29 \text{ cm}^2$.

Para promover a interpretação dos picos presentes na região anódica (picos **F**, **G**, **H** e **I**) dos voltamogramas foram obtidos cortes de potencial (E_{λ}), na região anódica, avançando-se sobre os picos **F**, **G** e **H**, com a intenção de verificar se há interdependência entre os picos, **Figuras 80** e **81**.

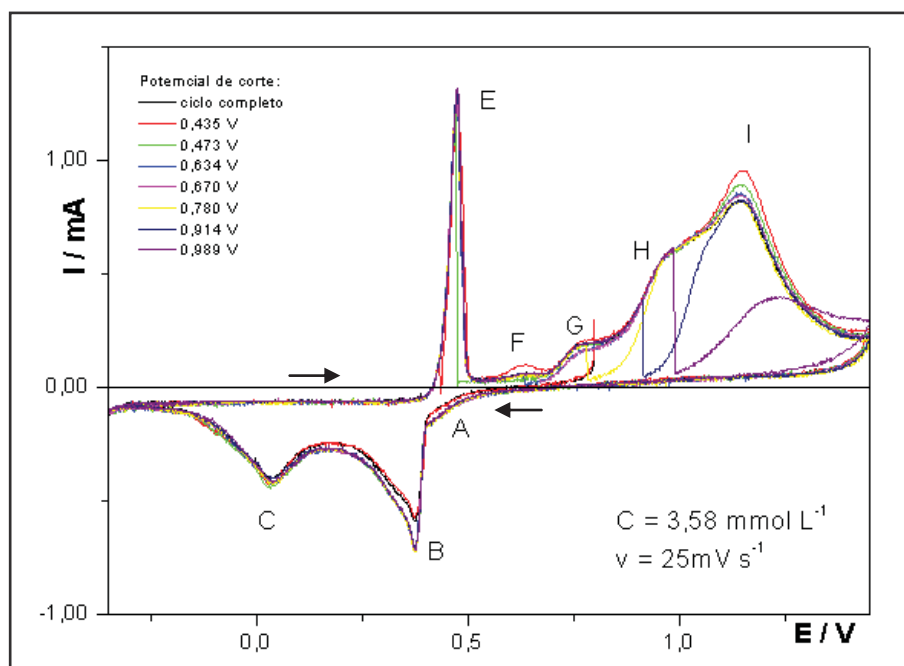


Figura 80 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: $(0,435 \leq E_{\text{inv},1} \leq 0,989) \text{V}$ sobre a região anódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{\text{Hg(II)}} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29 \text{ cm}^2$.

Analisando os voltamogramas cíclicos apresentados nas **Figuras 76 e 77**, é possível notar que, com os cortes de potencial aplicados sobre a região anódica dos voltamogramas, a eliminação de um pico não afeta a existência dos demais.

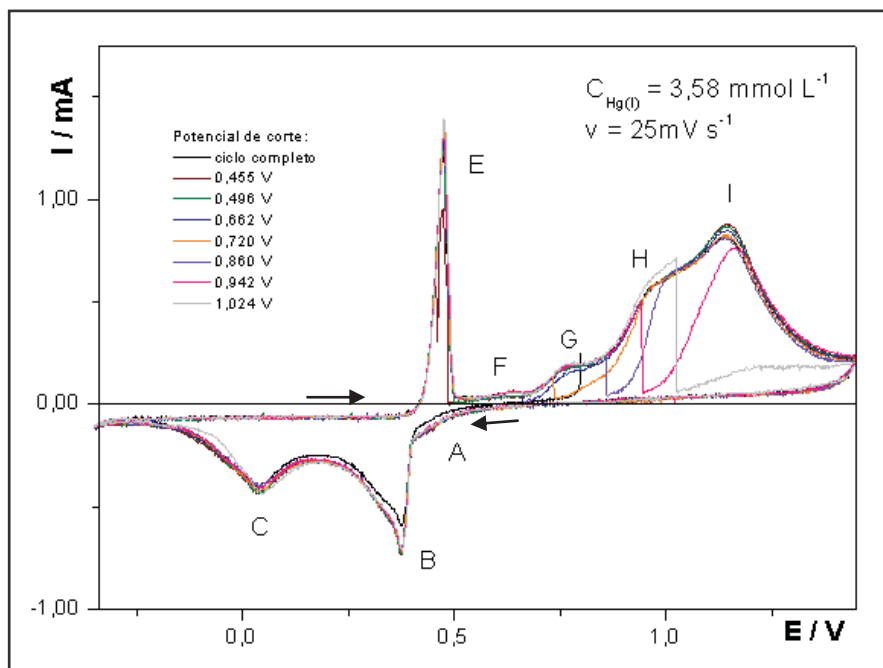


Figura 81 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do potencial de corte: ($0,455 \leq E_{inv.1} \leq 1,024$)V sobre a região anódica para o sistema Pt-10% Ir-Hg, $C_{Hg(II)} = 3,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $A_{\text{eletrodo}} = 0,29 \text{ cm}^2$.

5.10 Estudo termogravimétrico (TG) e termogravimetria derivada (DTG) para o sistemas Pt-10% Ir-Hg

A **Figura 82** apresenta a curva termogravimétrica e termogravimetria derivada (TG/DTG) obtida para a remoção térmica do Hg eletrodepositado e da decomposição dos intermetálicos formados sobre o substrato de Pt-10% Ir. A massa inicial da amostra (ausência de Hg) era de 24,4 mg (m_{inicial}), com a eletrodeposição do Hg a massa total era de 24,8282 mg ($m_{\text{inicial+Hg}}$), e a massa final após a TG foi de 24,7686 (m_{final}). A curva TG revela que a perda de massa ocorre em duas etapas bem definidas, também verificado pela curva DTG, e uma etapa de cinética lenta.

A primeira perda de massa ocorre entre 60 °C e 190 °C e corresponde a uma diferença de massa de 9,21% da massa inicial da amostra atribuída à remoção térmica de todo o mercúrio eletrodepositado presente na forma de Hg metálico, sobre a superfície do eletrodo.

A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 190 e 290 °C, correspondendo a uma diferença de massa de 2,11% e está relacionado ao segundo

pico da DTG, pode ser atribuída à decomposição dos intermetálicos presentes sobre a superfície da lâmina. As pequenas perdas de massa em aproximadamente 410 °C e 515 °C, verificadas tanto na TG quanto na DTG, são consideradas ruídos provenientes do equipamento.

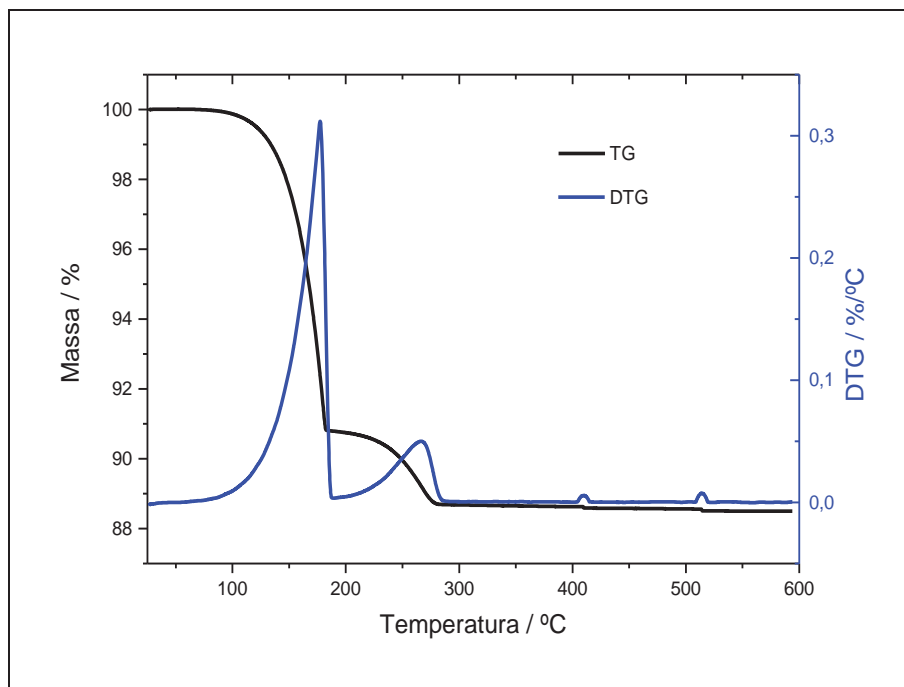


Figura 82 - Curvas TG e DTG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-10% Ir/Hg ($30 \leq T \leq 600$) °C, $\beta = 5$ °C min⁻¹, vazão de N₂ = 100 mL min⁻¹, cadinho de α -alumina.

Diferentemente do observado para o sistema Pt-6% Rh (**Figura 46**), o qual apresenta um desdobramento a partir da segunda etapa de perdas de massa, o sistema Pt-10% Ir/Hg apresenta uma única etapa, semelhante ao observado para o sistema Pt-Hg [78]. Esta etapa, para a **Figura 82** refere-se à decomposição do intermetálico PtHg₄ em uma única etapa, conforme constatado a partir dos dados de difratometria de Raios X (item 5.11.9).

Para a última etapa da curva (**Figura 82**), região de temperaturas compreendida entre 300 e 600 °C verifica-se uma perda de massa lenta, correspondendo à terceira etapa de curva TG e a remoção do Hg difundido para as subcamadas do substrato.

5.11 Análise de Superfície para a lâmina Pt-10% Ir na ausência e presença de Hg eletrodepositado

Os eletrodos de trabalho de Pt-10% Ir, foram submetidos a análise de superfície, empregando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microanálise por EDX qualitativa e quantitativa, mapeamento de elementos químicos e difratometria de raios X, na presença e ausência de Hg eletrodepositado.

5.11.1 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-10% Ir na ausência de Hg

A **Figura 83** mostra o resultado do espectro por EDX obtido para o eletrodo de trabalho de Pt-10% Ir empregado como branco. Foi realizada a análise quantitativa empregando a técnica de EDX. Os resultados da análise estão descritos a seguir, em termos de percentagem atômica dos elementos, cujos picos foram apresentados na **Figura 83**: 83,04% de Pt e 16,96% de Ir. Esses resultados apontam uma heterogeneidade do eletrodo de trabalho, sugerindo a existência de fases com percentagens atômicas diferentes das inicialmente fornecidas como padrão que seriam 90,0% de Pt e 10,0% de Ir.

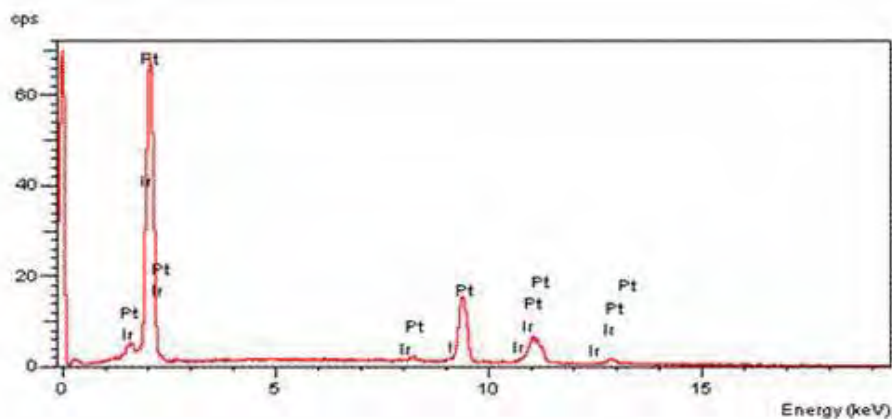


Figura 83 - Espectro de EDX da lâmina Pt-10% Ir, branco.(procurar melhor resolução)

5.11.2 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-10% Ir-Hg preparado por via eletroquímica

As amostras de Pt-10% Ir-Hg preparadas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico, foram submetidas à microanálise por EDX, para a confirmação da presença de Hg. Foram analisados três potenciais de corte da varredura (E_λ): 1- pico **F** ($E_\lambda = 0,40$ V); 2- pico **I** ($E_\lambda = 1,00$ V) e 3- após o pico **J** ($E_\lambda = 1,30$ V), dos voltamogramas cíclicos, como pode ser verificado na **Figura 84**.

A **Figura 84a** apresenta o resultado da microanálise obtida para uma amostra de Pt-10% Ir submetida ao processo de deposição e remoção eletroquímica do mercúrio, para a condição de remoção parcial do mercúrio ($E_\lambda = 0,40$ V e $I = 0$ A). Os resultados de difratometria de raios X e mapeamento do elemento corroboram com os de microanálise confirmando a presença de Hg (11,11%) sobre a superfície da lâmina, como pode também ser verificada através dos resultados de microanálise quantitativa apresentados na **Tabela 11**.

A **Figura 84b** apresenta o resultado da microanálise para uma amostra submetida ao processo de deposição e remoção eletroquímica do mercúrio, para a condição de remoção parcial do mercúrio ($E_\lambda = 1,00$ V e $I = 0$ A). Para esta condição a quantidade de mercúrio é baixa sobre a superfície da lâmina, como pode ser verificado a partir dos dados apresentados na **Tabela 11**.

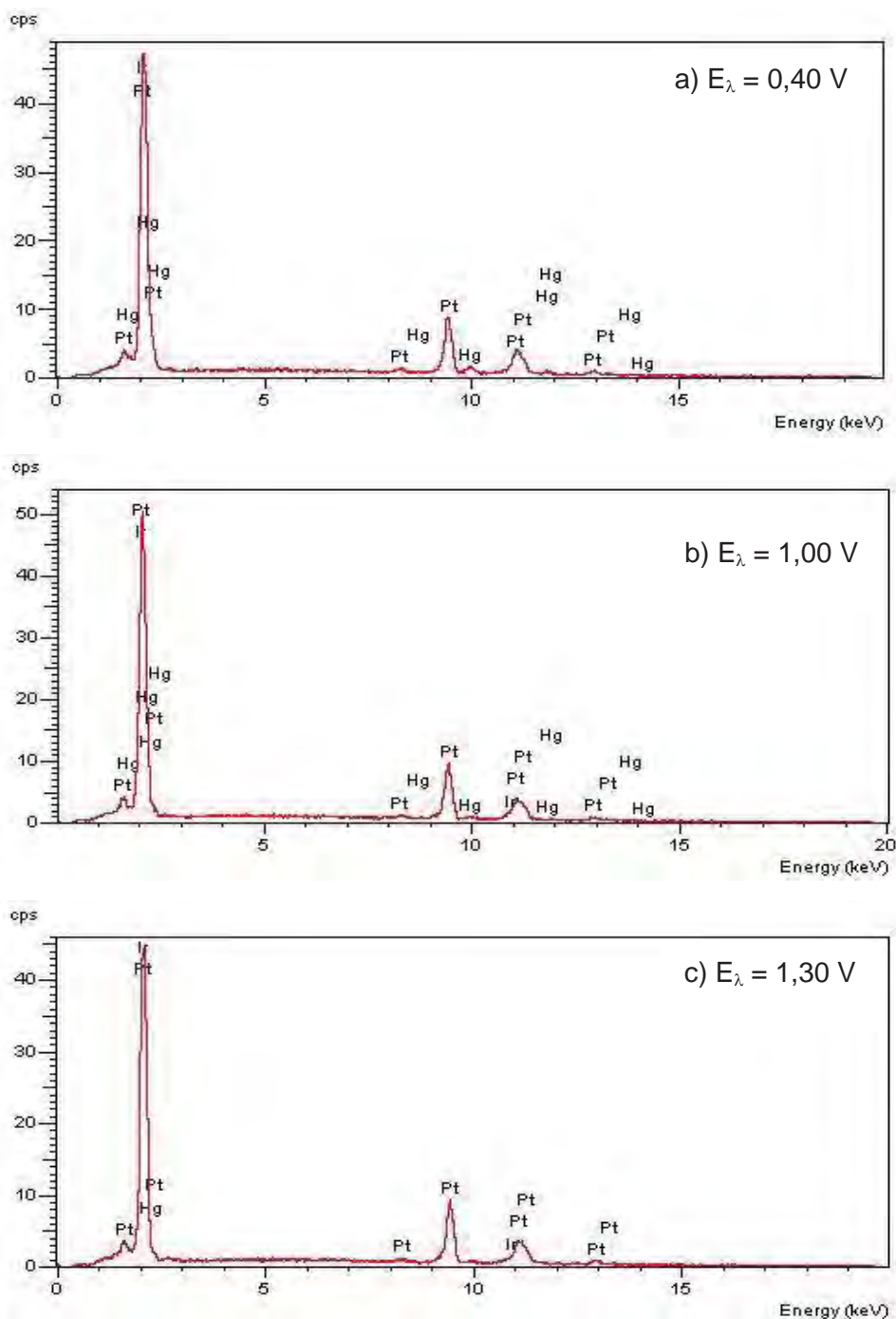


Figura 84 - Espectro de EDX obtidos para a lâmina Pt-10% Ir da superfície do grão da amostra submetida à remoção eletroquímica do mercúrio para $I = 0 \text{ A}$ em: **a)** $E_\lambda = 0,40 \text{ V}$; **b)** $E_\lambda = 1,00 \text{ V}$; **c)** $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$.

