

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CÂMPUS DE ARARAQUARA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**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**

**GLEDISON ROGERIO DE SOUZA**

**Tese de Doutorado  
2008**

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni  
**Co-orientador:** Profa. Dra. Iêda Aparecida Pastre Fertoni

GLEDISON ROGERIO DE SOUZA

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

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 Fertoni  
Co-orientador: Profa. Dra. Iêda Ap. Pastre Fertoni

Araraquara 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

S729e Souza, Gledison Rogerio de  
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 / Gledison Rogerio de Souza. – Araraquara : [s.n], 2008  
110 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Fernando Luis Fertoni  
Co-orientador: Ieda Aparecida Pastre Fertoni

1. Química analítica. 2. Eletroquímica. 3. Análise térmica. 4. Ligas.  
I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

## DEDICATÓRIA

Dedico à Deus por iluminar o meu caminho e agradeço pelas forças que me permitiram chegar onde estou, e confio para que sempre me mantenha no caminho certo, rumo ao sucesso.

Dedico também à minha esposa, Carina M. de Souza, pelo amor, dedicação, amizade, companheirismo e apoio em todos os momentos. Essa dedicatória estende-se ao nosso querido filho, Augusto H. de Souza, fruto de nossa união.

Também aos meus pais e avós, pela dedicação, amor, carinho e incentivo. Em especial à querida avó Florinda M. de Souza (*in memoriam*), a qual serei eternamente grato; que sua alma esteja feliz e em paz.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, pela convivência e apoio em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

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

Aos professores do Instituto de Química, pelos ensinamentos e amizade. Esse agradecimento estende-se a todos os funcionários que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

Aos colegas de trabalho pela amizade, convivência, colaboração e paciência... e a todos os que colaboraram e/ou torceram por mim.

À Pós-graduação, assim como ao Instituto de Química que me acolheu desde a graduação.

Por último, mas não menos importante, muito pelo contrário, a CAPES pela bolsa concedida e todos os demais órgãos que contribuíram financeiramente e/ou materialmente nesse estudo.

## ILUSÕES DO AMANHÃ

“Por que eu vivo procurando um motivo de viver,  
Se a vida às vezes parece de mim esquecer?  
Procuro em todas, mas todas não são você.  
Eu quero apenas viver, se não for para mim, que seja pra você.

Mas às vezes você parece me ignorar,  
Sem nem ao menos me olhar,  
Me machucando pra valer.

Atrás dos meus sonhos eu vou correr.  
Eu vou me achar, pra mais tarde em você me perder.  
Se a vida dá presente pra cada um, o meu, cadê?

Será que esse mundo tem jeito?  
Esse mundo cheio de preconceito.

Quando estou só, preso na minha solidão,  
Juntando pedaços de mim que caíam ao chão,  
Juro que às vezes nem ao menos sei, quem sou.

Talvez eu seja um tolo, que acredita num sonho.  
Na procura de te esquecer, eu fiz brotar a flor.  
Para carregar junto ao peito,  
E crer que esse mundo ainda tem jeito.

E como príncipe sonhador...  
Sou um tolo que acredita, ainda, no amor.”

*PRÍNCIPE POETA (Alexandre Lemos - APAE)*

*Este poema foi escrito por um aluno da APAE, chamado, pela sociedade, de excepcional.*

*Excepcional é a sua sensibilidade!*

**DADOS CURRICULARES**  
**GLEDISON ROGERIO DE SOUZA**

**1. DADOS PESSOAIS**

**Nascimento:** 28/03/1979

**Nacionalidade:** brasileira

**Naturalidade:** Araraquara – SP

**Estado civil:** casado

**Filiação: Pai:** Lúcio Domingos de Souza

**Mãe:** Leonice Mippo de Souza

**Profissão:** estudante

**Identidade:** 29782194-5 SSP/SP

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

**E-mail:** [gledison@lugar.com.br](mailto:gledison@lugar.com.br)

**2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

**Licenciado em Química**

Curso de Química – Licenciatura, concluído em 2001 no Instituto de Química de Araraquara - UNESP

**Mestrado em Química**

Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Química, concluído em 2004 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP

**Doutorado em Química**

Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Química, concluído em 2008 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP

**3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS**

FONTANARI, G. G.; SOUZA, G. R.; BATISTUTI, J. P.; NEVES, V. A.; PASTRE, I. A.; FERTONANI, F. L. DSC studies on protein isolate of guava seeds *Psidium guajava*. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n.2, p. 397- 402, 2008

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, n. 1, p. 127-132, 2007

ZUTIN, K.; NOGUEIRA, V. M.; MAURO, A. E.; SOUZA, G. R.; KLEIN, S. I. Thermal Decomposition and Stability of  $[\text{Fe}(\eta^4\text{-enone})(\text{CO})_2\text{L}]$  Complexes (L=CO and  $\text{PPh}_3$ ). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 2, p. 449-452, 2007.

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.

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

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

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

IONASHIRO, E. Y.; MILARÉ, E.; SOUZA, G. R.; IONASHIRO, M.; FERTONANI, F. L. Estudo das reações no estado sólido na interfase metálica da liga de Pt-Rh(30%) com mercúrio eletrodepositado. **Revista de iniciação científica**, p. 365-375, 2000

#### 4. TRABALHOS APRESENTADOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

##### 4.1. Em âmbito internacional

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", 14<sup>th</sup> ICTAC (International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) / VI CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria). São Pedro – SP – Brasil – 2008. Trabalho aceito.



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", 14<sup>th</sup> ICTAC (International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) / VI CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria). São Pedro – SP – Brasil – 2008. Trabalho aceito.

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", 14<sup>th</sup> ICTAC (International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) / VI CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria). São Pedro – SP – Brasil – 2008. Trabalho aceito.

G. R. SOUZA, I. A. PASTRE, A. V. BENEDETTI, C. A. RIBEIRO, F. L. FERTONANI, "Thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) applied to solid state reactions: platinum-mercury", 9<sup>th</sup> EUROPEAN SYMPOSIUM ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY (ESTAC), Cracóvia – Polônia - 08/2006, modalidade pôster

#### **4.2. Em âmbito nacional**

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", 31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - SP - 2008 – modalidade pôster.

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, 2007, modalidade pôster

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 SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2007, modalidade pôster

TURQUETTI, J. R.; SOUZA, G. R.; FERTONANI, F. L. "Estudo eletroquímico de soluções ácidas (HCl e HNO<sub>3</sub>) contendo Cu(II) sobre o eletrodo Pt-Rh15%-Hg", XVI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2007, modalidade pôster

G. R. SOUZA, J. R. TURQUETTI, M. A. GERMANO, F. L. FERTONANI, "Estudo do sistema Pt-Rh20% (m/m)-Hg empregando TG/DTG e voltametria cíclica", V CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2006, modalidade pôster

J. R. TURQUETTI, G. R. SOUZA, M. A. GERMANO, F. L. FERTONANI, "Comportamento térmico, caracterização e emprego de eletrodo de filme fino de Hg sobre Pt-Rh15% no estudo eletroquímico de resíduo sólido galvanotécnico", V CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2006, modalidade pôster

M. A. GERMANO, G. R. SOUZA, I. A. PASTRE, J. L. F. GODOY, O. HOJO, F. L. FERTONANI, "Abordagem metrológica da variabilidade do ponto de fusão da sacarose de cana-de-açúcar utilizando DSC", V CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2006, modalidade oral e pôster

R. MAGRI, M. L. LOPES, G. R. SOUZA, F. L. FERTONANI, I. A. PASTRE, "Estudo térmico espectroscópico e eletroquímico de sistemas microestruturados SWY-1-8HQ E Cu(II)-SWY-1-8HQ", V CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2006, modalidade pôster