A **Figura 84c** apresenta o resultado da microanálise por EDX para uma amostra submetida ao processo de remoção eletroquímica do Hg, para a condição de remoção “total” do mercúrio ($E_\lambda = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$). Para esta condição não foi verificada a presença de Hg sobre a superfície da lâmina, como era de se esperar, já

que houve a remoção total do mercúrio através da técnica eletroquímica. Este mesmo comportamento não foi verificado para o sistema Pt-6% Rh-Hg, que apresentou Hg sobre a superfície da lâmina nesta mesma condição. A ausência de Hg sobre o substrato da lâmina pode ser atribuído a barreira mecânica de difusão, impedindo que o Hg difunda para as subcamadas.

Na **Tabela 11** estão representados os valores da percentagem atômica para esta condição ($E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$) e pode-se verificar 89,08% de Pt e 10,47% de Ir, aproximando-se da composição nominal da lâmina que é de 90% Pt e 10% Ir.

Tabela 11 - Percentagem atômica da lâmina Pt-10% Ir para os espectros, referente à figura 84

Pt-10% Ir-Hg	Elemento	% Atômica
$E_{\lambda} = 0,40 \text{ V}$	Pt	83,43
	Ir	5,46
	Hg	11,11
$E_{\lambda} = 1,00 \text{ V}$	Pt	86,90
	Ir	10,47
	Hg	2,63
$E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$	Pt	89,08
	Ir	10,92
	Hg	0,0

5.11.3 Microanálise por EDX das superfícies do substrato de Pt-10% Ir-Hg preparado por decomposição térmica

As amostras de Pt-10% Ir preparadas a partir da remoção térmica do Hg foram submetidas à microanálise por EDX e estão apresentadas na **Figura 85**.

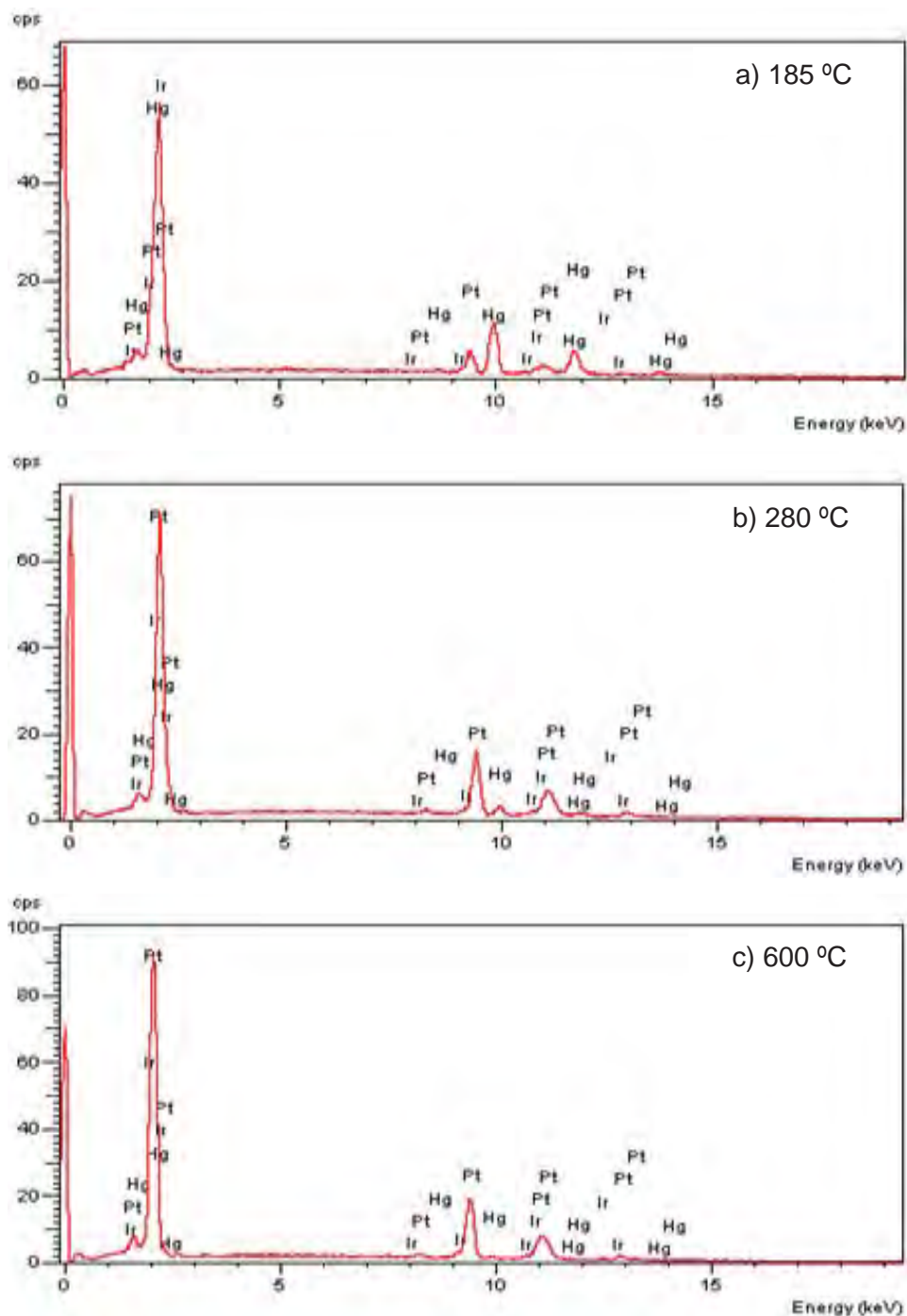


Figura 85 - Espectros de EDX obtidos para as amostras submetidas à remoção térmica do mercúrio. Temperatura final de cada etapa de curva TG: **a)** 185 °C; **b)** 280 °C e **c)** 600 °C.

Os resultados da microanálise permitiram observar grande quantidade de Hg presente sobre a superfície da amostra, para o final da primeira etapa de perda de massa da curva TG (185 °C – **Figura 85a**), como pode ser verificado na **Tabela 12**, este valor chegando a ser mais de 70% da percentagem atômica, isso sugere à presença de um filme de intermetálicos presentes sobre o substrato.

A **Figura 85b**, apresenta o resultado da microanálise por EDX obtida para o final da segunda etapa e a **Figura 85c** para a amostra submetida a 600 °C de aquecimento. As figuras permitem sugerir um enriquecimento em Pt apontado pela **Tabela 12**, chegando a mais de 80% da percentagem atômica do mesmo.

Tabela 12 - Percentagem atômica para os espectros, referente à figura 85

Temperatura	Elemento	Percentagem Atômica
185 °C	Pt	24,64%
	Ir	1,49%
	Hg	73,87%
280 °C	Pt	81,82%
	Ir	9,37%
	Hg	8,80%
600 °C	Pt	89,07%
	Ir	10,93%
	Hg	0,0%

Para a temperatura de 280 °C, uma pequena quantidade de mercúrio é encontrada, porém a análise quantitativa não revela a presença de mercúrio para a temperatura de 600 °C. A presença do sinal de Hg (**Figura 85c**), nesta região de temperaturas, é devido ao Hg difundido para as subcamadas do substrato que está sendo progressivamente removido do substrato.

5.11.4 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-10% Ir na ausência de Hg

A **Figura 86** apresenta as imagens da superfície obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura nas ampliações: 200x, 2000x e 5000x, na ausência de mercúrio, na **Figura 87** são apresentados os mapeamentos dos elementos.

A imagem da superfície da **Figura 86a** permite a visualização, com clareza, do contorno de grãos e as **Figuras 86b** e **86c** permitem a visualização da presença de orientações cristalográficas.

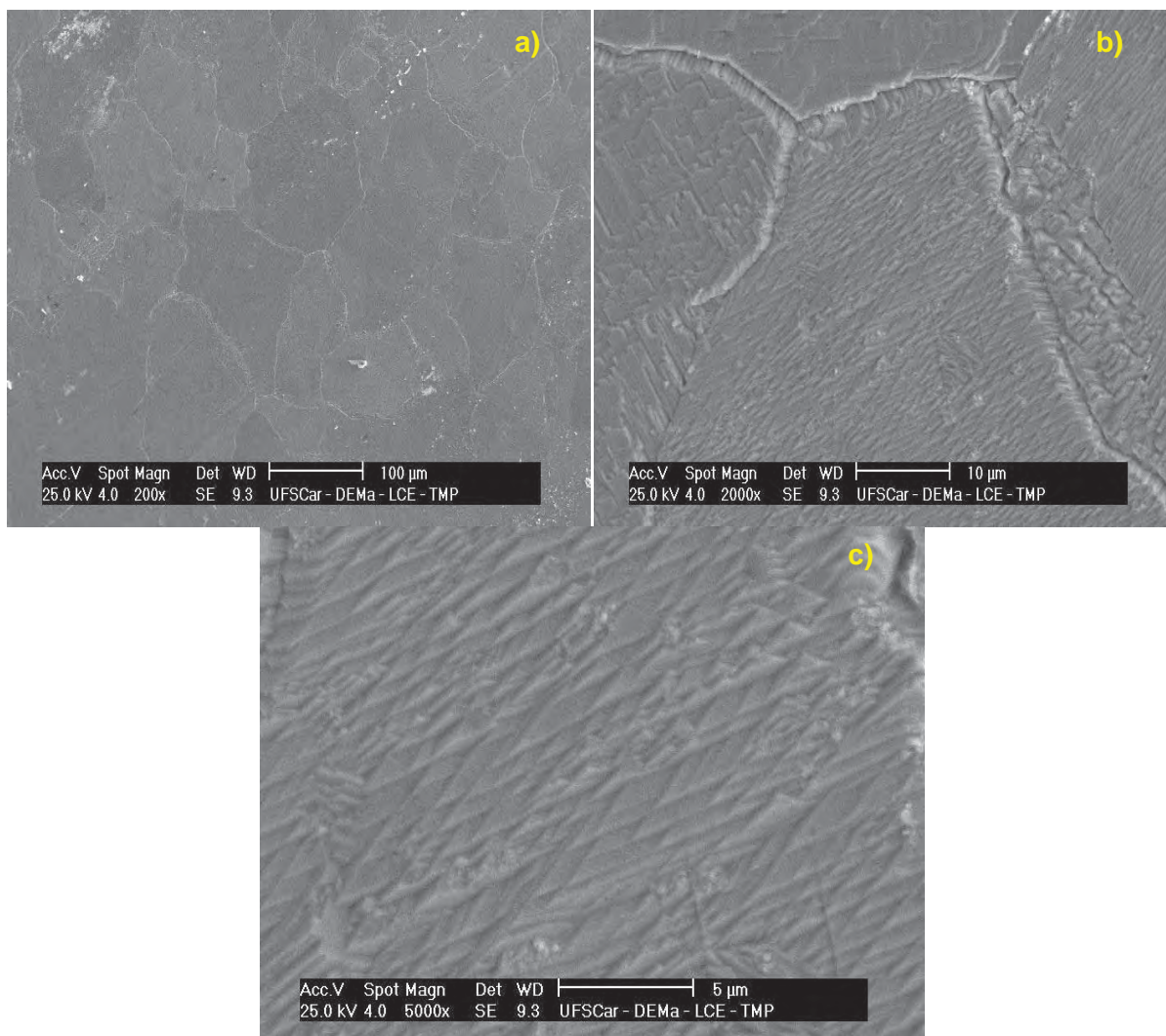


Figura 86 - MEV obtida para a superfície do eletrodo de trabalho de Pt-10% Ir não submetida ao ataque por Hg (branco), ampliações: a) 200x; b) 2000x; c) 5000x.

O mapeamento dos elementos apresentados na **Figura 87** apresenta uma distribuição homogênea de Pt e Ir, como já citado anteriormente pela percentagem atômica de cada elemento.

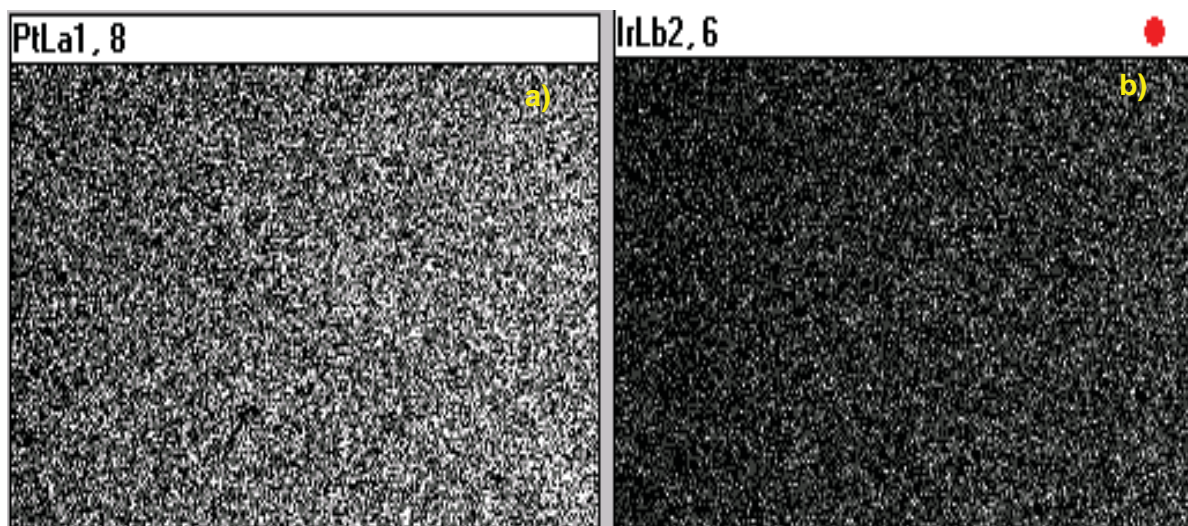


Figura 87 - Mapeamento dos elementos da lâmina de Pt-10% Ir (ampliação de 200x): **a)** Pt e **b)** Ir

5.11.5 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Pt-10% Ir na presença de Hg preparadas por voltametria cíclica

A **Figura 88** apresenta a MEV obtida para a amostra de Pt-10% Ir submetida à voltametria cíclica e submetida a interrupção da varredura em $E_{\lambda} = 0,40$ 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. Pode-se verificar que a superfície da lâmina esta coberta com um filme de intermetálicos, aumentando a rugosidade do substrato quando comparado ao branco (**Figura 86**). A imagem revela o ataque sobre toda a superfície da lâmina, porém pode-se verificar que em algumas regiões, este ataque parece ser mais intenso do que em outras.

Os resultados de microanálise por EDX, juntamente com a percentagem atômica e mapeamento dos elementos, permitem revelar a presença de Hg, estando em concordância com a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície da lâmina.

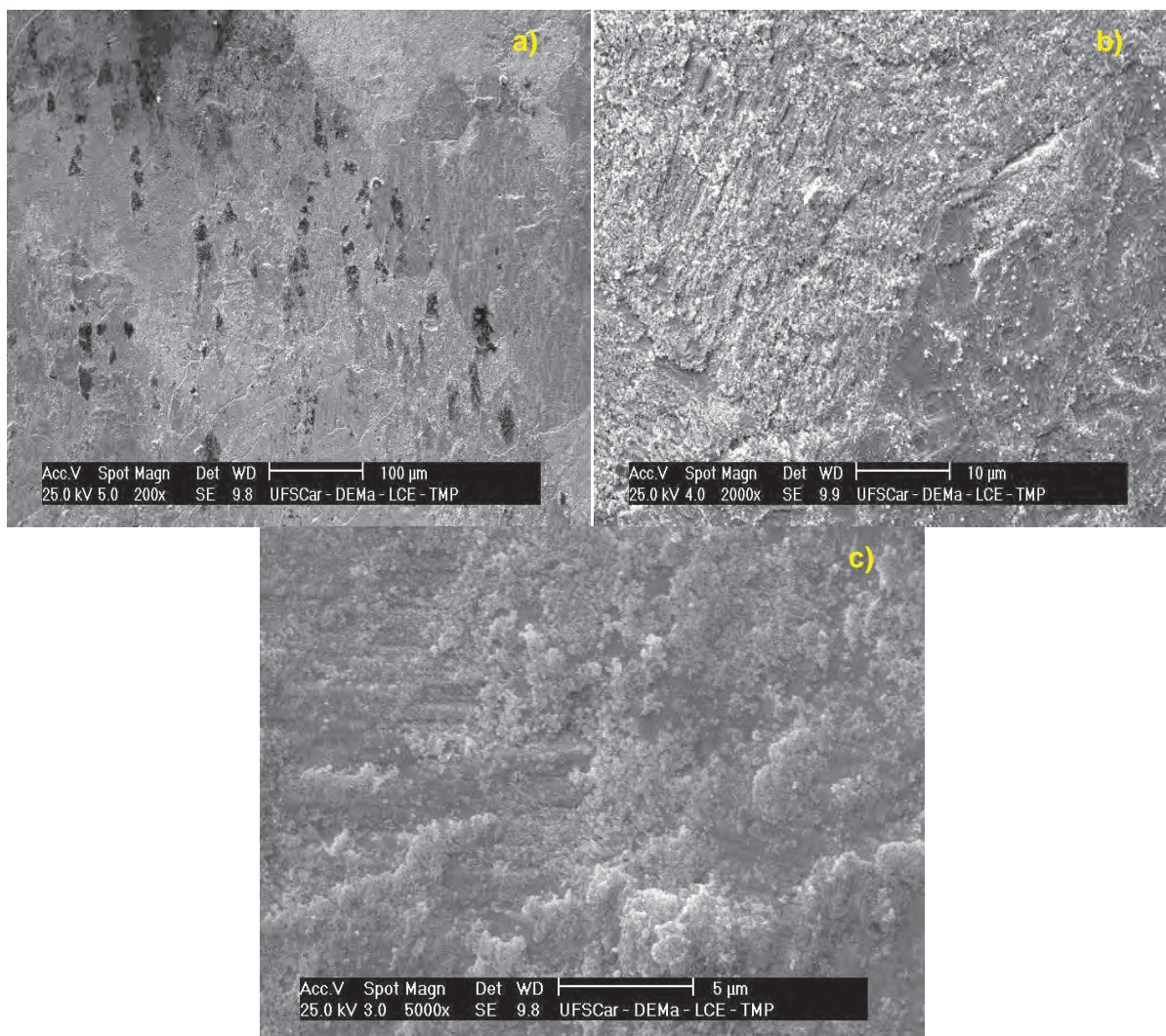


Figura 88 - MEV do sistema Pt-10% Ir-Hg obtida posterior a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 0,40$ V, para $I = 0$ A, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

O mapeamento dos elementos Pt, Ir e Hg (**Figura 89**) permitiu sugerir a distribuição homogênea do Hg sobre a superfície da lâmina, constatando o ataque do Hg sobre o grão e à região de contorno de grão, como verificado para outros sistemas estudados anteriormente [42,44,83,91,92], porém para o sistema Pt-30% Ir-Hg [87] para a mesma condição pôde-se verificar com uma avaliação mais cuidadosa, o contorno de grão.

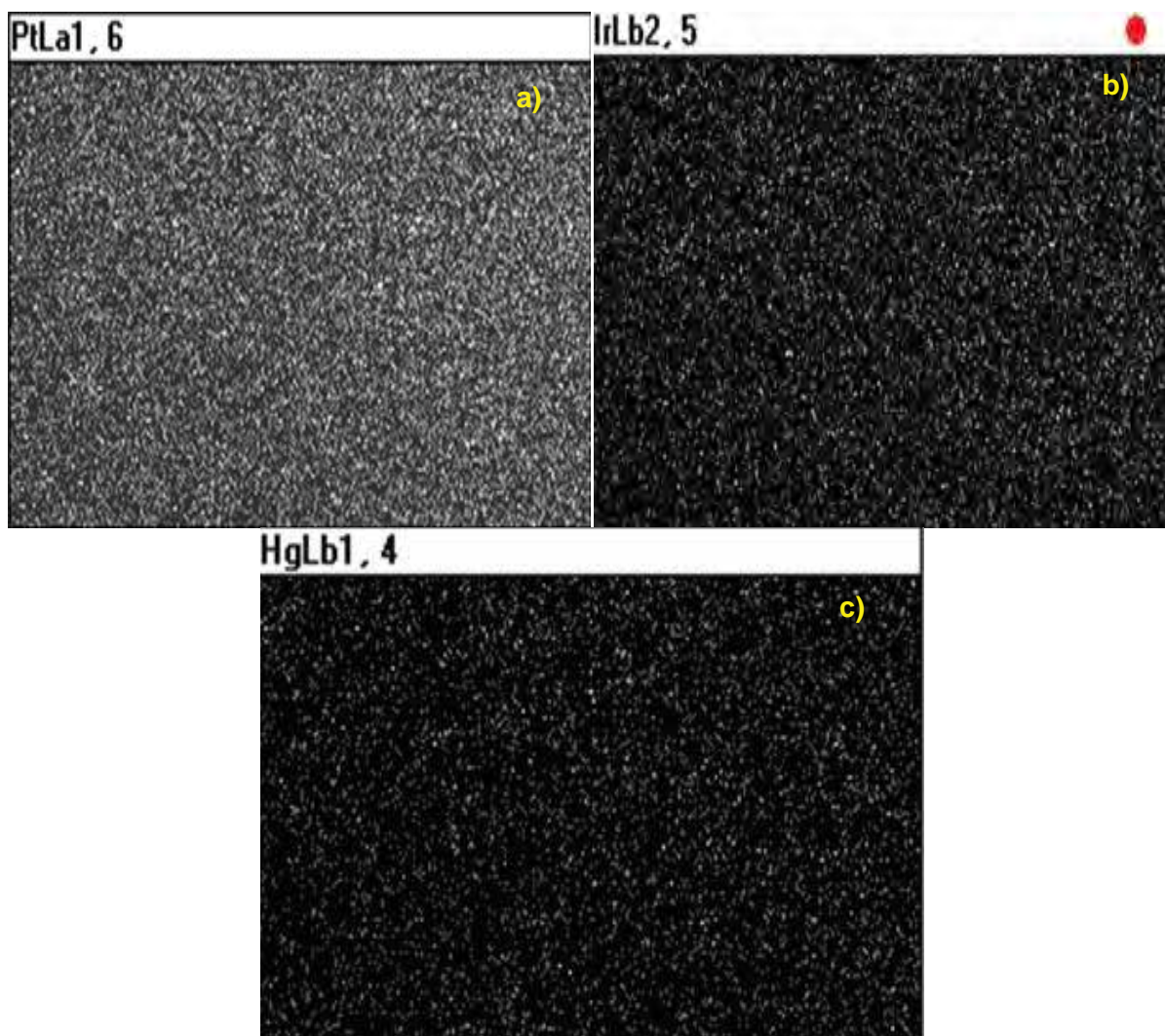


Figura 89 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_\lambda = 0,40$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-10% Ir-Hg: **a)** Pt; **b)** Ir; **c)** Hg.

A **Figura 90** apresenta a microscopia eletrônica de varredura para as amostras preparadas pela remoção parcial do Hg, na condição $E_\lambda = 1,00$ V, para $I = 0$ A, as imagens permitiram observar uma superfície rugosa, porém quando comparada a condição anterior (**Figura 88**), sugerindo-se que esteja ocorrendo a remoção parcial das diferentes espécies intermetálicas.

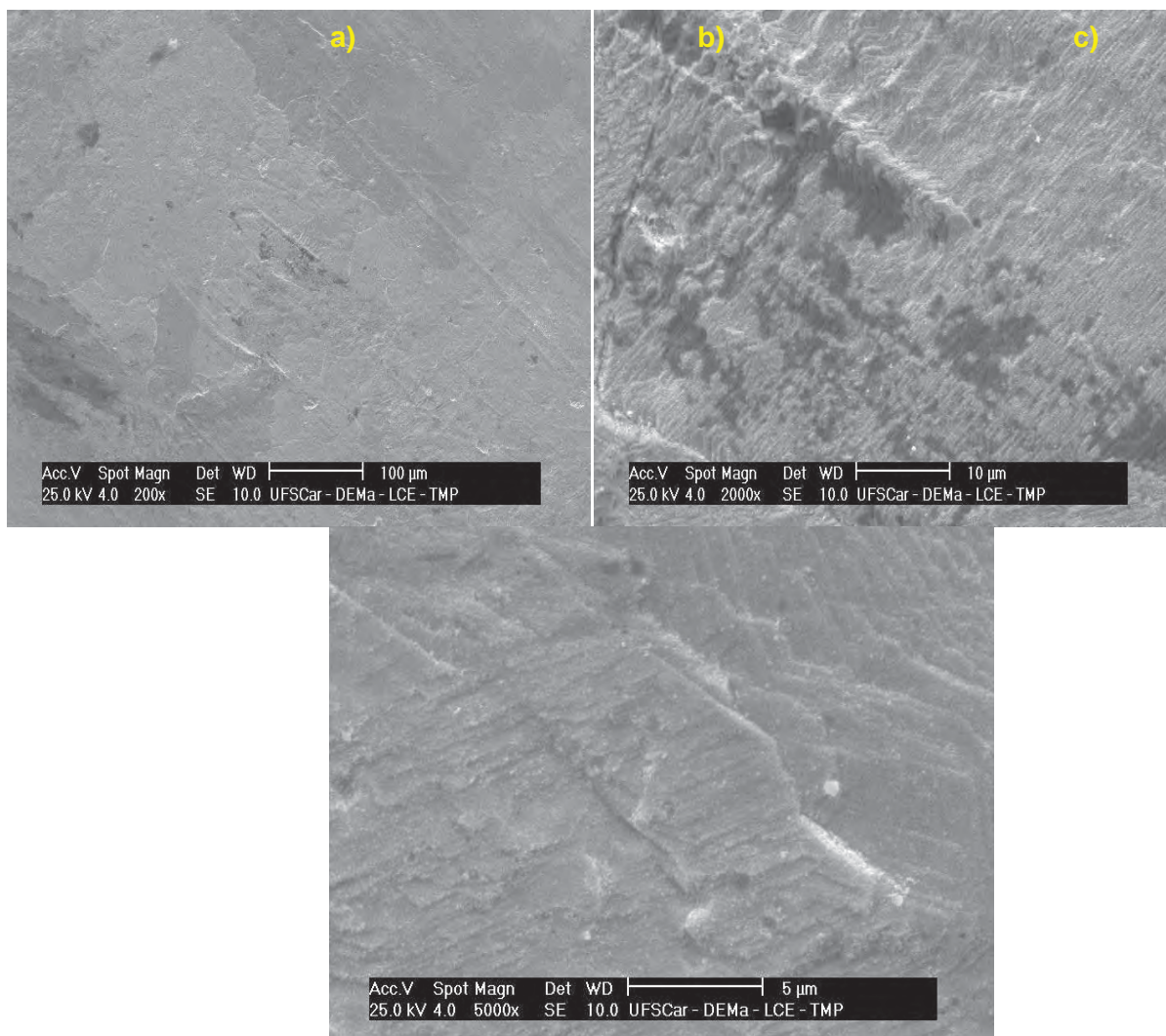


Figura 90 - MEV do sistema Pt-10% Ir-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,00$ V, para $I = 0$ A, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

O mapeamento dos elementos Pt, Ir e Hg, apresentado na **Figura 91**, mostra que a superfície apresenta Hg distribuído homogeneamente (identificado pela microanálise).

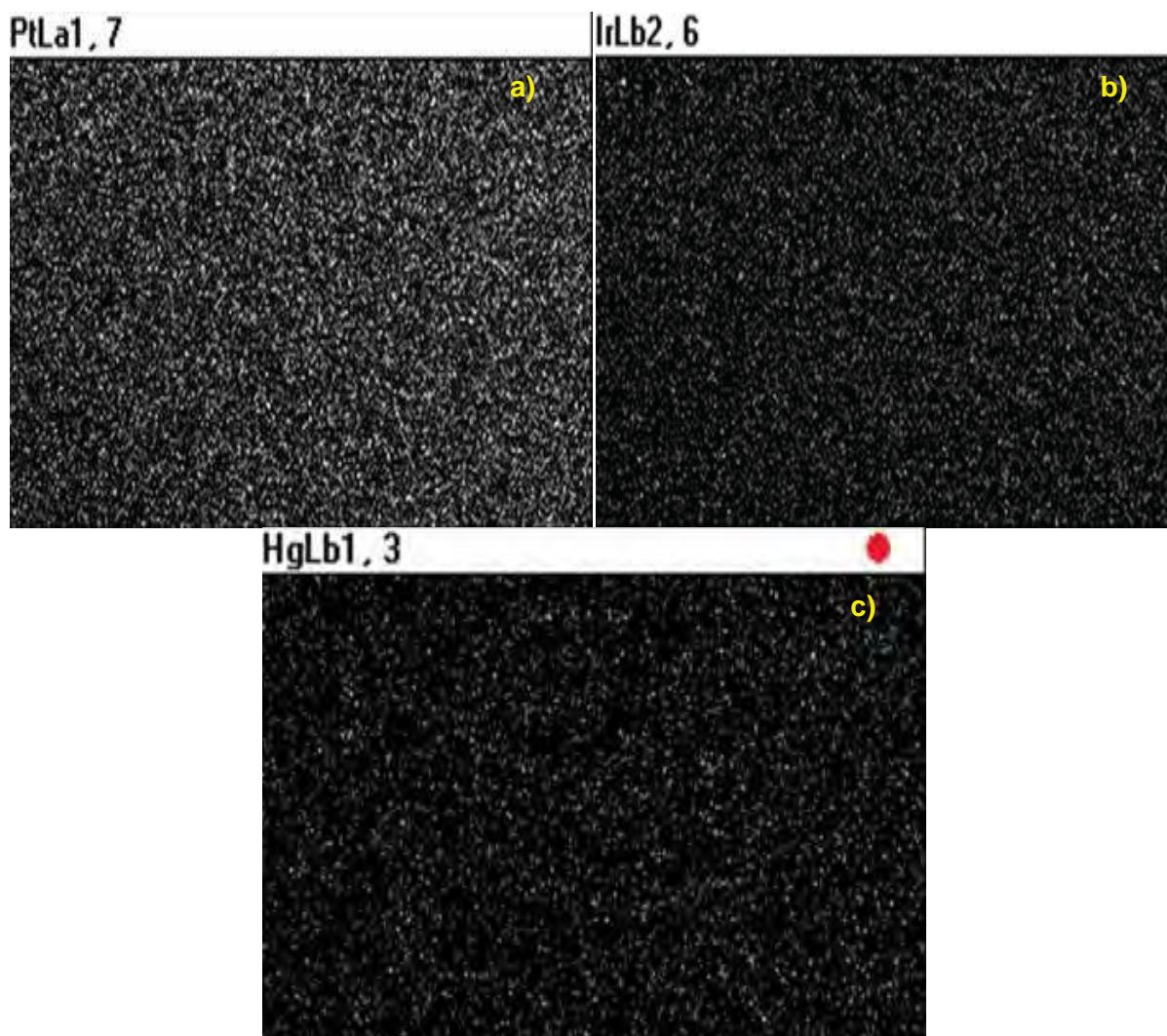


Figura 91 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,00$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-10% Ir-Hg: **a)** Pt; **b)** Ir; **c)** Hg.

Na **Figura 92** são apresentadas as microscopias obtidas para as amostras preparadas pela remoção “total” do Hg na condição $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, revelando uma superfície comprometida após o ataque de Hg. A imagem com menor ampliação (**Figura 92a**) para uma avaliação mais cuidadosa pode ser vistos os contornos de grão em algumas regiões. Este mesmo comportamento foi verificado para o sistema Pt-6% Rh-Hg e para o sistema Pt-30% Ir [87].