G. R. SOUZA, E. Y. IONASHIRO, F. L. FERTONANI, "Estudo eletroquímico e térmico do sistema Pt-Rh<sub>20%</sub>-Hg", II ENCONTRO REGIONAL DOS USUÁRIOS DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS, 2005, modalidade pôster

J. R. TURQUETTI, G. R. SOUZA, F. L. FERTONANI "Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh<sub>15%</sub>-Hg", II ENCONTRO REGIONAL DOS USUÁRIOS DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS, 2005, modalidade pôster

G. R. SOUZA, A. V. BENEDETTI, I. A. PASTRE, F. L. FERTONANI, "Estudo eletroquímico do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg", XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2005, modalidade oral

G. R. SOUZA, J. R. TURQUETTI, M. A. GERMANO, A. V. BENEDETTI, F. L. FERTONANI, "Estudo do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg empregando técnicas de voltametria cíclica e análise térmica", XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2005, modalidade pôster

J. R. TURQUETTI, G. R. SOUZA, F. L. FERTONANI, "Estudo do comportamento eletro-químico do eletrodo de filme fino de hg formado sobre Pt-Rh15% na presença de Cu(II)", XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2005, modalidade pôster

M. A. GERMANO, G. R. SOUZA, J. R. TURQUETTI, I. A. PASTRE, A. V. BENEDETTI, F. L. FERTONANI, "Estudo do sistema Pt-Hg empregando as técnicas de voltametria cíclica e análise térmica", XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2005, modalidade pôster

M. L. LOPES, G. R. SOUZA, M. A. GERMANO, A. O. GABRIEL, F. L. FERTONANI, I. A. PASTRE, "Estudo eletroquímico do sistema montmorilonita - 8-hidroxiquinilina cobre (II)", XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2005, modalidade pôster

G. R. SOUZA, A. V. BENEDETTI, F. L. FERTONANI, "Estudo eletroquímico e térmico do sistema Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg", XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2004, modalidade oral

J. R. TURQUETTI, G. R. SOUZA, M. A. GERMANO, F. L. FERTONANI, "Estudo eletroquímico e termogravimétrico da interfase Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg", XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2004, modalidade pôster

## 5. ATIVIDADES DE REFERAGEM E ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

14th INTERNATIONAL CONGRESS ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY & VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA - 09/2008: Integrante da **Comissão Organizadora**, no cargo de Assistente de Informática (vide [www.ictac14.com.br](http://www.ictac14.com.br)).

V CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA – 04/2006: participou da **Comissão Científica**, para a Referagem dos trabalhos submetidos ao evento, na área de Inorgânica.

V CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA – 04/2006: participou da organização do evento, integrando a **Comissão Organizadora**, no cargo de Assistente de Informática.

## RESUMO

A finalidade deste trabalho foi estudar as 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.

O preparo dos sistemas para os estudos eletroquímicos (VC) e de análise térmica (TG/DTG) consistiu em fazer eletrodeposições de Hg no substrato metálico, com o auxílio das técnicas de voltametria cíclica (VC), gerando um filme de Hg e compostos intermetálicos.

A partir desses estudos foi possível evidenciar o ataque efetivo do Hg sobre o substrato, e a formação de compostos intermetálicos de caráter covalente, do tipo: PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>, que foram caracterizados com o auxílio das seguintes técnicas de análise de superfície: Microanálise por EDX, mapeamento dos elementos, obtenção de micrografias eletrônica de varredura e difratometria de Raios X (XRD). Essas análises de superfície revelaram também, uma distribuição homogênea do Hg e a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície do substrato.

Os resultados deste trabalho demonstraram que a liga de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) apresenta uma reatividade intermediária, comparada às ligas de Pt-Ir 80:20% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m). Assim, a liga de Pt-Ir 70:30% (m/m) é a que apresentou menor reatividade.

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

## ABSTRACT

The purpose of this work was to study the reactions in the solid state of alloys Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) and Pt-Ir 70:30% (m/m) with Hg, employing the electrochemical and thermoanalytical techniques.

The preparation of the systems for electrochemical (VC) and thermoanalytical (TG/DTG) studies consisted to make electrodepositions of Hg in the metallic substrate, using cyclic voltammetry techniques (VC) to generate a film of Hg and intermetallic compounds.

From these studies, it was possible to show the actual attack of Hg on the substrate, and the formation of intermetallic compounds of covalent character, such as: PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> and PtHg<sub>4</sub>, 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 homogenous distribution of the Hg and the presence of a film of intermetallic compounds on the surface of the substrate.

The results of this study showed that the Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) alloy presents an intermediate reactivity, compared to Pt-Ir 80:20% (m/m) and Pt-Ir 70:30% (m/m) alloy. So, the Pt-Ir 70:30% (m/m) alloy that was presented the lower reactivity.

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

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Ilustrações do contato elétrico e da construção do eletrodo de trabalho. **A)** Garra jacaré original. **B)** Garra jacaré (sem a proteção de borracha), com a lâmina de trabalho fixada nos dentes. **C)** Aparência final do eletrodo, onde: **a** – terminal elétrico para conectar ao equipamento; **b** – corpo do eletrodo, de material isolante (plástico); **c** – região isolada com “Parafilm” e **d** – lâmina exposta..... 31
- Figura 2:** Célula Eletroquímica: a) Eletrodo auxiliar (platina); b) Entrada de N<sub>2</sub> dentro da solução e sobre a solução; c) Eletrodo de trabalho; d) Saída de N<sub>2</sub>; e) Eletrodo de referência (Ag | AgCl | KNO<sub>3(sat.)</sub>); f) Saída de solução. .... 33
- Figura 3:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m), curvas **a**, **b** e **c**; e comparação com o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m), curva **d** em solução de eletrólito suporte (branco). **a)**  $(0,025 \leq v \leq 0,400) \text{ V s}^{-1}$ ; **b)**  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ ; **c)**  $v = 0,300 \text{ V s}^{-1}$ . **d)**  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ . Área =  $0,48 \text{ cm}^2$ ..... 35
- Figura 4:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório da oxidação e redução de Hg sobre o eletrodo de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m); **a)** diferentes valores de  $(0,123 \leq C_{\text{Hg(l)}} \leq 3,58) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ ; **b)** variando-se os valores de  $v$ :  $(0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$ , e  $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Área =  $0,49 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 42
- Figura 5:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg para baixas concentrações de Hg e diferentes valores de velocidade de varredura  $(0,025 \leq v \leq 0,100) \text{ V s}^{-1}$ : **a)**  $0,123 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **b)**  $0,368 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **c)**  $0,612 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **d)**  $0,916 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; Área =  $0,49 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 44
- Figura 6:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg a partir do avanço do potencial de inversão sobre a região catódica dos VC  $(-0,300 \leq E_{\text{inv},1} \leq 0,400) \text{ V}$ , para diferentes velocidades  $v$ : **a)**  $v = 0,025$ ; **b)**  $v = 0,050$ ; **c)**  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ ; **d-g)** Desconvoluções dos picos **F**, **G**, **G'** e **H** do ramo anódico dos VC apresentados em **a** e **c**, para  $E_{\text{inv},1} = -0,300\text{V}$  (**d,f**) e  $E_{\text{inv},1} = -0,100\text{V}$  (**e,g**).  $C_{\text{Hg}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; Área =  $0,49 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 47
- Figura 7:** **a)** Varredura para eliminação do Hg volumétrico (picos **D** e **D'**) para concentração de Hg(l):  $C_{\text{Hg(l)}} = 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; velocidade de varredura:  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ ; **b)** Comparação entre a voltametria cíclica anterior e posterior à remoção do Hg volumétrico para velocidade de varredura:  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ . Área =  $0,32 \text{ cm}^2$ . .... 49
- Figura 8:** Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas para o sistema Pt-Rh-Ir-Hg empregando diferentes razões de aquecimento, curva: 1) 2,5; 2) 5,0; 3) 7,5  $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; vazão de N<sub>2</sub> =  $150 \text{ mL min}^{-1}$ ; massa inicial indicada na figura. Área =  $0,35 \text{ cm}^2$ . A Figura b1 apresenta a superposição das curvas DTG obtidas para as diferentes razões de aquecimento. .... 52
- Figura 9:** Espectro de EDX obtidos para amostras submetidas à voltametria cíclica: **a)** para a remoção do Hg(0), com a remoção do filme de intermetálicos em 1,30 V para condição de  $I = 0 \text{ A}$ ; **b)** para a remoção parcial do Hg(0) em 0,48 V para a condição de  $I = 0 \text{ A}$ ; **c)** para a obtenção de filme de Hg e intermetálicos, para  $C_{\text{Hg}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_{\text{feixe}} = 40 \text{ keV}$ ;  $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$ ; VFS: 2048. .... 55