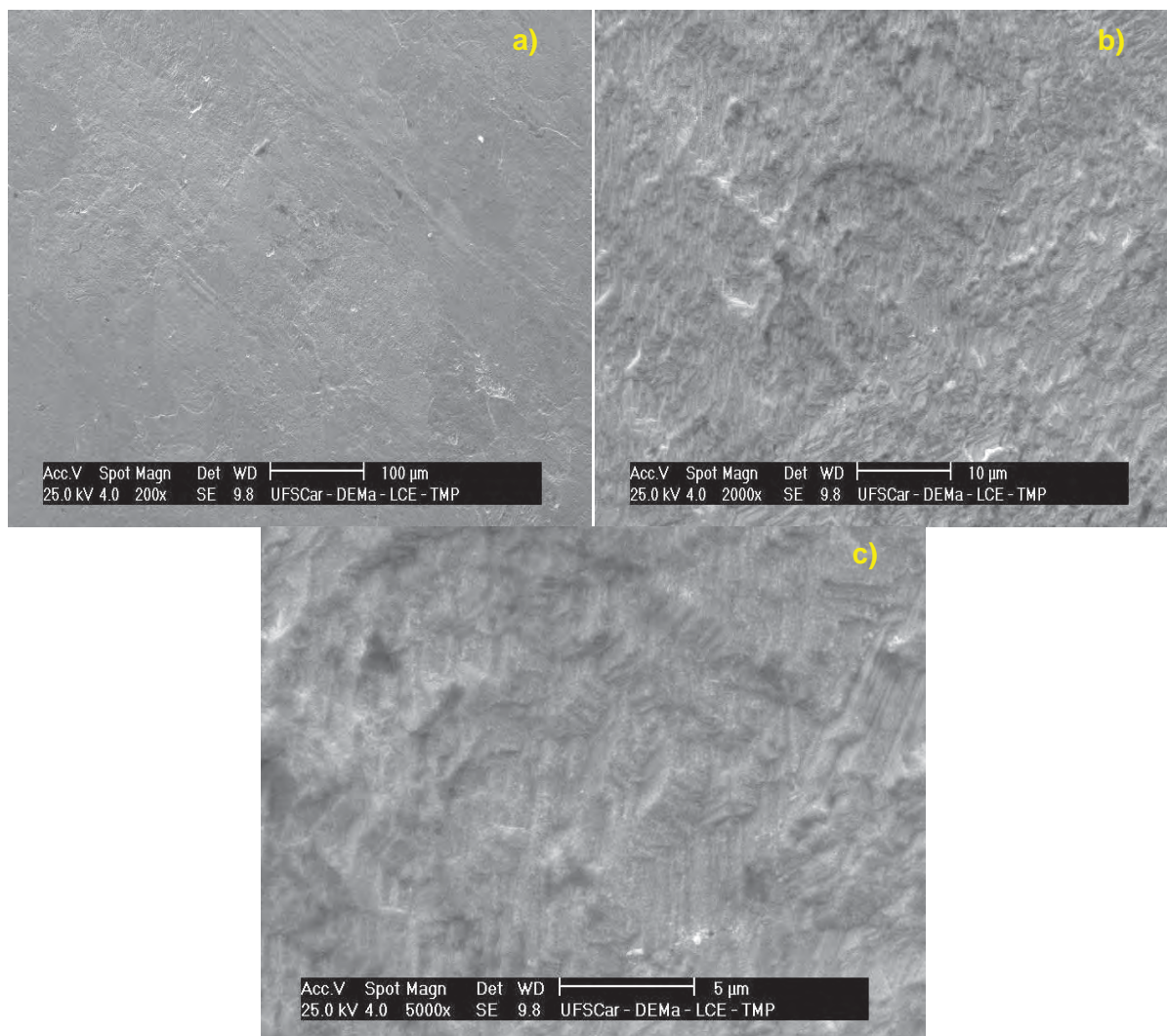


Figura 92 - MEV do sistema Pt-10% Ir-Hg obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

A **Figura 93** apresenta o mapeamento para Pt e Ir, pois para esta condição, não foi encontrado a presença de Hg sobre a superfície da lâmina. Tais resultados estão em concordância com os resultados da percentagem atômica, o que era de se esperar, considerando que com a voltametria cíclica no $E_{\lambda} = 1,30$ V deveria ocorrer a remoção total do Hg.

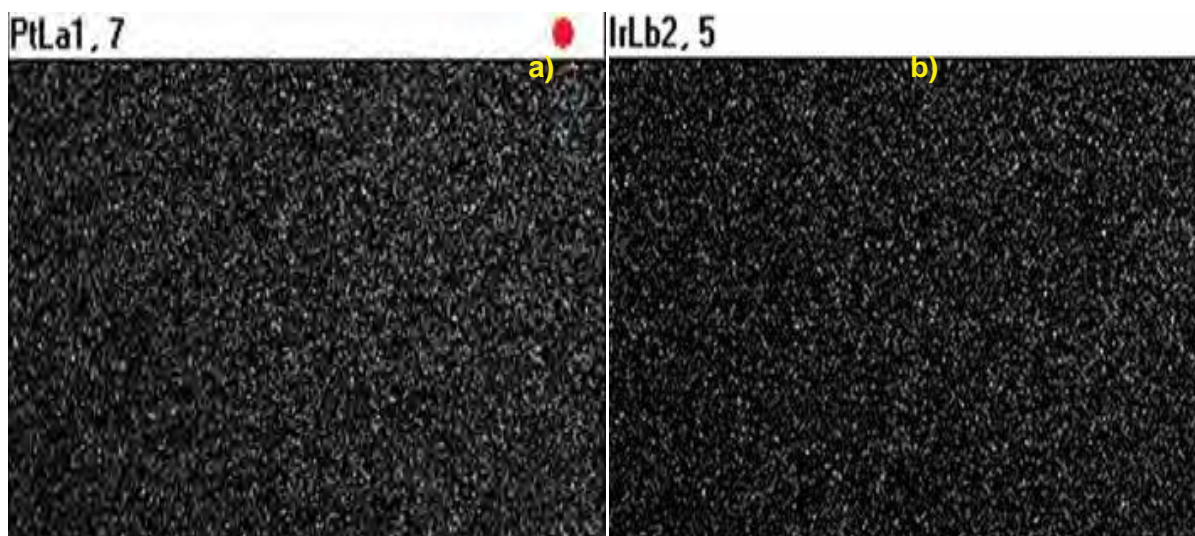


Figura 93 - Mapeamento dos elementos (ampliação de 200x) obtido após a remoção eletroquímica do Hg(0) $E_{\lambda} = 1,30$ V, para $I = 0$ A, para o sistema Pt-10% Ir-Hg: **a)** Pt; **b)** Ir.

A ausência de Hg para a condição acima é sugerida pelo fato do Ir conferir a superfície uma menor reatividade e, esta se deve a formação da barreira mecânica de difusão ao Hg, impedindo que este metal difunda e seja removido das subcamadas do substrato para a superfície. Sendo assim, não enriquece a superfície em Pt, minimizando a ação do Hg. Este mesmo processo não ocorre para a lâmina de Pt -6% Rh.

5.11.6 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos para a lâmina de Rh-10% Ir na presença de Hg preparadas por tratamento térmico

A **Figura 94** apresenta as microscopias obtidas para a lâmina de Pt-10% Ir-Hg aquecida até o final da primeira etapa da curva TG (185 °C). As ampliações (**a**-200x, **b**-2000x e **c**-5000x) permitiram sugerir a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície. O filme não apresenta uniformidade sobre a superfície do substrato, expondo regiões do substrato, aparentemente a uma ação menos agressiva. Em comparação com a superfície do branco (**Figura 86**) a presença de intermetálicos aumenta a rugosidade do sistema, que quanto maior a ampliação, mais fácil a visualização.

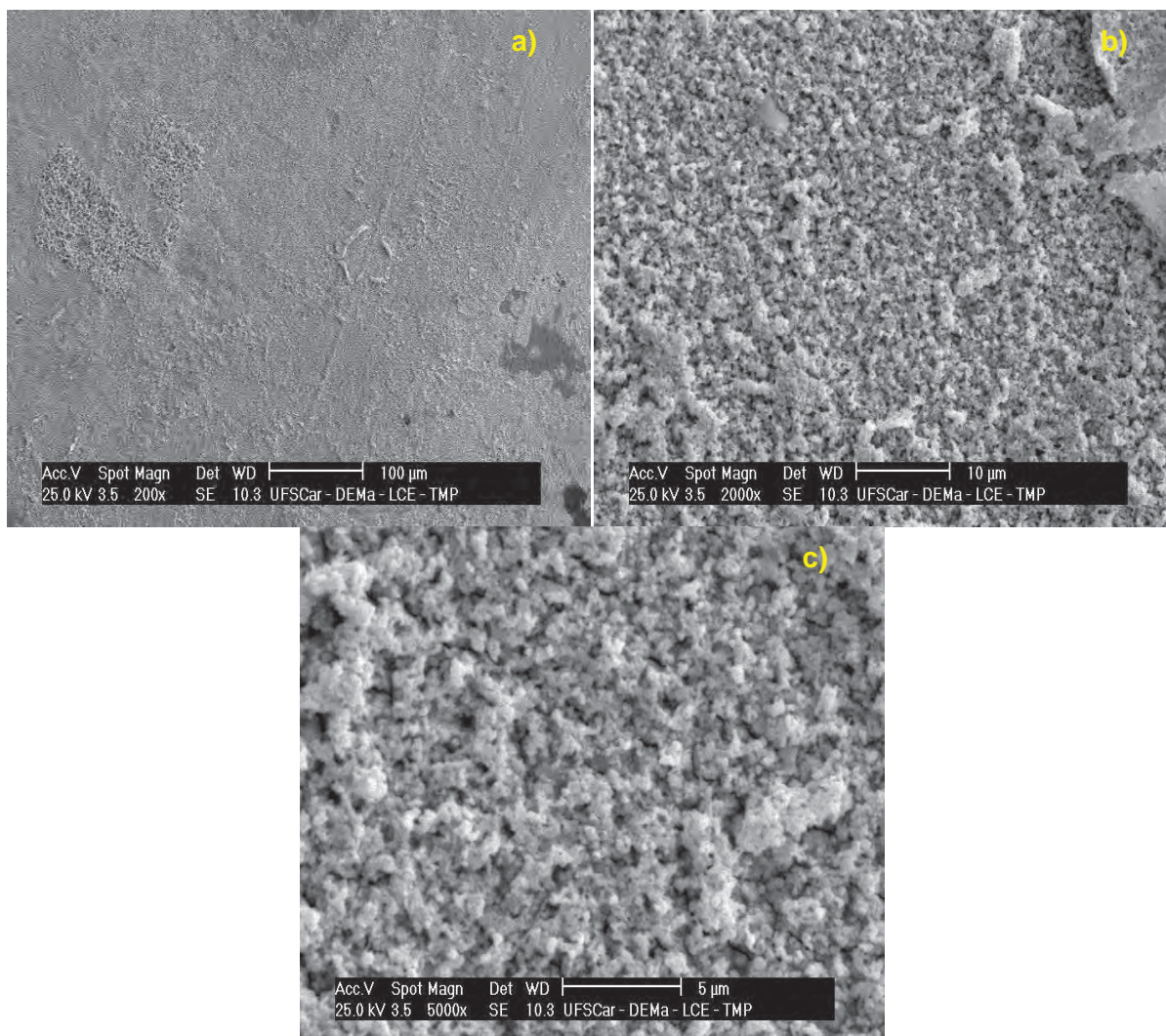


Figura 94 - MEV do sistema Pt-10% Ir obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 185$ °C, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

A **Figura 95** apresenta, os resultados do mapeamento dos elementos para Pt, Ir e Hg e revelam uma grande quantidade de Hg presente sobre o substrato, cobrindo os grãos e a região de contorno de grãos.

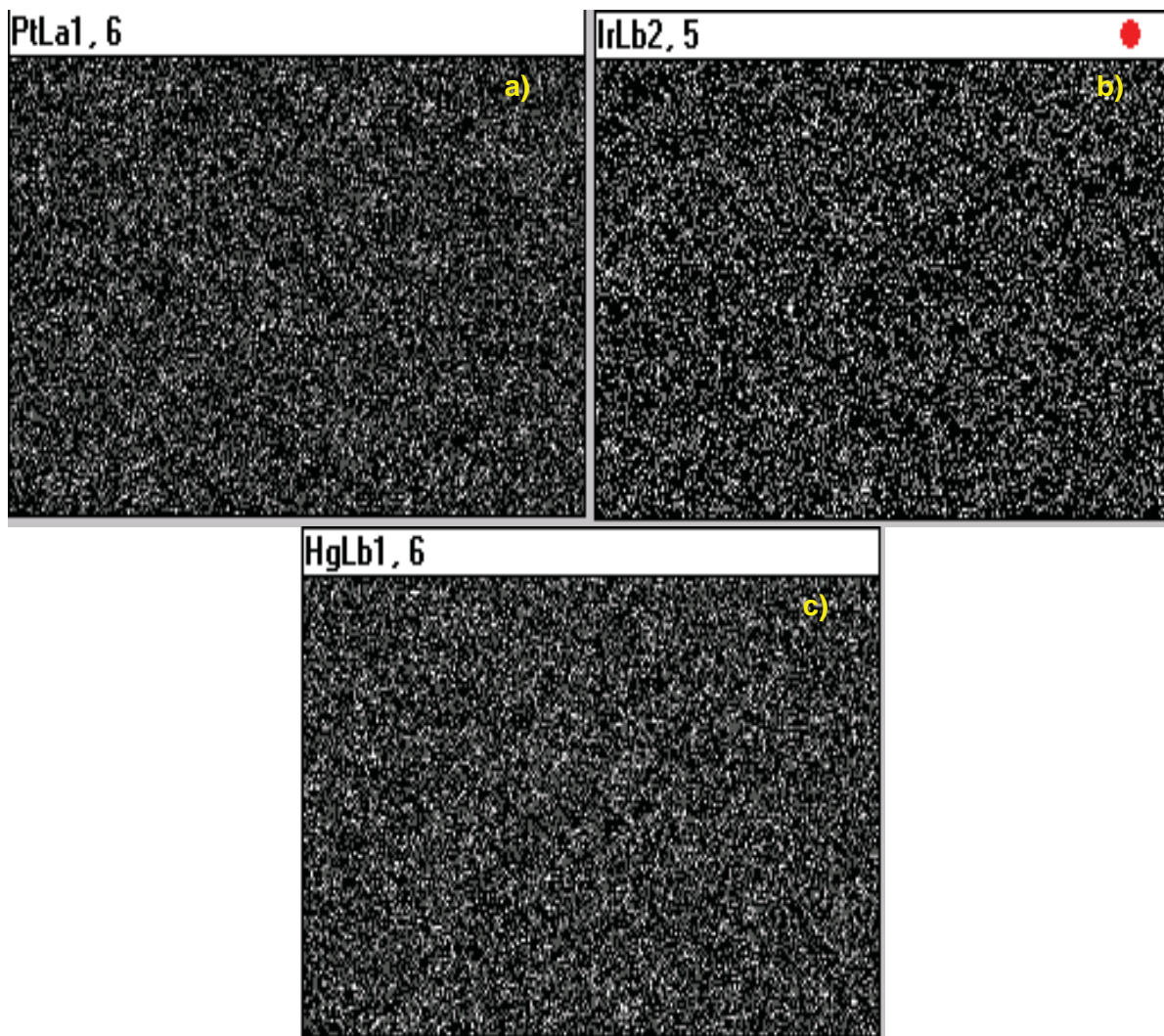


Figura 95 - Mapeamento dos elementos: **a)** Pt, **b)** Ir e **c)** Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 185\text{ °C}$, para o sistema Pt-10% Ir-Hg.

A **Figura 96** apresenta as microscopias para a amostra aquecida a 280 °C , permitindo sugerir a presença de um filme de intermetálicos sobre o substrato E evidenciando o aumento da rugosidade da superfície.

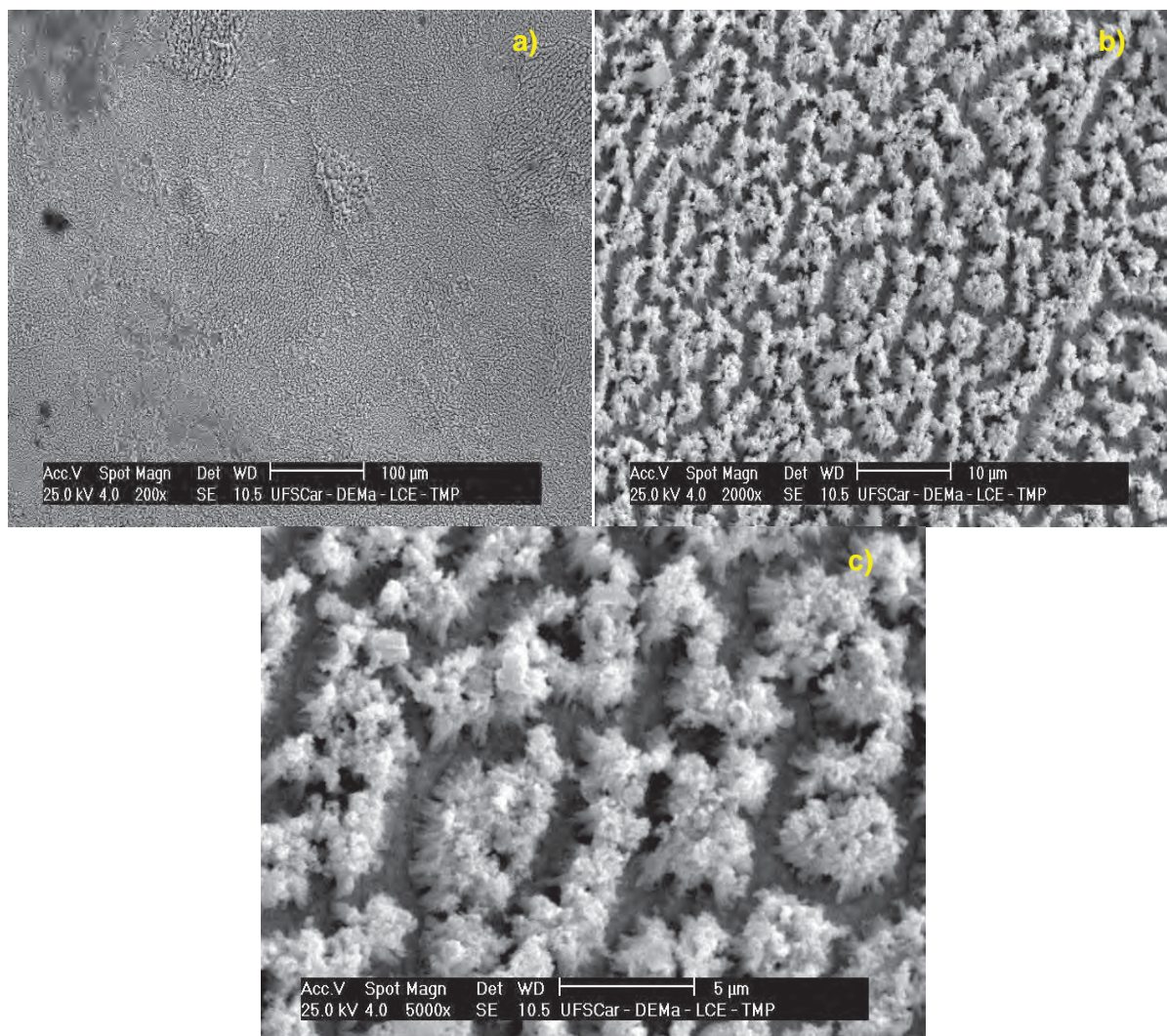


Figura 96 - MEV do sistema Pt-10% Ir obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 280$ °C, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

Os resultados da microanálise quantitativa (**Tabela 12**) juntamente com o mapeamento dos elementos apresentados pela **Figura 95** permitem sugerir um decréscimo significativo na quantidade de Hg devido à decomposição térmica das espécies intermetálicas presentes. A decomposição do PtHg_4 em $\text{Pt} + \text{Hg}$ e a geração de PtHg_2 a partir do euteticóide: PtHg decompondo-se em $\text{PtHg}_2 + \text{Pt}(\text{Hg})$, onde o PtHg representa o aumento da solubilidade do Hg no substrato. Assim as temperaturas superiores a 280 °C, referem-se à decomposição do PtHg_2 e da remoção do Hg das subcamadas, o que estoura a superfície e a torna muito reativa, pois com o aumento da superfície específica, qualquer traço de oxigênio favorece a reação e formação de óxidos.

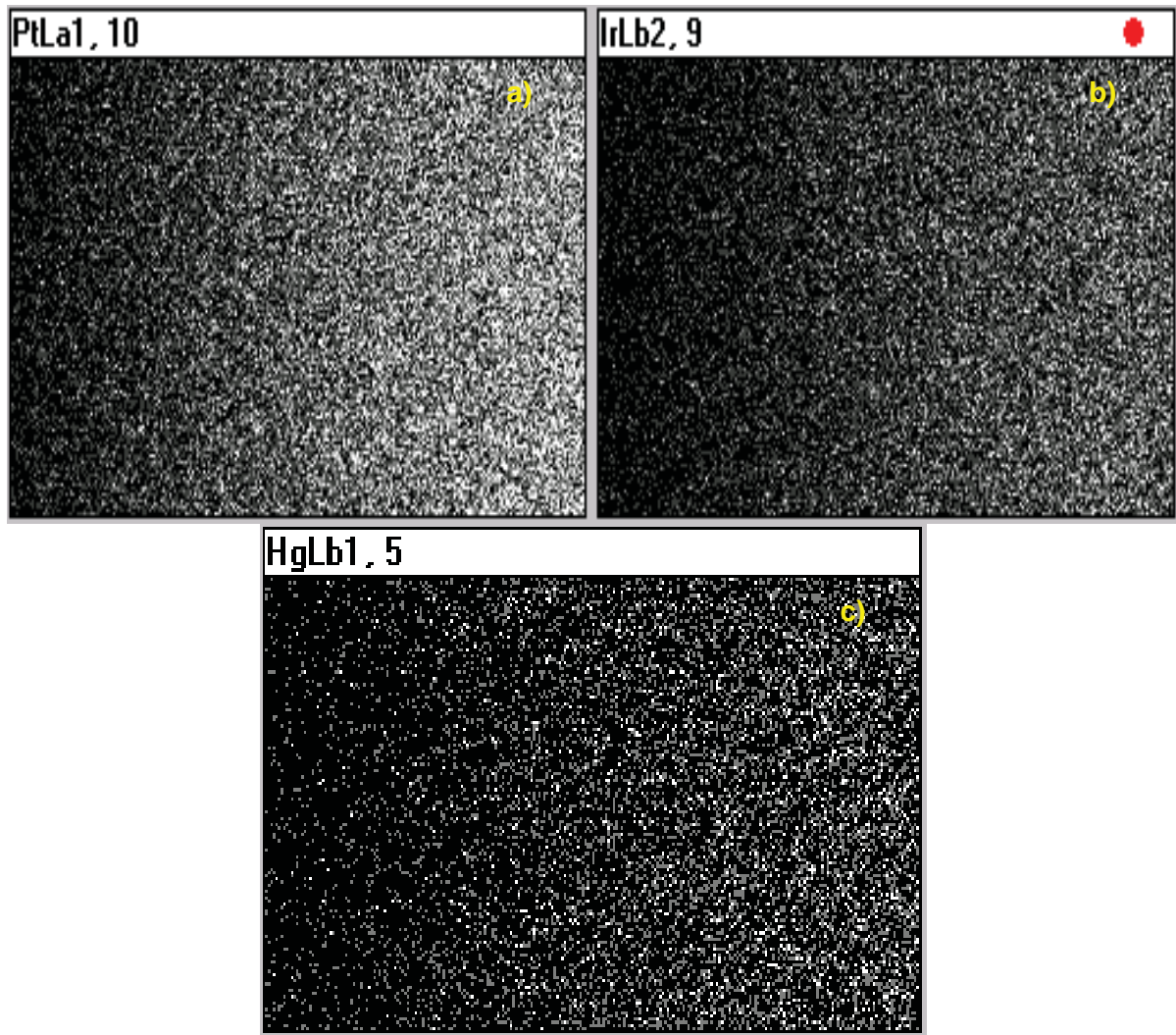


Figura 97 - Mapeamento dos elementos: **a)** Pt, **b)** Ir e **c)** Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 280\text{ °C}$, para o sistema Pt-10% Ir-Hg.

A **Figura 98** apresenta as microscopias para as amostras aquecidas a 600 °C , a figura revela uma superfície ainda rugosa, não permitindo a observação do contorno de grão. Esta rugosidade possivelmente ocorre devido à remoção do Hg do substrato estourando sobre a superfície.

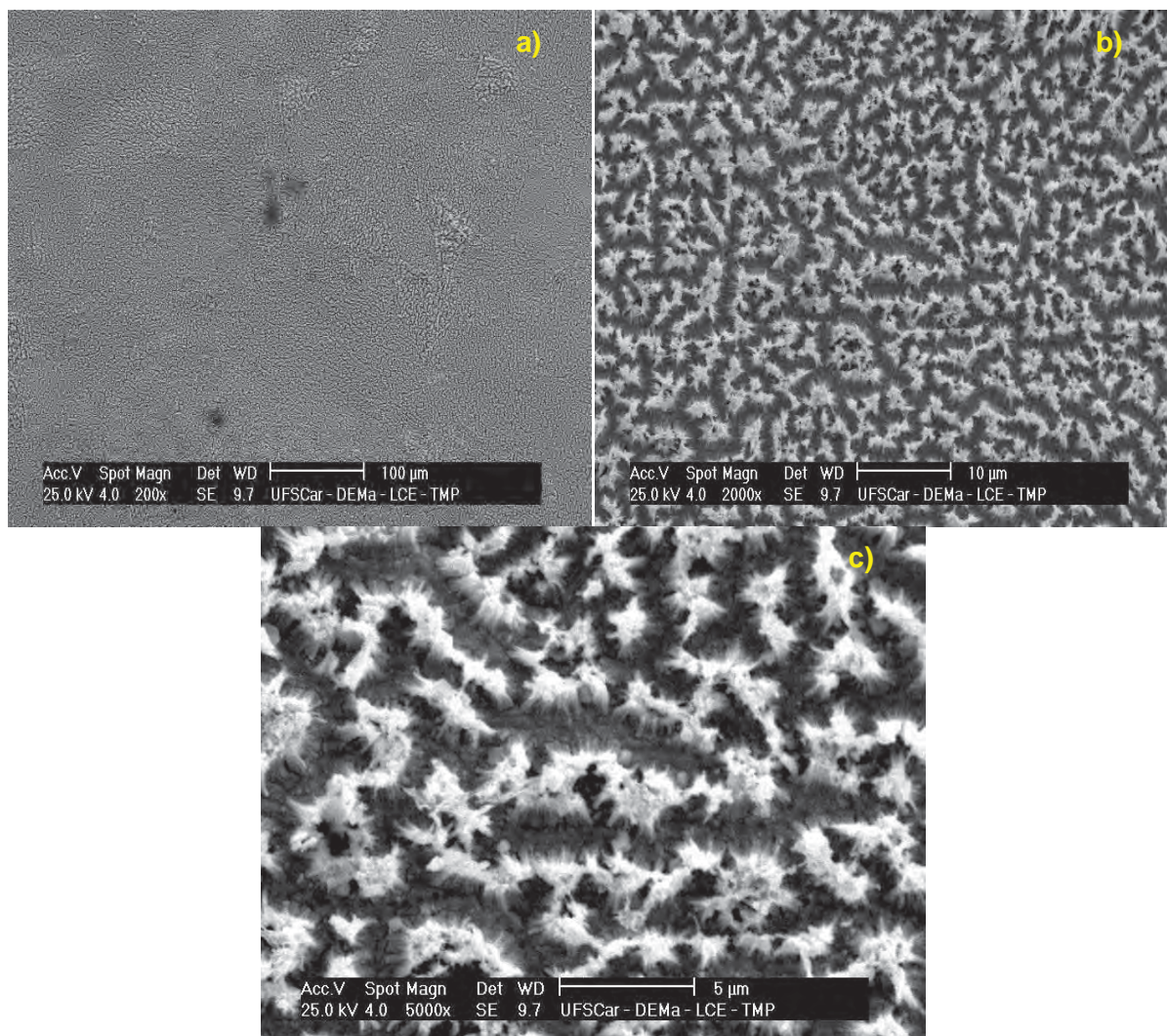


Figura 98 - MEV do sistema Pt-10% Ir obtidas para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600$ °C, ampliações: **a)** 200x; **b)** 2000x; **c)** 5000x.

O mapeamento dos elementos Pt, Ir e Hg é apresentado pela **Figura 99**, que revelou a presença de mercúrio no substrato, em concordância com os espectros de EDX, sugerindo que o mercúrio é difundido para as camadas como relatado anteriormente. A rugosidade deste substrato pode estar associada à formação de óxidos sobre a superfície. Para a remoção “total” do Hg através da voltametria cíclica pode-se verificar a ausência de Hg, para esta condição, possivelmente estando associado a agrecividade da técnica de análise térmica que força, com o aumento da temperatura, no início da curva TG, o aumento da solubilidade da Pt no Hg [42].

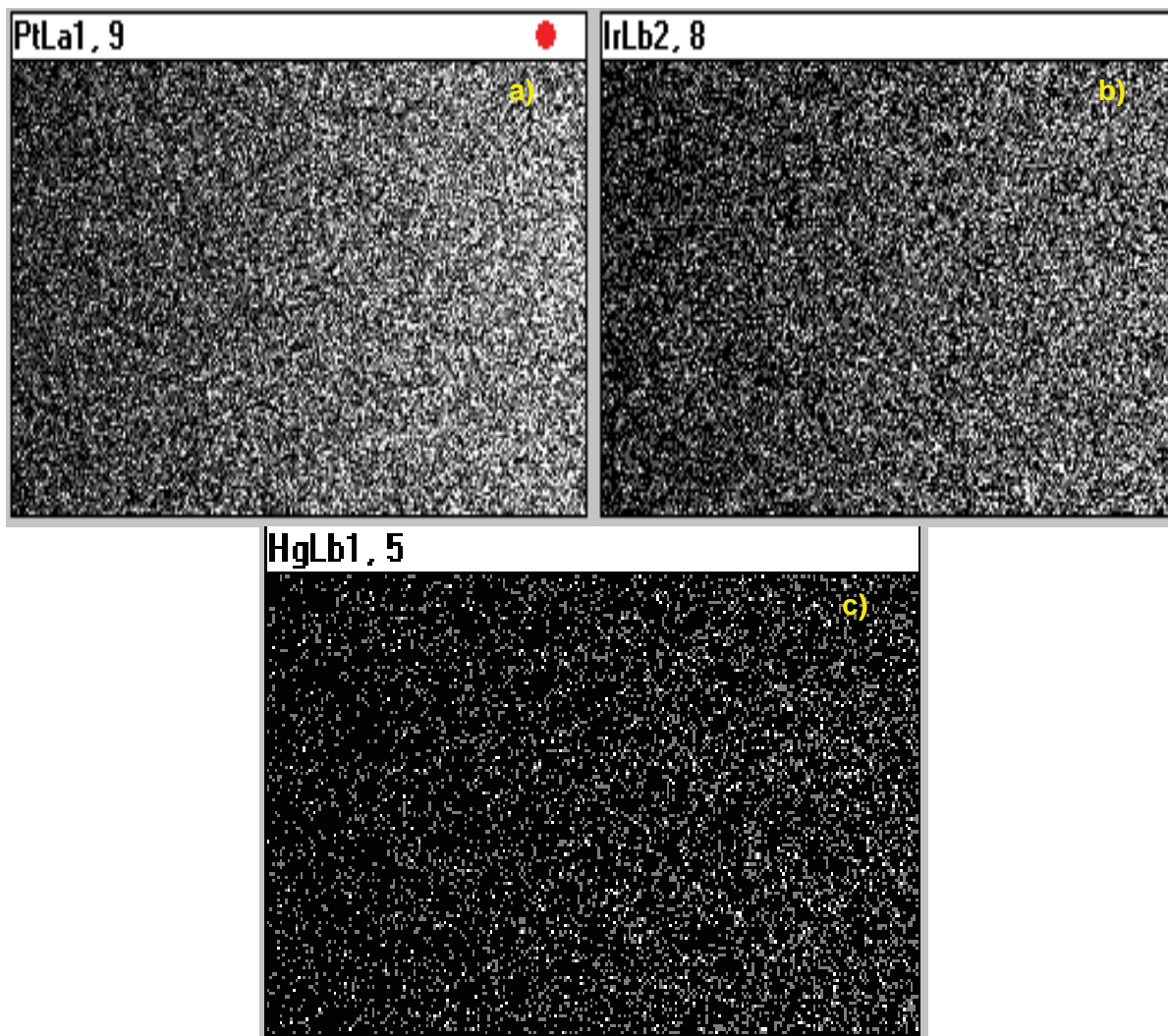


Figura 99 - Mapeamento dos elementos: **a)** Pt, **b)** Ir e **c)** Hg; para a amostra submetida à remoção térmica do Hg(0) com aquecimento à $T_f = 600\text{ °C}$, para o sistema Pt-10% Ir-Hg.