<b>Figura 10:</b> Espectro de EDX obtidos para amostras submetida ao tratamento térmico (TG) para a remoção do Hg(0) e intermetálicos, para a temperatura final de cada etapa de perda de massa: <b>a)</b> 140 °C; <b>b)</b> 160 °C; <b>c)</b> 600 °C ; <b>d)</b> 800 °C. $E_{\text{feixe}} = 40 \text{ keV}$ ; $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$ ; VFS: 2048. ....	57
<b>Figura 11:</b> micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico, para $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ . $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . ....	59
<b>Figura 12:</b> micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção eletroquímica dos compostos intermetálicos, para $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ . $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . ....	61
<b>Figura 13:</b> micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica do Hg volumétrico, para $T_f = 140 \text{ °C}$ . $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . ....	62
<b>Figura 14:</b> micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para $T_f = 160 \text{ °C}$ (final da 2ª etapa de perda de massa na curva TG). $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . ....	64
<b>Figura 15:</b> micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para $T_f = 600 \text{ °C}$ (final da 3ª etapa de perda de massa na curva TG). $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . ....	65
<b>Figura 16:</b> micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para $T_f = 800 \text{ °C}$ . $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . ....	66
<b>Figura 17:</b> Comparação dos mapeamentos de elementos Pt, Rh, Ir e Hg, obtidos após a remoção eletroquímica <b>a)</b> do Hg volumétrico, para $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ ; e <b>b)</b> dos compostos intermetálicos, para $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ . $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . Observação: as micrografias foram convertidas em negativo para facilitar a visualização dos pontos. ....	67
<b>Figura 18:</b> Difratoograma de Raios X das amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica <b>a)</b> do Hg volumétrico, para $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ ; e <b>b)</b> dos compostos intermetálicos, para $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ . Radiação: $\text{CuK}\alpha$ ; $\lambda = 1,5406$ ; $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ . ....	69
<b>Figura 19:</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório da oxidação e redução de Hg sobre o eletrodo de Pt-Ir 70:30% (m/m); para diferentes valores de $(0,490 \leq C_{\text{Hg(l)}} \leq 8,047) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e <b>a,b)</b> $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ ; <b>c,d)</b> $v = 0,300 \text{ V s}^{-1}$ ; Área = $0,30 \text{ cm}^2$ . $T = (25 \pm 2) \text{ °C}$ . ....	73
<b>Figura 20:</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório do processo eletroquímico de oxidação e redução de Hg sobre o eletrodo de Pt-Ir 70:30% (m/m); para diferentes valores de $v$ : $(0,025 \leq v \leq 0,300)$ e diferentes valores de $C_{\text{Hg(l)}}$ : <b>a)</b> $4,900 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>b)</b> $3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>c)</b> $6,962 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e <b>d)</b> $8,047 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Área = $0,30 \text{ cm}^2$ . $T = (25 \pm 2) \text{ °C}$ . ....	75
<b>Figura 21:</b> <b>a,b)</b> voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg a partir do avanço do potencial de inversão sobre a região catódica dos voltamogramas $(-0,300 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,450) \text{ V}$ , <b>c)</b> desconvolução dos picos <b>D</b> e <b>E</b> , para $E_{\lambda} = 0,200 \text{ V}$ e $0,220 \text{ V}$ ; <b>d)</b> desconvolução dos picos <b>F</b> , <b>G</b> ,	

<b>H e I</b> , para $E_{\lambda} = 0,300 \text{ V}$ ; $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$ ; $C_{\text{Hg}} = 4,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Área = $0,56 \text{ cm}^2$ . $T = (25 \pm 2) \text{ }^{\circ}\text{C}$ . . 77	
<b>Figura 22:</b> Densidade de carga (dQ) versus potencial de inversão ( $E_{\text{inv.1}}$ ) obtido à partir da metodologia de desconvolução dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30(m/m)-Hg; para os picos <b>D, D', E, F, F', G, G', H e I</b> no intervalo de potenciais ( $-0,300 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,320$ ) V ... 79	
<b>Figura 23: a)</b> Varredura para eliminação do Hg volumétrico (pico <b>D</b> ) para concentração de Hg(l): $C_{\text{Hg(l)}} = 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; velocidade de varredura: $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ ; <b>b)</b> Comparação entre a voltametria cíclica anterior e posterior à remoção do Hg volumétrico para velocidade de varredura: $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ . Área = $0,51 \text{ cm}^2$ . .... 81	
<b>Figura 24:</b> Curvas TG ( <b>a</b> ) e DTG ( <b>b</b> ) obtidas para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg empregando diferentes razões de aquecimento, curvas; 1)2,5; 2) 5; 3) 7,5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .; vazão de $\text{N}_2 = 150 \text{ mL min}^{-1}$ ; massa inicial, apresentadas na figura. Área = $0,42 \text{ cm}^2$ . .... 83	
<b>Figura 25:</b> Comparação entre as curvas TG ( <b>a</b> ) e DTG ( <b>b</b> ) para evidenciar a formação dos intermetálico sobre o substrato de Pt-Rh-Ir. Curvas obtidas para os sistemas ( <b>1</b> ) Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg e ( <b>2</b> ) Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg; empregando razão de aquecimento de $2,5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de $\text{N}_2 = 150 \text{ mL min}^{-1}$ . .... 84	
<b>Figura 26:</b> Comparação das micrografias (ampliações 2000X e 200X) obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg, após a remoção eletroquímica <b>a)</b> do Hg volumétrico, para $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ ; e <b>b)</b> dos compostos intermetálicos, para $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ . $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . .... 87	
<b>Figura 27:</b> Comparação das micrografias (ampliações 2000X e 200X) obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg, após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para: <b>a)</b> $T_f = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; <b>b)</b> $T_f = 240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e <b>c)</b> $T_f = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . .... 88	
<b>Figura 28:</b> Difratograma de Raios X das amostras obtidas <b>a)</b> a partir da deposição de Hg para $C_{\text{Hg(l)}} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; e a partir da remoção eletroquímica <b>b)</b> do Hg volumétrico, para $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ ; e <b>c)</b> dos compostos intermetálicos, para $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ e $I = 0 \text{ A}$ . Radiação: $\text{CuK}\alpha$ ; $\lambda = 1,5406$ ; $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ . .... 91	



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica **a)** do Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48$  V e  $I = 0$  A; e **b)** dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30$  V e  $I = 0$  A. Radiação:  $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ ..... 68
- Tabela 2:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg, para as seguintes temperaturas finais das etapas de perda de massa: **a)** 140 °C; **b)** 160 °C e **c)** 600 °C.  $\beta = 5$  °C  $min^{-1}$ ; atmosfera dinâmica de  $N_2$ , vazão: 150 mL  $min^{-1}$ . Radiação:  $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ ..... 71
- Tabela 3:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica **a)** do Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48$  V e  $I = 0$  A; e **b)** dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30$  V e  $I = 0$  A. Radiação:  $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ ..... 90
- Tabela 4:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da dessorção térmica parcial do Hg, para as seguintes temperaturas finais das etapas de perda de massa: **a)** 140 °C; **b)** 160 °C e **c)** 600 °C.  $\beta = 5$  °C  $min^{-1}$ ; atmosfera dinâmica de  $N_2$ , vazão: 150 mL  $min^{-1}$ . Radiação:  $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ ..... 93

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DTA - Análise térmica diferencial  
DTG – Termogravimetria derivada  
EDX – Microanálise por dispersão de Raios X  
Mapping – Mapeamento de elemento químico  
SEM – Microscopia eletrônica de varredura  
STM – Microscopia eletrônica de tunelamento  
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão  
TG – Termogravimetria  
UPD – Deposição a Sub-potencial  
VC – Voltametria cíclica  
VFS – Volts For Scale  
XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X  
XRD – Difractometria de Raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{\text{Hg(l)}}$  – Concentração de Hg(l) em solução

$E_{\text{ca}}$  – Potencial de circuito aberto

$E_{\text{dep}}$  – Potencial de depósito

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

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

$E_i$  – Potencial inicial

$E_f$  – Potencial final

$E_{\lambda}$  – Potencial de corte

$I$  – Corrente elétrica

$Q$  – Densidade de carga

$T_{\text{dep}}$  – Tempo de depósito

$T_f$  – Temperatura final

$v$  – Velocidade de varredura

$\Delta m$  – Variação de massa

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	20
2. Objetivos .....	27
2.1. Objetivos Gerais.....	27
2.2. Objetivos Específicos .....	27
3. Materiais, Equipamentos e Reagentes Utilizados.....	28
3.1. Materiais.....	28
3.2. Equipamentos.....	28
3.3. Reagentes: .....	29
4. Metodologias .....	30
4.1. Preparo das lâminas de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m) .....	30
4.1.1 Tratamento térmico, limpeza e armazenamento .....	30
4.1.2 Limpeza da célula eletroquímica .....	30
4.1.3 Construção dos eletrodos .....	31
5. Obtenção dos dados analíticos.....	32
5.1. Montagem da célula eletroquímica.....	32
5.2. Tratamento eletroquímico da superfície do eletrodo .....	32
5.3. Voltametria Cíclica .....	34
5.3.1 Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre os substratos metálicos Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m) para concentrações crescentes de Hg(I) em solução.....	34
5.3.2 Metodologia 2: Estudo eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão na região catódica de potenciais sobre os picos na região anódica do voltamograma.....	36
5.3.3 Metodologia 3: Deposição eletroquímica de Hg(0) sobre a superfície do substrato metálico, para posterior análise térmica.....	37
5.3.4 Metodologia 4: Estudo eletroquímico da oxidação do filme fino de intermetálicos preparado por voltametria cíclica.....	38
5.4. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução .....	38
5.5. Análise Térmica .....	39
5.5.1 Obtenção das curvas termogravimétricas .....	39
5.6. Preparo das amostras para a Análise de Superfície .....	40
5.6.1 Micrografia eletrônica de varredura, mapeamento de elementos e microanálise por EDX .....	40
5.6.2 Preparo das amostras para Difratomia de Raios X.....	40
6. Resultados e discussão .....	41
6.1. Sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) .....	41
6.1.1 Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, em solução de Hg(I).....	41

6.1.2	Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presentes na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg.....	46
6.1.3	Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) preparados por via Eletroquímica.....	48
6.1.4	Estudo de Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG) do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg .....	50
6.1.5	Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) preparado por via eletroquímica. ....	53
6.1.6	Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) preparado por via térmica .....	56
6.1.7	Microscopia eletrônica de varredura: micrografia e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, para amostras preparadas por voltametria cíclica. ....	58
6.1.8	Microscopia eletrônica de varredura: micrografia e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, para amostras preparadas por termogravimetria.....	60
6.1.9	Difratometria de Raios X para amostras de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg com tratamento eletroquímico .....	68
6.1.10	Difratometria de Raios X para amostras de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg com tratamento térmico ..	70
6.2.	Sistema Pt-Ir 70:30% (m/m).....	72
6.2.1	Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg, em solução de Hg(I) ....	72
6.2.2	Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presentes na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg.....	76
6.2.3	Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Ir 70:30% (m/m) preparados por via Eletroquímica. ....	80
6.2.4	Estudo de Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG) do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg .....	82
6.2.5	Microscopia eletrônica de varredura: micrografias da superfície do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg para amostras preparadas por voltametria cíclica.....	86
6.2.6	Microscopia eletrônica de varredura: micrografia da superfície do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg para amostras preparadas por termogravimetria .....	86
6.2.7	Difratometria de Raios X para amostras de Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg com tratamento eletroquímico .....	89
6.2.8	Difratometria de Raios X para amostras de Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg com tratamento térmico.....	92
7.	Considerações finais.....	94
7.1.	Sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg.....	94
7.2.	Sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg .....	97
8.	Referências .....	100

## 1. Introdução

Têm sido estudadas as reações em estado sólido, na interface metal-mercúrio (M-Hg) para os elementos puros (Pt, Rh e Ir) e suas ligas binárias (Pt-Rh e Pt-Ir) para diferentes percentagens do elemento modificador do substrato de Pt. Assim, os sistemas M-Hg, para os metais puros, Rh [1-5], Ir [4-11] e Pt [8-18], e suas ligas, Pt-Rh, para 10, 15, 20 e 30% de Rh [8,12,14,19-31] e Pt-Ir, 20 e 30% de Ir [8,9,12, 15-17,32-34] foram estudados. Os resultados experimentais foram obtidos a partir da eletrodeposição e remoção de mercúrio, empregando-se a técnica de voltametria cíclica. Tais resultados, permitiram, para os substratos de platina, ródio e irídio puros, sugerir a formação de compostos de caráter covalente, a partir da correlação entre a separação de picos ( $\Delta E$ ), e a diferença dos valores da função-trabalho para o metal do substrato e o mercúrio ( $\Delta_M - \Delta_{Hg}$ ) [5,19]. Para o sistema Ir-Hg, por sua vez, resultados de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) não evidenciaram a formação de composto covalente para este sistema.

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

Além do estudo eletroquímico, tem sido realizado em paralelo, o estudo térmico (análise térmica: TG/DTG), para investigar o processo de oxidação do Hg eletrodepositado, ou seja, este conjunto de técnicas permite a investigação do processo de decomposição térmica dos intermetálicos formados, e a identificação das fases presentes em cada etapa intermediária do processo. Assim, o emprego das técnicas eletroquímicas e térmicas associadas às técnicas de análise de superfície (*micrografia eletrônica de varredura; microanálise por EDX; obtenção de mapas de elementos do substrato e do Hg; difratometria de raios X*) e de análise química (*espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio e emissão atômica em plasma induzido em argônio*) permitiram evidenciar a formação de amálgama; a presença de compostos intermetálicos mercúrio-substrato, em concordância com os resultados de voltametria cíclica e de análise térmica; e a presença de mercúrio nas subcamadas do substrato, não evidenciado a partir da voltametria cíclica.

Os resultados da análise térmica, obtidos para o sistema Rh-Hg, permitiram a realização de um estudo detalhado do processo de remoção térmica do Hg, que associados aos resultados de análise de superfície, permitiram caracterizar os intermetálicos presentes no substrato e comparar com os resultados eletroquímicos, também associados aos resultados de análise de superfície. Ao final de cada etapa da curva de perda de massa, foram obtidas micrografias, realizadas microanálises por EDX e mapeamento de superfície para os elementos Rh e Hg, bem como a confirmação do intermetálico  $\text{RhHg}_2$ , a partir dos resultados de XRD, como sendo a espécie predominante, e da presença do Hg difundido para as subcamadas do substrato de Rh [1-3].