5.11.7 Difractometria de Raios X para amostra de Pt-10% Ir na ausência de Hg

Foram obtidos difratogramas de raios X para as amostras não submetidas ao ataque por Hg (branco), a **Figura 100** revela um conjunto de picos que são atribuídos à solução sólida formada entre Pt e Ir (Pt-Ir), e aos metais Pt e Ir, presentes no substrato.

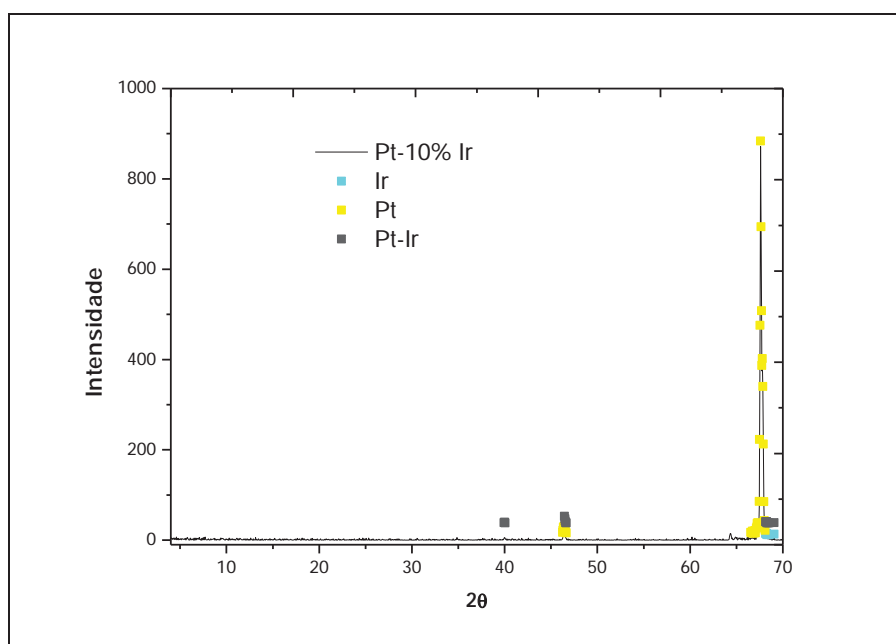


Figura 100 - Difratoograma de Raio X da amostra de Pt-10% Ir (branco). Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = $0,05^\circ$; Step Time = 1.0 s.

5.11.8 Difratomia de Raios X para a amostra de Pt-10% Ir na presença de Hg submetidas à remoção eletroquímica

A **Tabela 13** apresenta os picos observados nos difratogramas de raios X obtidos para as amostras submetidas à remoção cíclica com $E_\lambda = 0,40$ V para a condição de $I = 0$ A (remoção do mercúrio volumétrico).

Tabela 13 - Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 0,40$ V; $I = 0$ A. Radiação: $CuK\alpha = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
21,3626	4,1560	PtIr
26,9247	3,3088	HgO ₂
39,9950	2,2525	IrO ₂
40,1468	2,2443	PtO ₂
41,4304	2,1777	PtHg ₂ / PtHg ₄
46,3576	1,9571	Pt
59,8971	1,5430	PtHg ₄
67,8469	1,3803	Pt
68,3438	1,3714	Ir
69,4617	1,3521	HgO ₂ / PtHg ₂ / PtIr

Os difratogramas de raios X, **Figura 101** revelam um conjunto de picos que puderam ser atribuídos aos intermetálicos formados: PtHg₂ e PtHg₄, além de dhkl características dos óxidos de platina, irídio e mercúrio. Estes resultados estão em concordância com as técnicas de análise de superfície citadas anteriormente para este substrato.

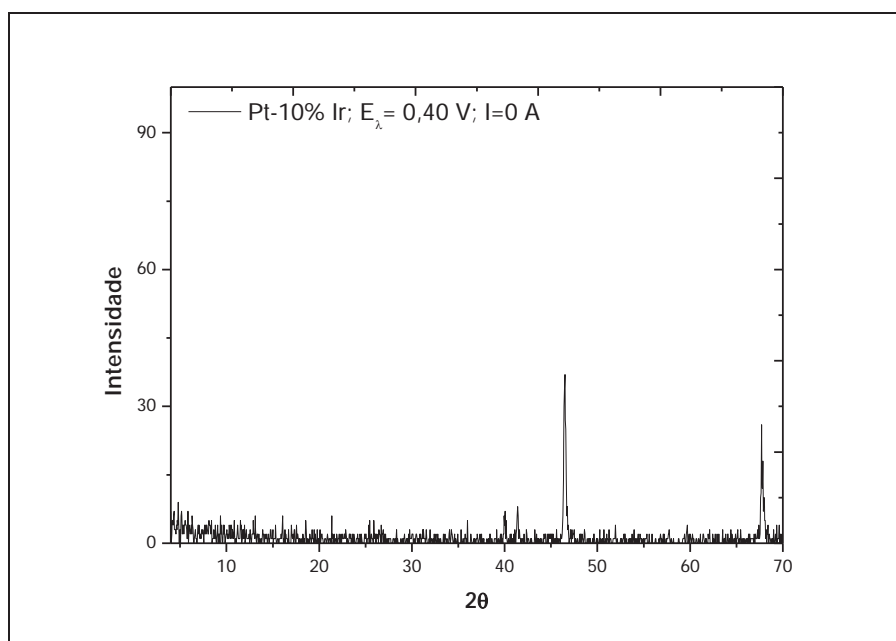


Figura 101 - Difratograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $E_{\lambda}=0,40$ V. Radiação: $CuK\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s.

A **Tabela 14** apresenta os picos observados nos difratogramas de raios X obtido para as amostras submetidas à remoção cíclica com $E_{\lambda} = 1,00 \text{ V}$ para a condição de $I = 0$.

Tabela 14 - Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_{\lambda} = 1,00 \text{ V}$; $I = 0 \text{ A}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
40,3124	2,2355	IrO_2
42,2058	2,1395	PtHg_4
46,675	1,9445	PtIr
50,9812	1,7899	PtHg_4
65,3350	1,4271	PtIr
65,6386	1,4212	PtHg_2
65,7904	1,4183	PtO_2
67,7089	1,3827	Pt / PtHg_2

Analisando a **Tabela 14** e a **Figura 102** podem-se verificar os picos referentes aos intermetálicos que ainda estão sobre a superfície da amostra (PtHg_2 e PtHg_4); além dos óxidos de platina e irídio e dhkl características dos metais.

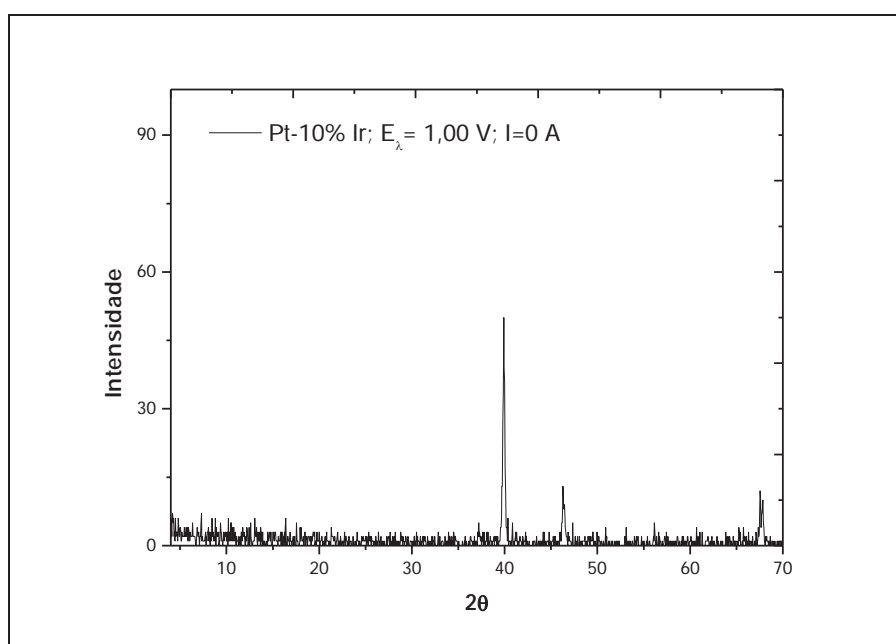


Figura 102 - Difratograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $E_{\lambda}=1,00 \text{ V}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$; Passo = $0,05^{\circ}$; Step Time = $1,0 \text{ s}$.

As dhkl dos difratogramas de raios X para as amostras submetidas à voltametria cíclica com $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$ para a condição de $I = 0 \text{ A}$ (remoção “total” do Hg), estão apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15 - Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico para $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$; $I = 0 \text{ A}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4$ a 70°

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
38,5596	2,3330	PtHg ₂
39,9950	2,2525	IrO ₂
46,2058	1,9631	PtHg ₄
46,8407	1,9380	PtHg ₄
67,5433	1,3857	PtHg ₂ / PtHg ₄
69,4617	1,3521	PtHg ₂ / IrO ₂

Os difratogramas **Figura 103**, revelam um conjunto de picos que puderam ser conferidos aos intermetálicos PtHg₄ e PtHg₂ além do óxido de irídio.

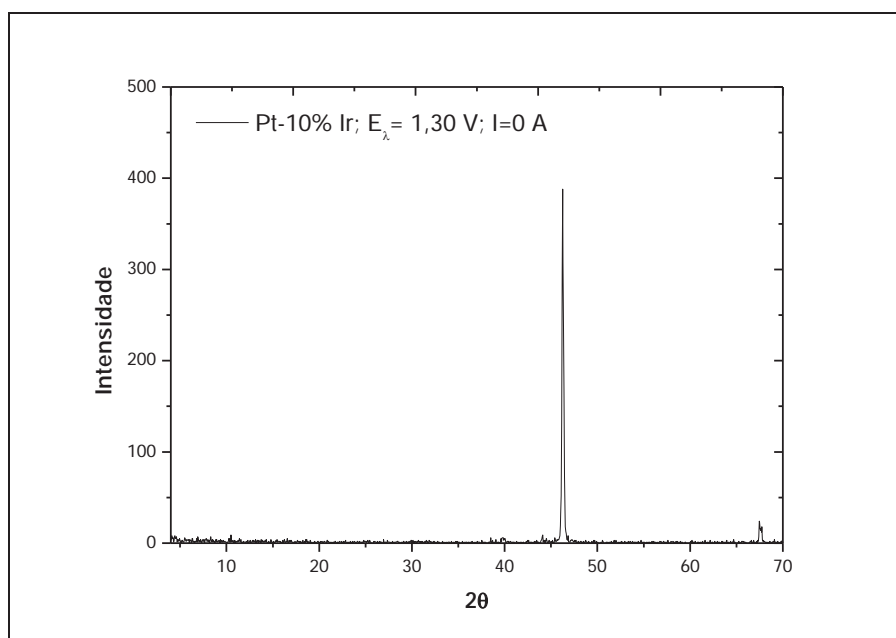


Figura 103 - Difratograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $E_\lambda=1,30 \text{ V}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = $0,05^\circ$; Step Time = $1,0 \text{ s}$.

Comparando-se os resultados entre as diferentes condições experimentais apresentadas nas **Tabelas 13 a 15**, pode-se verificar que a amostra referente à remoção eletroquímica do pico de Hg volumétrico, para $E_{\lambda} = 0,40 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ foi a que apresentou maiores quantidades de picos.

5.11.9 Difratomia de Raios X para a amostra de Pt-10% Ir na presença de Hg submetidas à remoção térmica do Hg(0)

A **Tabela 16** apresenta os resultados de difratometria de raios X para as amostras submetidas à tratamento térmico, nas seguintes temperaturas:

- 185 °C: final da primeira etapa da curva TG, onde ocorre à remoção de mercúrio líquido, presente na superfície do substrato, difratograma apresentado na **Figura 104**;
- 280 °C: final da segunda etapa de perda de massa, onde ocorre a decomposição de PtHg_4 , difratograma apresentado na **Figura 105**;
- 600 °C: final da última etapa de perda de massa, onde ocorrem formação e remoção de óxidos, junto à remoção do Hg das subcamadas do substrato, difratograma apresentado na **Figura 106**.

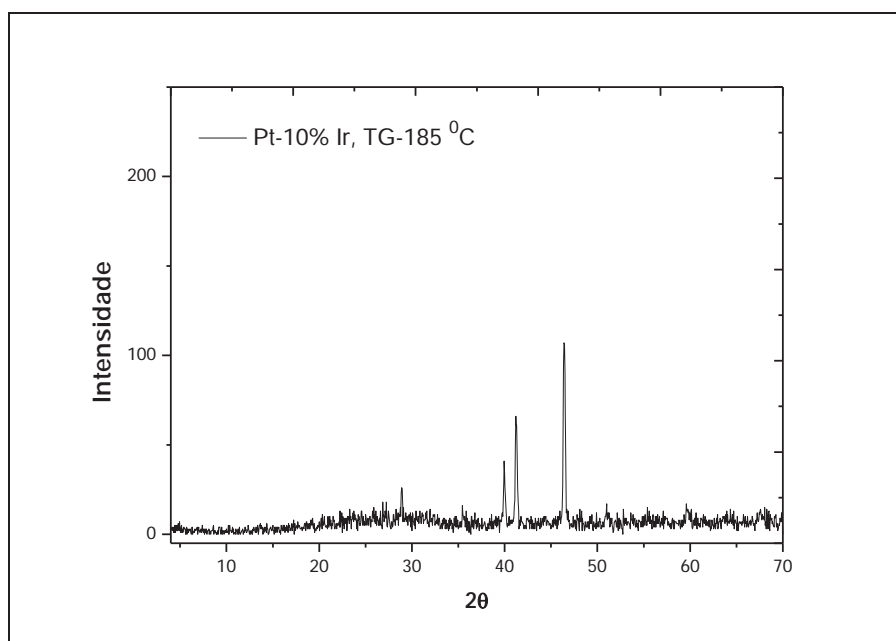


Figura 104 - Difrátograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, $T = 185 \text{ °C}$. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05° ; Step Time = 1.0 s .

Tabela 16 - 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: 185, 280, 600 °C; $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 ; vazão = 100 mL min^{-1} . Radiação: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5406$; intervalo $2\theta = 4 \text{ a } 70^\circ$

Temperatura	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
185 °C	19,1267	4,6365	PtHg ₂
	20,3965	4,3506	PtHg ₄
	27,0903	3,2889	PtHg ₂
	28,3601	3,1445	IrO ₂
	29,0088	3,0756	PtHg ₄
	41,2647	2,1861	PtHg ₂ / PtHg ₄
	46,2058	1,9631	Pt
	47,4755	1,9135	Ir
	48,7453	1,8666	PtHg
	57,9925	1,5891	IrO ₂
	62,4504	1,4859	PtHg
280 °C	18,9749	4,6733	PtHg ₂
	20,3965	4,3506	PtHg ₄
	26,4554	3,3664	HgO ₂
	27,0903	3,2889	PtHg ₂
	28,0427	3,1793	IrO ₂
	29,0088	3,0756	PtHg ₄
	30,1129	2,9653	HgO
	32,8181	2,7268	HgO ₂
	34,8883	2,5696	IrO ₂
	35,8545	2,5025	PtHg ₄
	38,5596	2,3330	PtHg / PtHg ₂
	39,995	2,2525	Pt
	40,3124	2,2355	PtIr
	46,3576	1,9571	Pt
	47,6411	1,9073	Ir
	48,9109	1,8607	PtHg
52,2509	1,7493	HgO	
68,6612	1,3659	PtIr	
600 °C	19,1267	4,6365	PtHg ₂
	34,8883	2,5696	IrO ₂
	40,7819	2,2108	Ir
	45,2535	2,0022	IrO ₂
	46,2058	1,9631	Pt
	62,133	1,4927	PtHg ₂

Os resultados permitem identificar as espécies intermetálicas presentes no substrato para as diferentes etapas de perda de massa. A 280 °C verifica-se o aumento de dhkl, quando comparado a temperatura anterior, devido à presença de

diferentes espécies de óxidos (HgO_2 , HgO , IrO_2) e de compostos intermetálicos (PtHg e PtHg_2). É possível que a partir dessa temperatura ocorra a decomposição do PtHg_4 em $\text{Pt} + \text{Hg}$ e a geração de PtHg_2 a partir do euteticóide: PtHg decompondo-se em $\text{PtHg}_2 + \text{Pt}(\text{Hg})$, indicado pela presença de dhkl de PtHg_2 .