Os estudos termoanalíticos referentes ao sistema Ir-Hg, por sua vez, 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 [9]. A presença de Hg nas subcamadas do Ir foi evidenciada a partir: 1) da verificação do aumento da rugosidade da superfície do Ir após a dessorção térmica do Hg; 2) do acompanhamento da redução do teor de Hg, a partir dos resultados de microanálise por EDX, para a remoção térmica do Hg no intervalo de temperaturas de 300 a 800 °C; 3) dos resultados de XRD; 4) dos resultados de XPS; e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [5-7,9].

Estudos eletroquímicos, empregando a técnica de voltametria cíclica repetitiva, referentes à formação de filmes finos de óxido sobre Ir [10,11], 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, micrografia 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  $\text{O}_2$ , ocorrendo concomitante com a deposição/remoção do Hg. Por outro lado, para os experimentos realizados na presença de Hg (I), a eletrodeposição do Hg, na forma de um filme fino de mercúrio na condição de deposição a sub-potencial (UPD) pode ser observado 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, sempre que houver 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 Hg, com a presença de Hg volumétrico, ocorre para valores de concentração de Hg(I) superiores a  $3,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  [9-11].

Os substratos de Pt pura e de sua liga Pt-Ir (20% m/m) foram investigados a partir das técnicas de análise térmica associada às técnicas de análise de superfície e da voltametria cíclica [14,15,33]. Tais técnicas permitiram a determinação dos compostos intermetálicos formados e a constatação da presença de Hg nas subcamadas dos substratos estudados, além de permitir a proposição, para o caso da liga de Pt-Ir, da composição da interfase Hg-substrato. Esta interfase é constituída por um sistema de pelo menos três camadas onde:

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,  $PtHg_2$  e  $PtHg_4$ , 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.

No entanto, abaixo desta interfase complexa o substrato não exibe as concentrações de Pt e Ir da fase volume, apresentando-se enriquecido 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 sugere a formação de 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 [14,15,35-37]. Por sua vez, a liga de Pt-Ir, na proporção de 20% de Ir, é apresentada na literatura como sendo um substrato adequado para a construção de eletrodos de mercúrio [38] e microeletrodos para estudos *in situ* [40].

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) [38].

Um estudo anterior do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg [9], constatou uma diminuição da reatividade da liga em relação à liga Pt-Ir 80:20% (m/m), conforme o esperado, porém a reatividade da Pt ainda é responsável pela degradação da superfície da liga, diminuindo a vida útil do eletrodo.



Assim, a principal vantagem do emprego da liga Pt-Ir 80:20% (m/m), está na maleabilidade, que possibilita a confecção de eletrodos mais facilmente do que com Ir puro.

O preparo de eletrodos de mercúrio empregando Pt e suas ligas, apresenta sérios problemas relacionados à formação de compostos intermetálicos como pôde ser constatado anteriormente [8,9,12,14,15,32-38,41-43]. A presença destes compostos em suspensão na fase volume do Hg, proporciona distorções quando se estudam os processos de eletrodos [44], porém, a literatura considera a não formação de amálgama entre o mercúrio e a liga de Pt-Ir [38].

Ligas de platina preparadas empregando-se metais nobres encontram diversas aplicações além da fabricação de eletrodos. Devido às ligas de Pt-Ir possuírem uma maior atividade que os metais puros, elas vêm sendo utilizadas na eletro-redução de nitratos [45]. Filmes finos de Pt vêm sendo empregados em sensores para altas temperaturas [46], e filmes de Ir, Rh e Rh-Ir depositados com laser pulsado, têm sido empregados em matrizes de microeletrodos, atuando como sensores para a determinação de metais pesados traços [47,48]. Micro-sensores, obtidos com deposição de irídio sobre fibra de carbono, vêm sendo utilizados como bio-sensores de glicose e glicose oxidase (GOx) [49], e eletrodos de IrO<sub>2</sub> vêm sendo estudados na construção de sensores para pH, devido a sua boa estabilidade em uma ampla faixa de pH [50].

A platina e suas ligas são utilizadas em uma enorme gama de aplicações que empregam catalisadores suportados em matrizes inertes (alumina, SiC, carvão, asbesto) [51-58]. Assim, uma prática comum nas indústrias que fabricam e/ou empregam catalisadores consiste em preparar novos substratos metálicos incorporando-se a estes outros elementos químicos da tabela periódica. Dentre os elementos empregados neste processo estão o Re, Ir, Pd, Ru (grupos VII B e VIII B), Cr (VI B), Ga (III A) etc. Estes elementos têm como função prolongar o tempo de vida dos catalisadores e caracterizar uma maior seletividade ao catalisador. A proposição para o funcionamento dos catalisadores modificados está baseada no fato de que, estando presente em pequena proporção, o elemento adicionado permaneça nas camadas sub-superficiais (primeira sub-camada) de forma a modificar as propriedades do catalisador através de um processo de interação eletrônica, porém, mantendo a platina exposta como superfície catalisadora.

Catalisadores do tipo alumina recoberta com platina têm sido empregados na química do refino da gasolina [53]. Catalisadores de Pt-Rh têm sido empregados na oxidação de H<sub>2</sub> [58], também considerados catalisadores de três vias, sendo efetivos na remoção de CO, hidrocarbonetos e NO<sub>x</sub> da exaustão de automóveis [59]. Estudos recentes com catalisadores de Pt-Rh e Pt-Ru-Rh vêm buscando o seu emprego na eletro-oxidação de metanol e em célula combustível direta de metanol [60], enquanto catalisadores de Pt-Sn têm sido estudados em célula combustível direta de etanol [61].

Estudos com catalisadores confeccionados com platina pura revelaram que os mesmos não são muito apropriados para a eletro-oxidação de etanol, por serem rapidamente envenenados pelos intermediários fortemente adsorvidos, sendo o CO adsorvido uma das principais fontes de envenenamento. A combinação da Pt com um segundo ou um terceiro metal é um modo conveniente para modificar as suas propriedades eletrocatalíticas.

Souza e colaboradores [62] reportaram que o ródio metálico apresenta atividade para a dissociação da ligação C-C, mas não ajuda significativamente a diminuir a barreira para a oxidação de CO. Por outro lado, a adição de Ru diminui a energia de acoplamento Pt-CO e possivelmente também a energia de ativação do processo de desidrogenação. Portanto, um bom catalisador para a oxidação de etanol precisaria da presença de Rh e Ru [63].

Por outro lado, um problema constante e de acentuada importância nos processos catalíticos é a presença de certos íons metálicos, potencialmente ativos, que apresentam como propriedade a capacidade de envenenamento das superfícies catalíticas, conforme já citado, e dentre os elementos químicos que atuam como agentes de envenenamento pode-se destacar o mercúrio [64]. Este elemento, quando presente na fase volume e submetido às condições experimentais empregadas, por exemplo, nos processos de hidrogenação catalítica utilizando a liga Pd-Pt (temperatura entre 290-350°C) dá origem a produtos do tipo PdHg, PdHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>4</sub>, Pd<sub>2</sub>Hg<sub>5</sub>, etc. [64,65], cuja formação inibe o processo de catálise.

Estudos recentes têm investigado os processos de eletro-sorção de hidrogênio em ligas de Pd-Pt-Rh utilizando a técnica de voltametria cíclica [66]. Para o sistema Pt-Pd 90:10% (m/m) - carbono, a formação dos compostos mercúrio-substrato passa a ser detectado 15 minutos após o início do processo catalítico das indústrias petroquímicas, onde o Hg contido no petróleo atua como contaminante.

Dentre outros parâmetros a serem considerados no processo de envenenamento do substrato, o preponderante é a diferença no raio atômico entre os metais do substrato e do elemento contaminante [8,9,14,15,33,64]. A diferença no raio atômico entre o agente de envenenamento (Hg) e o substrato resulta numa considerável fragilização do substrato, a ponto destes substratos, tais como Pt, Rh, Ir, puros, Pt-Rh, Pt-Ir, Pd-Pt, dentre outros, serem atacados por ácidos ou misturas de ácidos (exceto água régia), fato não observado para os substratos na ausência do Hg [1-9,12,14,15,33,64].

Além das aplicações industriais, anteriormente apresentadas, para as diferentes ligas de Pt, as ligas a base de Rh e Pt-Ir, como por exemplo a liga Pt-Ir 80:20% (m/m) vêm sendo empregadas, para o preparo de pontas para ESTM (Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy), por apresentarem uma dureza superior à da platina, porém, mantendo as características da mesma quanto à baixa reatividade [67-69]. Essas ligas também vêm sendo empregadas na fabricação de sensores para equipamentos de Análise Térmica [70], inclusive, são comercializados atualmente, vários termopares construídos com ligas de Pt-Rh, de diferentes composições, que trabalham sob temperaturas de até 1800 °C [71,72]. Sensores deste tipo também são empregados na tecnologia aeroespacial [73]. Outro emprego dessas ligas está na confecção de substratos para processos catalíticos (catalisador no processo de oxidação de NH<sub>3</sub>, em plantas industriais empregando medias e baixas pressões) [64].

Ligas à base de Rh e Ir apresentam características muito próprias, sendo que o Rh apresenta uma reatividade química intermediária frente ao Hg quando comparado à Pt e ao Ir. O Ir, por sua vez, não apresenta a formação de intermetálicos, devido à sua baixa reatividade e solubilidade no Hg, porém, forma uma solução sólida com o Hg. Este Hg se difunde para as subcamadas do substrato de Ir puro [6,9-11,33]. O maior problema do Ir é a sua elevada tensão de estiramento (400 MPa) [74], assim, o substrato metálico ideal deve aliar a baixa reatividade do Ir à maleabilidade de outros metais. Outro problema a ser considerado para o Ir é a formação de óxidos, no intervalo de resposta eletroquímica entre o desprendimento de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, durante a obtenção do voltamograma cíclico, o que pode causar distorções na resposta eletroquímica.

Desta forma, considerando-se as características descritas acima e as aplicações tanto dos metais puros quanto de suas ligas, os sistemas Pt-Rh e Pt-Ir justificam as investigações que nosso laboratório vem realizando, com relação às reações que se processam no estado sólido, no intuito de ajudar a esclarecer o possível mecanismo pelo qual se processam estas reações, a caracterização dos compostos intermetálicos formados, os efeitos causados pelo aumento dos teores de Rh e Ir na matriz de Pt e a possibilidade tanto do Rh quanto do Ir em apresentar o efeito de barreira de difusão à penetração do Hg; como evidenciado para o Ir, na liga de Pt-Ir 80:20% (m/m) [33].

Da mesma forma, o estudo do efeito do Rh e do Ir presentes, simultaneamente, na matriz de Pt apresenta-se como uma importante abordagem para o entendimento da ação conjunta do Rh e do Ir sobre a reatividade da matriz de Pt.

Este estudo é parte de um projeto maior, que objetiva estudar as reações de estado sólido que ocorrem entre o mercúrio (depositado eletroquimicamente) e um substrato metálico. Assim, essas reações vêm sendo estudadas em diversos substratos metálicos, tanto puros (Pt, Rh e Ir), como na forma de ligas (Pt-Rh, Pt-Ir e Pt-Rh-Ir), em diferentes composições, de modo a obter-se uma melhor compreensão quanto às reações que ocorrem em estado sólido, os mecanismos dessas reações, a caracterização dos produtos formados e os efeitos causados pela presença do Rh ou Ir no retículo cristalino da Pt, assim como verificar a possibilidade desses metais formarem uma barreira de difusão, dificultando a difusão do mercúrio para as subcamadas do substrato.

Essas ligas estudadas têm atualmente diversas aplicações, assim o estudo das reações com o mercúrio são muito importantes para o avanço das tecnologias que empregam tais ligas. Desta forma, neste trabalho foram utilizadas as seguintes ligas: Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m), onde a primeira liga ainda não havia sido investigada, e a segunda merecia uma abordagem complementar de um estudo recente [9].

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico e a reatividade das ligas **a)** ternária: **Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)** e **b)** binária: **Pt-Ir 70:30% (m/m)**; com Hg, empregando-se técnicas eletroquímicas, análise térmica e análise de superfície (micrografia eletrônica de varredura, microanálise por EDX, mapeamento de metais, Pt, Ir, Rh e Hg, e difratometria de raios X), dando continuidade aos estudos de reações em estado sólido entre o mercúrio eletrodepositado e substratos laminares dos metais do grupo da Pt, realizados anteriormente [1-34].

### 2.2. Objetivos Específicos

Este trabalho objetivou:

- 1) estudar o comportamento térmico e eletroquímico dos sistemas Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg e Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg de forma comparativa;
- 2) caracterizar as possíveis fases intermetálicas formadas (Pt-Hg, Pt-Hg<sub>2</sub>; Pt-Hg<sub>4</sub>; Rh-Hg<sub>2</sub>) presentes na matriz de Pt-Rh-Ir e Pt-Ir, empregando os métodos térmico e eletroquímico, de modo a complementar os resultados obtidos para os sistemas anteriormente estudados (Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg; Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg; Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg; Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg; Rh-Hg);
- 3) estudar o efeito causado pelo teor de Rh e Ir, como modificadores da matriz de Pt, frente à ação corrosiva do Hg.

### 3. Materiais, Equipamentos e Reagentes Utilizados

#### 3.1. Materiais

- Lâminas de trabalho. Para a obtenção das lâminas, foram empregados fios de **a)** Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e **b)** Pt-Ir, de composição 70:30% (m/m), ambos de diâmetro de 0,50 mm, adquiridos da HERAEUS VECTRA LTDA, e laminados em laminador mecânico com controle de espessura, para lâmina em processamento (valor final 60  $\mu\text{m}$ );
- Eletrodo auxiliar de Pt, com 2  $\text{cm}^2$  de área total;
- Eletrodo de referência (Ag | AgCl |  $\text{KNO}_3(\text{sat})$ );
- Célula eletroquímica de vidro, idealizada pelo Prof. Dr. Fernando L. Fertonani, que permite a troca de solução matriz, de compartimento único com capacidade para 10 mL, tendo uma tampa de vidro esmerilhada com cinco entradas: a) eletrodo auxiliar; b) entrada de gás; c) eletrodo de trabalho; d) saída de gás; e) eletrodo de referência.
- “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.

#### 3.2. Equipamentos

- Potenciostato MQPG-01 - MICROQUÍMICA, interfaceado com um computador tipo PC (Personal Computer), compatível com a linha IBM em conjunto com o programa de aquisição de dados MQPG.EXE (MS-DOS);
- Para o tratamento dos dados obtidos por voltametria cíclica foi empregado o programa de tratamento de dados gráficos MICROCAL ORIGIN v. 5,0 – MICROCAL SOFTWARE, INC;
- Para medir a massa das lâminas foi utilizada uma balança analítica eletrônica AG 204 – METTLER TOLEDO;
- Para a limpeza do material empregou-se um equipamento para banho de ultra-som ULTRASONIC CLEANER – UNIQUE USC 1450;
- Para o recozimento das lâminas de Pt-Rh-Ir e Pt-Ir utilizou-se uma mufla EDG 7000 – EDGCON 3P – EDG EQUIPAMENTOS;

- Para a obtenção das curvas TG/DTG utilizou-se o módulo de análise térmica simultâneo SDT 2690, SIMULTANEOUS DTA-TGA, da TA Instruments;
- Para a obtenção da micrografia eletrônica de varredura, mapeamento dos elementos químicos, microanálise por EDX utilizou-se um microscópio eletrônico JEOL JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE com um microanalisador NORAN acoplado;
- Para a obtenção dos difratogramas de raios X utilizou-se um difratômetro da marca SIEMENS, modelo D5000.