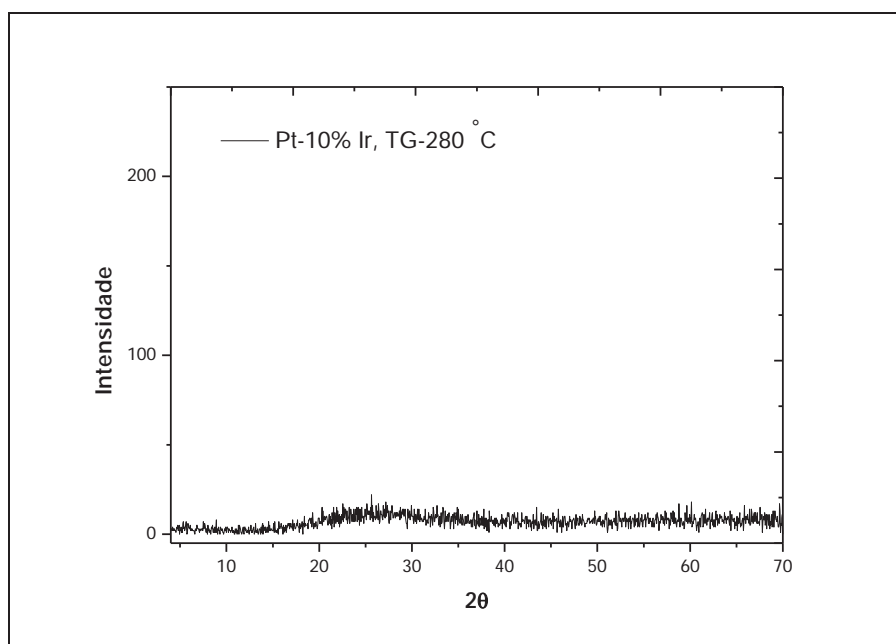


Figura 105 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, T = 280 °C. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05 °; Step Time = 1.0 s.

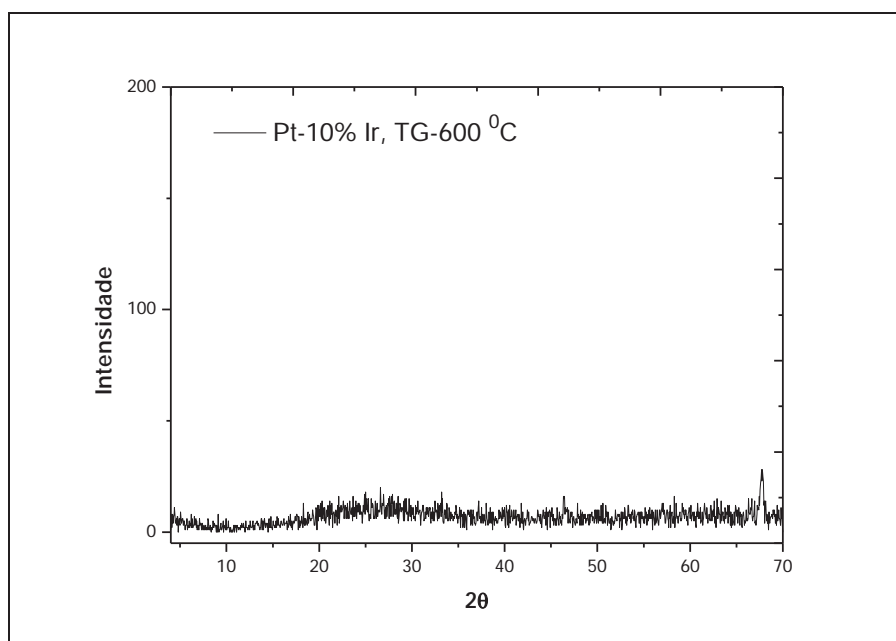


Figura 106 - Difratoograma de raio X da amostra de Pt-10% Ir, T = 600 °C. Radiação: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5406$; $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Passo = 0.05 °; Step Time = 1.0 s.

Para a temperatura de 600 °C, observa-se a presença de dhkl de óxidos, do substrato e resquício do intermetálicos PtHg₂.

5.11.10 Ataque ácido das superfícies das lâminas de Pt-10% Ir para Análise Química do Hg, Pt e Ir

A análise química dos metais Pt, Ir e Hg foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado ICP-AES, utilizando-se soluções padrão para curva de calibração.

A **Tabela 17** mostra os resultados da análise química para as mostras preparadas por análise térmica do Hg eletrodepositado nas temperaturas do final de cada etapa de perda de massa das curvas TG.

Analisando os dados das **Tabela 17** foi possível verificar que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição do mercúrio presente na superfície da lâmina. Na temperatura de 600 °C, a lâmina de Pt-10% Ir apresenta mercúrio sobre a superfície da lâmina, diferente do resultado da lâmina de Pt-6% Rh, que não apresentou Hg para estas condições. Sugerindo este comportamento de ausência de Hg, devido a este ter difundido para as subcamadas da lâmina, fato esse não verificado para o substrato pt-10% Ir.

Tabela 17 - Dados de emissão atômica para Hg, Pt e Ir, após eliminação parcial ou total do mercúrio, por aquecimento do substrato de Pt-10 % Ir, até as temperaturas finais de cada etapa de perda de massa da curva termogravimétrica

	T / °C	m _i / mg	m _f / mg	m (Hg) / mg	m (Pt) / mg	m (Ir) / mg
Amostra	185	39,000	38,300	0,1430	0,09352	0,007243
Pt- Ir	280	23,000	22,700	0,02317	0,1462	0,006982
	600	30,200	29,800	0,004114	0,09968	0,002245

mi: massa inicial; mf: massa final

Uma comparação dos resultados apresentados nas **Tabelas 10 e 17**, para os substratos de Pt-Ir e Pt-Rh, permite verificar que o ataque do Hg ao substrato de Pt-

Rh é mais intenso que ao substrato de Pt-Ir. O comportamento para a liga de Pt-Ir considerando o fato do Ir não formar compostos com o Hg, é o de diminuir a solubilidade do substrato. Possivelmente a liga de Pt-Rh permite a difusão do Hg com maior facilidade para as subcamadas da matriz devido à reatividade do Rh com Hg e ao fato do Rh formar uma solução sólida não intersticial com a platina.

5.12 Estudo da variação da razão de aquecimento sobre os sistemas Pt-6% Rh-Hg, Pt-10% Ir-Hg e Ir_{puro}-Hg

A influência da razão de aquecimento (β) sobre os sistemas Pt-6% Rh-Hg, Pt-10% Ir-Hg e Ir_{puro} será apresentado nas **Figuras 107 a 109**. É um estudo preliminar, onde futuramente serão determinados os parâmetros cinéticos.

A **Figura 107** apresenta as três razões de aquecimento para o sistema Pt-6% Rh-Hg. Ao analisar essa figura é possível verificar a sobreposição das curvas com razões de aquecimento de 2,5 e 5,0 °C min⁻¹, a partir da temperatura de aproximadamente 300 °C, referente ao final da terceira etapa da curva TG. A primeira etapa apresenta mesmo mecanismo de decomposição. A partir da primeira decomposição por terem formados diferentes intermetálicos ou com composição diferentes (proporção) que terá mecanismo diferentes como verificado para as etapas posteriores.

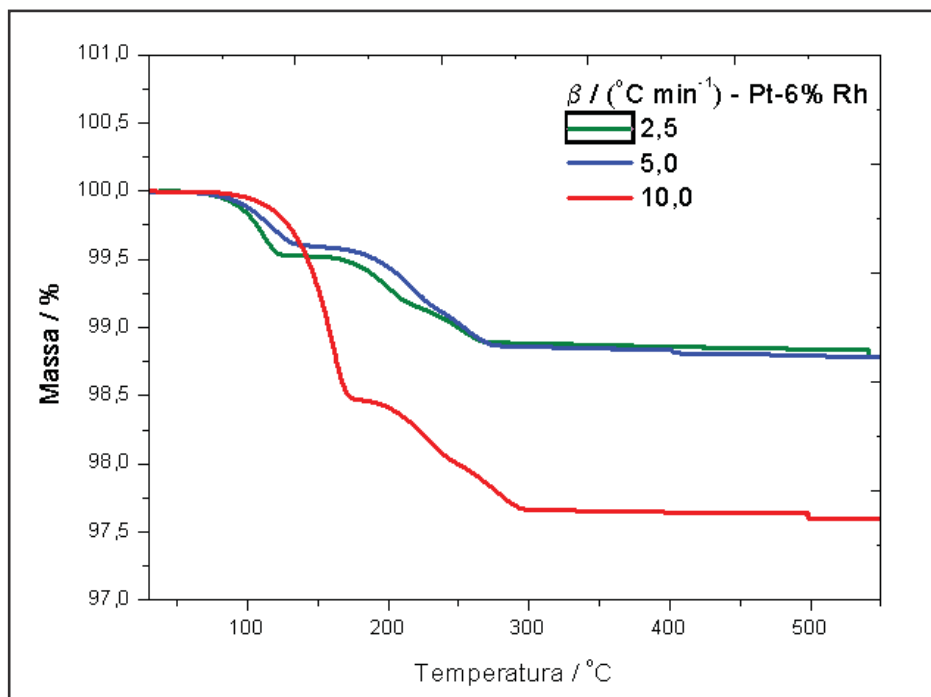


Figura 107 - Curvas TG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-6% Rh ($30 \leq T \leq 600$) °C, $\beta = 2,5; 5,0$ e $10,0$ °C min^{-1} , vazão de $\text{N}_2 = 100$ mL min^{-1} , cadinho de α -alumina.

A **Figura 108** apresenta as três razões de aquecimento para o sistema Pt-10% Ir-Hg. Onde é possível verificar o comportamento esperado para as três razões de aquecimento estudadas. É possível verificar o comportamento semelhante para as diferentes razões de aquecimento. Verifica-se que, tanto na primeira etapa como na segunda o mecanismo de decomposição é semelhante.

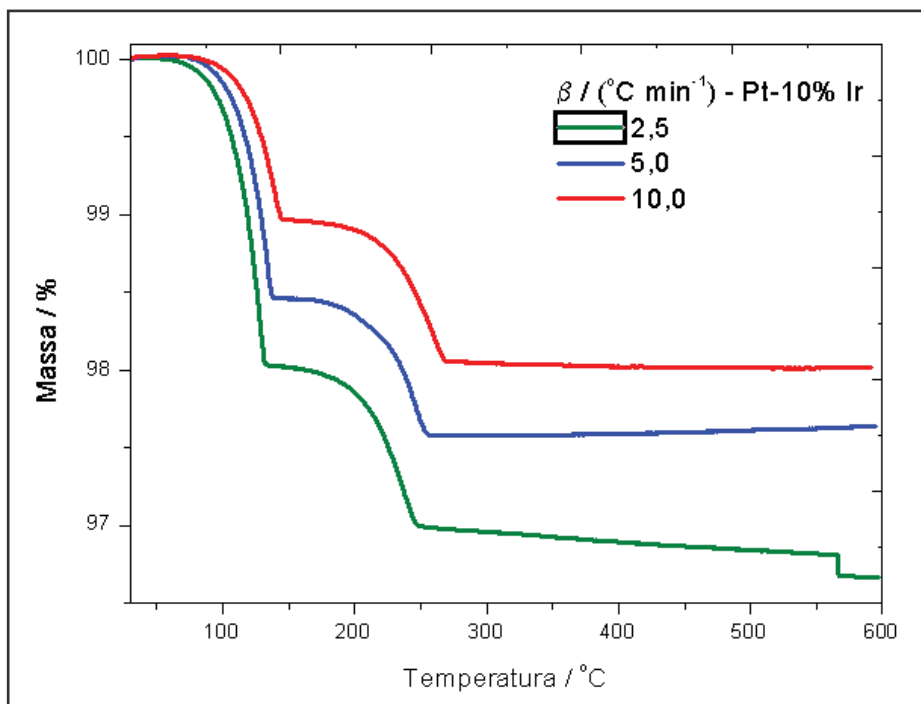


Figura 108 - Curvas TG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Pt-10% Ir ($30 \leq T \leq 600$) °C, $\beta = 2,5; 5,0$ e $10,0$ °C min^{-1} , vazão de $\text{N}_2 = 100$ mL min^{-1} , cadinho de α -alumina.

A **Figura 109** apresenta as três razões de aquecimento para o sistema Ir_{puro}-Hg.

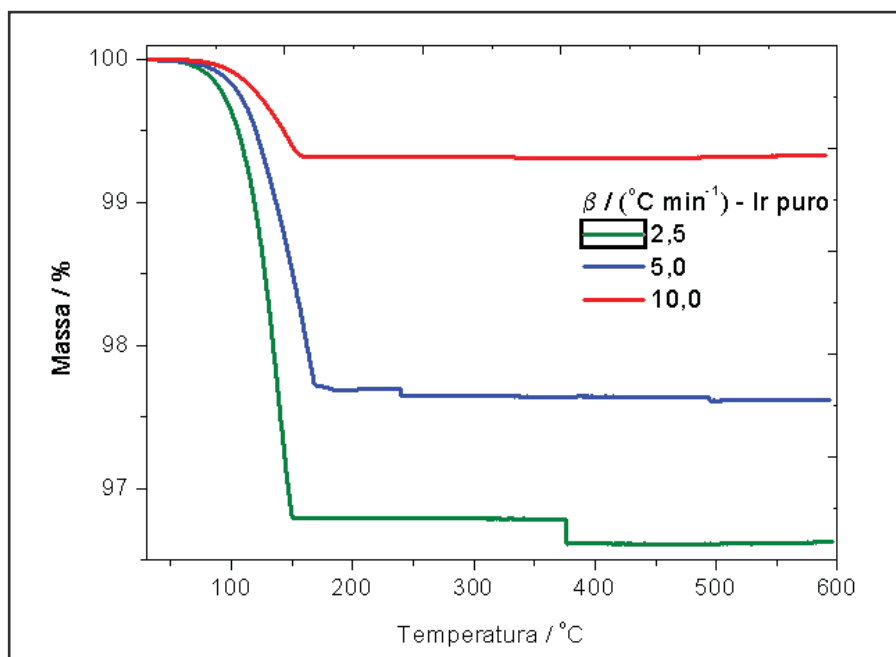


Figura 109 - Curvas TG obtidas para a remoção total do Hg eletrodepositado sobre o sistema Ir_{puro} ($30 \leq T \leq 600$) °C, $\beta = 2,5; 5,0$ e $10,0$ °C min^{-1} , vazão de $\text{N}_2 = 100$ mL min^{-1} , cadinho de α -alumina.

6 Conclusão

Os resultados dos voltamogramas obtidos empregando diferentes valores de concentração de Hg (I), para o sistema Pt-6% Rh-Hg, mostram:

1 - que o aumento da velocidade de varredura implica num tempo de deposição cada vez menor, ocasionando uma menor quantidade de Hg depositada sobre a superfície;

2 - a variação da velocidade de varredura, para baixas concentrações de Hg(I), verificou-se que a corrente de pico (I_p) anódica varia linearmente com v , para o pico **H**, que é característico de um processo controlado por adsorção;

3 - para os experimentos realizados empregando diferentes valores de velocidades, foi possível observar o efeito da escala de tempo na formação e na intensificação dos picos presentes na região anódica de potenciais.

Os resultados do estudo do comportamento eletroquímico para o sistema Pt-10% Ir, em solução de Hg(I) em função da velocidade de varredura, indicam que a medida que se aumente a velocidade de varredura, o sinal da varredura catódica desloca-se para potenciais mais positivos. Para baixas concentrações a corrente de pico anódica varia linearmente, caracterizando um processo controlado por adsorção.

Sobre os sistemas Pt-6% Rh-Hg e Pt-10% Ir-Hg, pode-se concluir:

- O deslocamento dos potenciais de desprendimento de H e O na presença de Hg;
- A formação de intermetálicos é dependente da quantidade de $Hg_{dep.}$;
- Os picos formados na região anódica são atribuídos à oxidação de compostos intermetálicos (PtHg, RhHg₂, PtHg₂ e PtHg₄), ao Hg depositado sobre o novo substrato e ao Hg(I) adsorvido.
- Fragilização do substrato e aumento da rugosidade com a remoção do Hg das subcamadas com o aumento da temperatura (via TG);
- A reatividade da liga diminui com o aumento do teor de Ir e Rh.
- A comparação entre os sistemas Pt-10% Ir-Hg e Pt-6% Rh-Hg sugere uma menor reatividade do substrato de Ir quando são empregadas as mesmas condições experimentais.

Referências

- 1 VINES, R. F. **The platinum metals and their alloys**. New York: The International Nickel, 1941. p. 15-33.
- 2 CLERC, J. C. Catalytic diesel exhaust after treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 10, n. 1, p. 99-115, 1996.
- 3 HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for low temperature fuel cells. **Platinum Metals Reviews**, v. 46, p. 146-164, 2002.
- 4 JOYNER, R. W.; SHPIRO, E. S. Alloying in platinum-based catalyst for gasoline. **Catalysis Letter**, v. 9, n. 3-4, p. 239-244, 1991.
- 5 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**, v. 1, n. 3, p. 149-168, 1992.
- 6 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.
- 7 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**, v. 97, n. 22, p. 5965- 5972, 1993.
- 8 WRBANEK, J. D.; LASTER, K. L. H. Preparation and analysis of platinum thin films for high temperature sensor applications. **NASA Technical Memorandum**, n. 2005-213433, p. 1-19, 2005.
- 9 GRANGER, P.; LECOMTE, J. J.; DATHY, C.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Kinetics of the CO+NO reaction over rhodium an platinum-rhodium on alumina – II. Effect of Rh incorporation to Pt. **Journal of Catalysis**, v. 175 p. 194-203, 1998.
- 10 THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and practice of heterogeneous catalysis**. Weinheim: VCH, 1997.
- 11 BOND, G. C. **Heterogeneous catalysis: principles and applications**. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1987.

12 ARBIB, M.; ZHANG, B.; LAZAROV, V.; STOYCHEV, D.; MILCHEV, A.; BUSSHERMAN, C. Electrochemical nucleation and growth of rhodium on gold substrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 510, p. 67-77, 2001.

13 CHISHOLM, M. H.; HOFFMAN, D. M.; HUFFMAN, J. C. A new structure type for a 6-electron triangulo tungsten cluster: $W_3(\mu_3\text{-CME})(\mu\text{-O-ISO-PR})_3(\text{O-ISO-PR})_6$. **Inorganic Chemistry**, v. 23, p. 3683-3684, 1984.

14 TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides**: Part A. Amsterdam: Elsevier, 1981. v. 11, p. 141.

15 VUKOVIC, M. Electrochemical investigation of an electrodeposited rhodium electrode in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 242, p. 97-105, 1988.

16 OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: a study using cyclic voltammetry and an electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 569, p. 233-240, 2004.

17 CHOI, J-H.; PARK, K-W.; PARK, I-S.; NAM, W-H.; SUNG, Y-E. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 787-790, 2004.

18 COLMATI, F.; GIZ, M. J.; GONZALEZ, E. R. Preparação e caracterização de catalisadores de Pt-Sn para células a combustível de etanol direto. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., 2005, Londrina. **Resumos...** Londrina: UEL, 2005. p. 103-106.

19 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.

20 GUPTA, S. S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior Pt and PtRh electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, p. 65-72, 2006.

21 PARK, K-W.; HAN, D-S.; SUNG, Y-E. PtRh alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction for use in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 82-86, 2006.

22 SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALES, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and Pt-Rh electrodes. A study using DEMS and in-Situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.

23 GAVRIL, D.; LOUKOPOULOS, V.; KARAIKAKIS, G. Study of CO dissociative adsorption over Pt and Rh catalysts by inverse gas chromatography. **Chromatographia**, v. 59, p. 721-728, 2004.

24 ÁVILA-GARCÍA, I.; PLATA-TORRES, M.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A.; RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, C.; ARCE-ESTRADA, E. M. Electrochemical study of Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Sn/C in acid media for hydrogen adsorption-desorption reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434, p. 764-767, 2007.

25 WANG, C-B.; YEH, C-T. Oxidation behavior of alumina-supported platinum metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, p. 1-9, 2001.

26 SCHMID, M.; ZIMMERMANN, S.; KRUG, H. F.; SURES, B. Influence of platinum, palladium and rhodium as compared with cadmium, nickel and chromium on cell viability and oxidative stress in human bronchial epithelial cells. **Environment International**, v. 33, p. 385-390, 2007.

27 RDZAWSKI, Z. M.; STOBRAWA, J. P. Microstructure and properties of the new Pt-Rh based alloys for high-temperature applications. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 153-154, p. 681-687, 2004.

28 HANNEVOLD, L.; NILSEN, O.; KJEKSHUS, A.; FJELLVAG, H. Effect of α -Fe₂O₃ surface coating on reconstruction of platinum-rhodium catalysts during oxidation of ammonia. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 177-184, 2005.

29 HANNEVOLD, L.; NILSEN, O.; KJEKSHUS, A.; FJELLVAG, H. Surface reconstruction on noble-metal catalysts during oxidation of ammonia. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 185-192, 2005.

30 HANNEVOLD, L.; NILSEN, O.; KJEKSHUS, A.; FJELLVAG, H. Reconstruction of platinum-rhodium catalysts during oxidation of ammonia. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 163-176, 2005.

31 MUSSELMAN, I. H.; PETERSON, P. A.; RUSSEL, P. E. Fabrication of tips with controlled geometry for scanning tunnelling microscopy. **Precision Engineering**, v. 12, p. 3-6, 1990.

32 CHEN, Z. F.; WANG, E. K. Fabrication and characterization of tips for electrochemical scanning tunneling microscopy. **Electroanalysis**, v. 6, p. 672-676, 1994.

33 COWANS, B. A.; JURMAN, K. A.; DELGASS, W. N.; LI, Y. Z.; REIFENBERGER, R.; KOC, T. A. Scanning tunneling microscopy of platinum-rhodium gauze HCN catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 125, p. 501-513, 1990.

34 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**, v. 152, n. 3, p. 651-661, 1998.

35 ZHANG, Z.; LIEBER, C. M. Nanotube structure and electronic properties probed by scanning tunneling microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 22, p. 2792-2794, 1993.

36 TA INSTRUMENTS. **Catalog**: Model SDT 2960. New Castle, 1997. p. 1-11.

37 AZO MATERIALS. **Thermocouples**: a quick guide. Disponível em: <[http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1208# Type B \(Platinum\)](http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1208# Type B (Platinum))>. Acesso em: 27 mar. 2010.

38 WRBANEK, J. D.; FRALICK, G. C.; MARTIN, L. C.; BLAHA, C. A. A thin film multifunction sensor for harsh environments. **NASA Technical Memorandum**, n. 2001-211075, p. 1-7, 2001.

39 REED, B. D.; BIAGLOW, J. A.; SCHNEIDER, S. J. Iridium-coated rhenium radiation-cooled rockets. **NASA Technical Memorandum**, n. 1997-107453, p. 1-13, 1997.

40 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**, v. 27, n. 3, p. 685-691, 1992.

41 MALLAT, T.; BODNAR, Z.; SZABO, S.; PETRO J. Bulk alloy formation during metal-ion poisoning of palladium. **Applied Catalysis**, v. 69, n.1, p. 85-95, 1991.

42 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.

43 MILARÉ, E. **Estudo eletroquímico e termoanalítico dos sistemas Ir/Hg e Pt-(30%) Ir/Hg**. 2004. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

44 IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reaction of mercury with platinum-rhodium alloy. **Thermochemica Acta**, v. 383, p.153-160, 2002.

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

46 FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V.; SERVAT, J.; PORTILLO, J.; SANS, F. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. **Thin Solid Films**, n. 349, p. 147-154, 1999.

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

48 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. **Resumos...** Recife: [s. n.], 1999. p. 419.

49 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**, v. 59, n. 3, p. 617- 624, 2000.

50 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. **Resumos...** Porto Alegre: [s. n.], 1999. p. 76.

51 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**, v. 67, p. 403-409, 2002.

52 MONTINI, P. Dragões, cadeiras e o protótipo internacional do quilograma. **Almanaque do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, v. 11, 2010. Disponível em: < <http://ipemsp.wordpress.com/2010/11>. Acesso em: 12 dez. 2010.

53 MARTINS, M. E.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. The electrodeposition of mercury from aqueous Hg_2^{2+} ion-containing acid solutions on smooth and columnar-structured platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 5-6, p. 549-561, 1998.

54 WU, H. L.; YAU, S.; ZEI, M. Crystalline alloys produced by mercury electrodeposition on Pt(111) electrode at room temperature. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 5961-5967, 2008.

55 NOLAN, M. A.; KOUNAVES, S. P. Effects of mercury electrodeposition on the surface degradation of microlithographically fabricated iridium ultramicroelectrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 453, p. 39-48, 1998.

56 OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.; MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Binary alloy phase diagrams**. Ohio: ASM International Press, 1990. 3589 p.

57 GUMISNKI, C. Hg-Ir (Mercury-Iridium). **Journal of Phase Equilibria**, v. 24, n. 4, p. 373-374, 2003.

58 GUMISNKI, C. Hg-Rh (Mercury-Rhodium) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 23, n. 6, p. 537-538, 2002.

59 GUMISNKI, C. Hg-Pt (Mercury-Platinum) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 11, n. 1, p. 26-27, 1990.

60 GUMISNKI, C. The Hg (Mercury) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13, n. 6, p. 657-658, 1992.

61 WECHTER, C.; OSTERYOUNG, J. Voltammetric characterization of small platinum-iridium based mercury film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 234, p. 275-284, 1990.

62 AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G. Thermal desorption of mercury from platinum surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 64, n. 10, p. 2922-2927, 1966.

63 AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G.; PATON, J. Investigation of the poisoning of platinum group catalytic by thermal desorption . Part I - Mercury poisoning of benzene hydrogenation on platinum. **Transactions of the Faraday Society**, v. 64, n. 10, p. 2856-2863, 1968.

64 ROBBINS, G. D.; ENKE, C. G. Investigation of the compound formed at a platinum-mercury interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 343-349, 1969.

65 HASSAN, M. Z.; UNTEREKER, D. F.; BRUCKENSTEIN, S. Ring-disk study of thin films on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 161-181, 1973.

66 BOLZÁN, A. E.; FLORIT, M. I.; ARVIA, A. J. The potentiodynamic behavior of iridium electrodes in aqueous 3.7 M H₂SO₄ in the 293-195 K range. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, p. 40-51, 1999.

67 KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. Deposition and stripping properties of mercury on iridium electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v.133, p. 2495-2498, 1986.

68 KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. An iridium based mercury-film electrode. Part I: selection of substrate and preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 216, n. 1-2, p. 53-69, 1987.

69 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. **Resúmenes...** Merida: [s. n.], 1996. p. 416.

70 MILARÉ, E.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Influência da deposição de óxidos por voltametria cíclica repetitiva e potencial controlado na reatividade da Pt-30% Ir com Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 14., 2004, Teresópolis. **Resumos...** Teresópolis: UFRJ, 2004. p. 1-3. 1 CD-ROM.

- 71 MILARÉ, E.; SOUZA, G. R.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical study of the solid-state reactions of mercury with Pt-30% Ir alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 86, n. 2, p. 403-410, 2006.
- 72 KEMULA, W.; GALUS, Z.; KUBLIK, Z. Influence of platinum in mercury on the mechanism of electrode reactions at the mercury electrode. **Nature**, v. 184, n. 4701, p. 1795-1796, 1959.
- 73 SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. Complex processes related to early stages of mercury electrodeposition on Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 8, p. 1031-1037, 1988.
- 74 CUMPSON, P. J.; SEAH, M. P. Stability of reference masses. Mechanism and long-term effects of mercury contamination on platinum-iridium mass standards. **Metrologia**, v. 5, n. 31, p. 375-388, 1995.
- 75 URETA-ZAÑARTU, S.; YÁÑEZ, C. Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt:Ir alloy. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 11, p. 1725-1731, 1997.
- 76 DROGOFF, B. L.; KHAKANI, M. A. E.; SILVA, P. R. M.; CHAKER, M.; ROSS, G. G. Surface properties of pulsed laser deposited Ir, Rh, and Ir_{0.9}Rh_{0.1} thin films for use as microelectrode arrays in electroanalytical heavy metal trace sensors. **Applied Surface Science**, v. 152, p. 77-84, 1999.
- 77 SILVA, P. R. M.; KHAKANI, M. A. E.; DROGOFF, B. L.; CHAKER, M.; VIJH, A. K. Mercury-electroplated-iridium microelectrode array based sensors for the detection of heavy metal ultratraces: optimization of the mercury charge. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 60, n. 2-3, p. 161-167, 1999.
- 78 SOUZA, G. R.; PASTRE, I. A.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, C. A.; FERTONANI, F. L. Solid state reactions in the platinum-mercury system: thermogravimetry and differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, p. 127-132, 2007.
- 79 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; MANIETTE, Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. The influence of metallic oxides formed by repetitive cyclic voltammetry or controlled potential in the reactivity of Ir/Hg system. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, p. 69-78, 2003.

- 80 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Contribution to the study of Ir electrodes 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**, v. 21, p. 155-169, 2003.
- 81 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Estudo comparativo dos sistemas Rh-Hg e Ir-Hg empregando-se técnicas eletroquímicas e termoanalíticas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 12., 2001. Gramado. **Resumos...** Porto Alegre: SIBEE, 2001. 1 CD-ROM.
- 82 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. **Resumos...** São Paulo: ABRATEC, 2002. p. 12.
- 83 FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V.; MELNIKOV, P. Estudo termoanalítico das reações em estado sólido entre Pt e suas ligas (Pt-Rh e Pt-Ir) com mercúrio. In: ENCONTRO DE ANÁLISE TÉRMICA, 3., 1996, Alfenas. **Resumos...** Alfenas: [s. n.], 1996. p. 32.
- 84 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-Rh_{30%}/Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 12., 2001, Gramado. **Resumos...** Porto Alegre: SIBEE, 2001. 1 CD-ROM.
- 85 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**, v. 2, p. 365-375, 2000.
- 86 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.
- 87 SOUZA, G. R. **Estudo das reações em estado sólido das ligas Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30 % (m/m) com Hg, empregando técnicas eletroquímicas e termoanalíticas**. 2008. 104 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

88 SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; RIBAS, G. C. B.; FERTONANI, F. L. Estudo comparativo de reações em estado sólido entre Hg e ligas de Pt-Ir, Pt-Rh e Pt-Rh-Ir de diferentes composições. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 16., 2007. Águas de Lindóia. **Resumos...** Campinas: SIBEE, 2007. 1 CD-ROM.

89 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...** São Paulo: Ed. UNESP, 2002. p. 235-237.

90 TURQUETTI, J. R.; SOUZA, G. R.; GERMANO, M. A.; FERTONANI, F. L. Comportamento térmico, caracterização e emprego de eletrodo de filme fino de Hg sobre Pt-Rh_{15%} no estudo eletroquímico de resíduo sólido galvanotécnico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., 2006. Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: ABRATEC, 2006. 1 CD-ROM.

91 TURQUETTI, J. R. **Estudo das reações no estado sólido entre a liga de composição Pt-Rh 85:15 % (m/m) e Hg.** 2004. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

92 SOUZA, G. R. **Estudo termoanalítico e eletroquímico das reações em estado sólido na interface metálica dos sistemas Pt-Rh/Hg, empregando a liga de composição Pt-Rh 80:20% (m/m).** 2004. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

93 SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; GERMANO, M. A.; FERTONANI, F. L. Estudo do sistema Pt-Rh_{20%}(m/m)-Hg empregando TG/DTG e voltametria cíclica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., 2006. Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: ABRATEC, 2006. 1 CD-ROM.

94 RIBAS, G. C. B.; SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Thermal and electrochemical study of the solid state reaction of Mercury with Pt-20% Rh alloy. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY AND BRAZILIAN CONGRESS ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, 14., 2008. São Pedro. **Resumos...** São Paulo: ICTAC, 2008. 1 CD-ROM.

95 SANTOS, V. P.; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 856-863, 2001.

96 LESTIENNE, B.; SAUX, M.; VDM, R. **Calcul D' affinement des parametres cristallins (Afpap)**. [Paris]: CNRS, 1990. Complex des Programme. Software.

97 LESTIENNE, B.; SAUX, M.; VDM, R. **Programme de calcul des distances reticulaires (Dhkl)**. [Paris]: CNRS, 1990. Complex des Programme.

Proposta de Atividades para Estudos Futuros

- ✓ Estudo cinético, utilizando os dados já obtidos, nas três razões de aquecimento distintas, com base nos Modelos Cinéticos existentes na literatura;
- ✓ Fazer o estudo em outras razões de aquecimento, caso seja necessário;
- ✓ Utilizar a Impedância Eletroquímica para auxiliar no estudo cinético;
- ✓ Utilizar Quimiometria nos estudos termogravimétricos;
- ✓ Estudar nos potenciais de deposição do Hg via cronoamperometria se a cinética de deposição eletrolítica é rápida ou lenta.