### 3.3. Reagentes:

- EXTRAN MA 02 neutro - Merck - 5% (v/v) foi utilizado para a limpeza da célula;
- HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) foi utilizado para a limpeza das lâminas de Pt-Rh 80:20% (m/m) e do eletrodo auxiliar de Pt;
- Solução de KNO<sub>3</sub> 1,00 mol L<sup>-1</sup> – pH 1 foi empregada como eletrólito de suporte;
- HNO<sub>3</sub> 5% (v/v) para a lavagem da célula eletroquímica e dos demais acessórios;
- Solução estoque de Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,123 mol L<sup>-1</sup>, diluída conforme as necessidades de cada experimento, empregada nos processos de deposição eletroquímica de Hg e nos estudos de voltametria cíclica;
- Nitrogênio – N-50.

## 4. Metodologias

### 4.1. Preparo das lâminas de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m)

#### 4.1.1 Tratamento térmico, limpeza e armazenamento

As lâminas obtidas a partir de fios de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m) foram segmentadas em dezesseis partes, sendo quatorze partes de 12,5 mm de comprimento e 3,0 mm de largura e duas partes de 12,5 x 4,0 mm, 2,5 cm<sup>2</sup> de área (cada face), as lâminas resultantes passaram por um processo de recozimento a 1000 °C durante 8 horas, sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> em uma mufla. O resfriamento foi conduzido desligando-se o forno e deixando voltar naturalmente à temperatura ambiente, ainda sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub>.

As lâminas resultantes foram levadas ao equipamento de ultra-som, submersas em solução aquosa de EXTRAN 5% (v/v) e água deionizada e o equipamento ficou ligado durante quarenta e cinco min. Em seguida a solução foi trocada por solução de HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) e submetida novamente ao ultra-som pelo mesmo período. Então, as lâminas foram lavadas em água deionizada pelo mesmo processo, porém foram realizadas trocas da água em intervalos de quinze min.

Estes procedimentos, além de remover as impurezas (poeira, gordura, etc.), também foram realizados com o objetivo de eliminar prováveis óxidos formados durante o processo de têmpera. Após a secagem das lâminas em atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub>, as mesmas foram armazenadas em frascos de vidro, lacrados também sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

#### 4.1.2 Limpeza da célula eletroquímica

Para a limpeza da célula eletroquímica, inicialmente utilizou-se uma pisseta com água deionizada, e em seguida a célula foi mergulhada em solução de EXTRAN 5% e submetida ao banho de ultra-som durante quarenta e cinco min. Posteriormente, repetiu-se o processo utilizando-se solução de HNO<sub>3</sub> 5% (v/v). Por último, trocou-se a solução ácida por água deionizada e a célula foi submetida novamente ao mesmo processo, porém, assim como o processo descrito para a limpeza das lâminas, a troca de água deionizada foi realizada a cada quinze min.



### 4.1.3 Construção dos eletrodos

Para a construção dos eletrodos, foram empregados contatos elétricos do tipo “garra jacaré” (**Figura 1**). As lâminas de trabalho, Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m), foram presas pela garra e o isolamento foi realizado com “Parafilm”, de modo a isolar o contato da garra e pequena parte da lâmina (cerca de dois milímetros), para evitar a penetração de solução na região da garra.



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

## 5. Obtenção dos dados analíticos

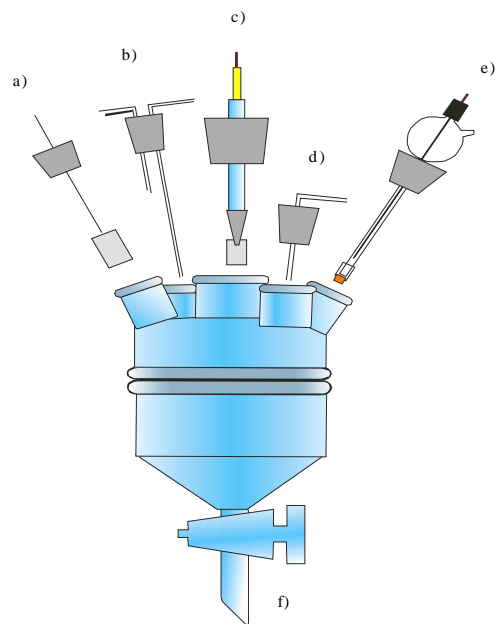
### 5.1. Montagem da célula eletroquímica

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

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

### 5.2. Tratamento eletroquímico da superfície do eletrodo

Para cada eletrodo laminar de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m) foram realizados tratamentos de envelhecimento potenciodinâmico, no início dos experimentos, utilizando-se as seguintes condições experimentais:  $E_i = E_f = 0,80$  V;  $E_{inv.1} = -0,15$  V;  $E_{inv.2} = 1,20$  V;  $v = 0,100$  V  $s^{-1}$ ; 100 ciclos. O tratamento foi realizado individualmente, na presença do eletrólito de suporte e tem como finalidade minimizar as tensões mecânicas da superfície dos eletrodos, sendo realizado até obter-se um voltamograma cíclico reproduzível, de modo a garantir uma mesma condição inicial em todos os experimentos, permitindo comparar os resultados com os obtidos anteriormente para outras ligas e metais puros.



**Figura 2:** Célula Eletroquímica: a) Eletrodo auxiliar (platina); b) Entrada de N<sub>2</sub> dentro da solução e sobre a solução; c) Eletrodo de trabalho; d) Saída de N<sub>2</sub>; e) Eletrodo de referência (Ag | AgCl | KNO<sub>3</sub>(sat.)); f) Saída de solução.

Na **Figura 3** estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de trabalho em solução de eletrólito suporte (branco), para os diferentes valores de velocidade de varredura ( $v$ ) empregados. A **Figura 3 a** apresenta o conjunto dos VC, obtidos para  $(0,025 \leq v \leq 0,400) \text{ V s}^{-1}$ , revelando o efeito de  $v$  sobre o perfil corrente *versus* potencial ( $I \times E$ ). As **Figuras 3 b e 3 c** apresentam os VC obtidos em diferentes valores de velocidade ( $v = 0,050$  e  $0,300 \text{ V s}^{-1}$ ), evidenciando o 1º e 10º ciclo respectivamente.

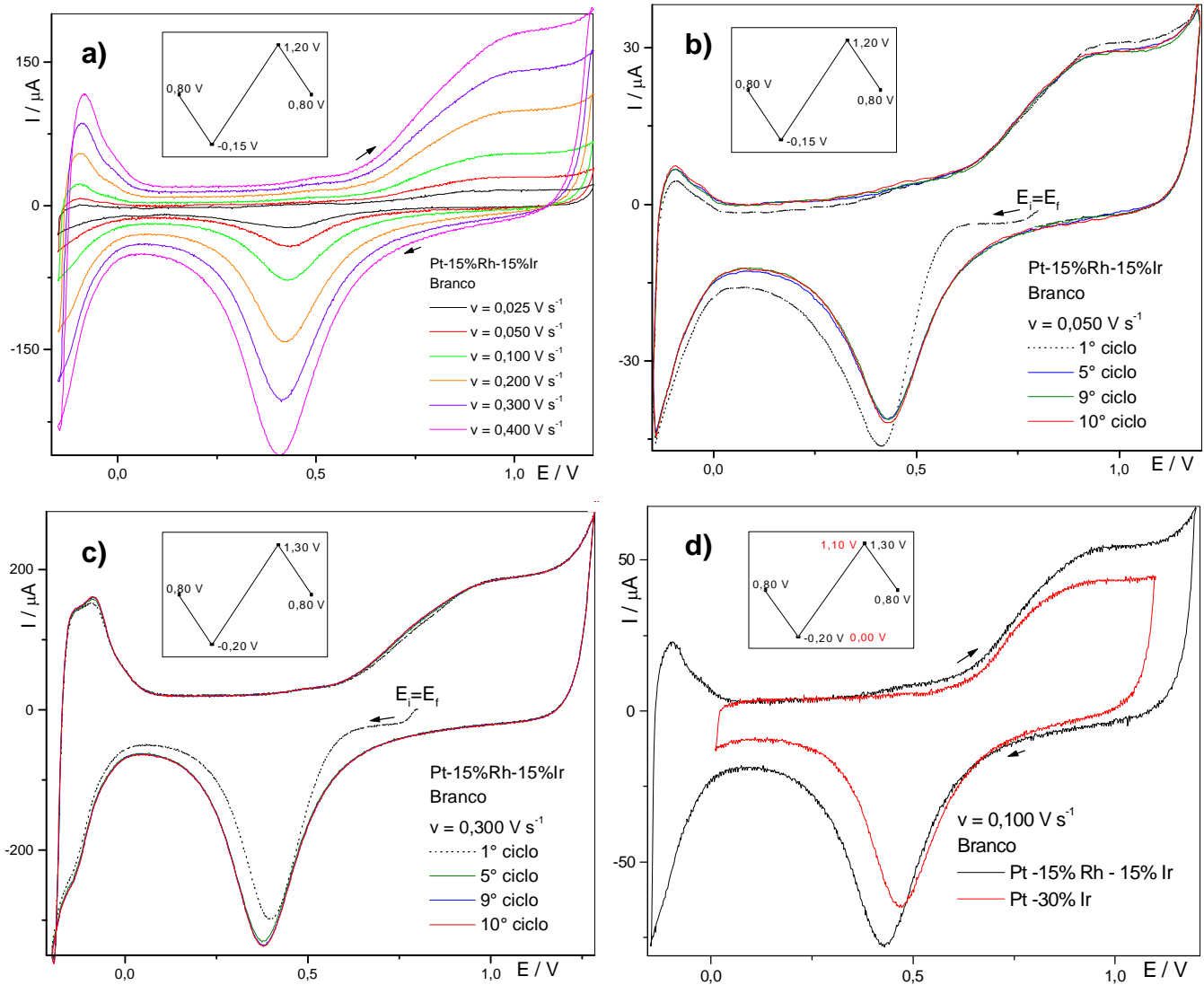
Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 3 a** revelam a presença de dois picos (desconsiderando os picos da região de redução de hidrogênio, próximo a 0 V), sendo um pico na varredura anódica e outro na varredura catódica. O pico presente na varredura anódica refere-se à formação de um filme fino de óxidos hidratados de metais do substrato, Pt e Rh. Por sua vez, o pico presente na varredura catódica está relacionado à redução dos óxidos formados na varredura anódica [75].

Comparando-se o 1º com o 10º ciclo das **Figuras 3 b e 3 c**, pode-se observar que mesmo para diferentes valores de  $v$  ( $0,050$  e  $0,300 \text{ V s}^{-1}$ ), esses ciclos revelam um perfil  $I \times E$  semelhante. A **Figura 3 d** apresenta uma comparação dos voltamogramas obtidos apenas com eletrólito suporte (branco) para os sistemas de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m), empregando-se:  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ . A partir desta comparação, observou-se um comportamento semelhante entre esses sistemas.

### 5.3. Voltametria Cíclica

#### 5.3.1 Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg(I) sobre os substratos metálicos Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m) para concentrações crescentes de Hg(I) em solução

Após o tratamento das superfícies dos eletrodos laminares e obtenção do branco, os comportamentos eletroquímicos dos sistemas foram estudados com o emprego da técnica de voltametria cíclica (VC), variando-se a concentração de Hg(I) ( $C_{\text{Hg(I)}}$ ) na solução.



**Figura 3:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m), curvas **a**, **b** e **c**; e comparação com o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m), curva **d** em solução de eletrólito suporte (branco). **a)**  $(0,025 \leq v \leq 0,400) \text{ V s}^{-1}$ ; **b)**  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ ; **c)**  $v = 0,300 \text{ V s}^{-1}$ . **d)**  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ . Área =  $0,48 \text{ cm}^2$ .

Para o estudo do comportamento eletroquímico foram adicionados volumes crescentes de solução de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$   $0,123 \text{ mol L}^{-1}$  sobre a solução de eletrólito de suporte (10,00 mL), obtendo-se concentrações de  $\text{Hg(I)}$  no intervalo:  $(0,12 \times 10^{-3} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 6,96 \times 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$ .

Ambos os sistemas estudados foram desaerados por 15 minutos em atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , e após cada adição de Hg procedeu-se a leitura do potencial de circuito aberto, como critério de reprodutibilidade. Os intervalos de potenciais empregados nos experimentos foram ajustados após a adição inicial de  $\text{Hg(I)}$ ; por exemplo, no eletrodo laminar de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m), para concentrações da ordem de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , o intervalo de potenciais foi ajustado para:  $E_i = E_f = 0,50 \text{ V}$ ,  $E_{\text{inv.1}} = -0,40 \text{ V}$ ,  $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$ ; e os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura:  $(0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$ .

Para cada sistema estudado foram obtidos os voltamogramas:

- 1 - variando a velocidade de varredura de potenciais, mantendo a  $C_{\text{Hg(I)}}$  fixa;
- 2 - variando a  $C_{\text{Hg(I)}}$ , mantendo a velocidade de varredura fixa.

Terminados os procedimentos desta metodologia, as amostras foram lavadas por imersão, com três repetições (em três frascos diferentes contendo água deionizada) e armazenadas em atmosfera de  $\text{N}_2$  para serem encaminhadas para as análises de superfície (microanálise por EDX, micrografia eletrônica de varredura, mapeamento dos elementos e difratometria de raios X).

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

Foram obtidos voltamogramas cíclicos, revertendo-se a varredura de potenciais sobre a região catódica, com incrementos de 50 mV no  $E_{\text{inv.1}}$ , para valores de  $E_{\text{inv.1}} = (-0,300 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,400) \text{ V}$  e as seguintes velocidades de varredura: a)  $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$ ; b)  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$  e c)  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ , de modo a verificar a relação entre os picos situados na região catódica e os picos da região anódica.

Os experimentos foram realizados adicionando-se o volume necessário de solução de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$   $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ , de modo a atingir os valores de concentração desejados. Após as adições de Hg (I), o sistema em estudo foi mantido sob agitação através do borbulhamento de  $\text{N}_2$  dentro da solução, durante 15 min., para desaeração e homogeneização da solução. Posteriormente, o eletrodo foi mergulhado na solução no exato momento do início da varredura de potencial.

Para a obtenção dos voltamogramas, empregou-se os seguintes programas de perturbação de potenciais:

- a)  $E_{\text{inv.2}} = 1,10 \text{ V}$ ;  $C_{\text{Hg (I)}} = 0,612 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;
  - b)  $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$ ;  $C_{\text{Hg (I)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;
  - c)  $E_{\text{inv.2}} = 1,30 \text{ V}$ ;  $C_{\text{Hg (I)}} = 6,96 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;
- $E_i = E_f = 0,50 \text{ V}$  (sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg);  
 $E_i = E_f = 0,80 \text{ V}$  (sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg);  
 $v = 0,025; 0,050; 0,100 \text{ V s}^{-1}$ .

### 5.3.3 Metodologia 3: Deposição eletroquímica de Hg(0) sobre a superfície do substrato metálico, para posterior análise térmica

Para os estudos de análise térmica (TG/DTG) foram efetuadas deposições eletroquímicas de Hg, obtendo-se filmes de Hg e intermetálicos na superfície dos eletrodos laminares.

As eletrodeposições foram efetuadas por voltametria cíclica, utilizando-se solução de Hg ( $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$   $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ ), diluída para a concentração de  $3,02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . A solução contendo Hg foi agitada com borbulhamento de  $\text{N}_2$  por 10 minutos, para desaeração do sistema. Posteriormente foram obtidos aproximadamente 20 ciclos à  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ , para a estabilização do sistema, e efetuada uma pausa da varredura catódica, no potencial de deposição de mercúrio  $E_{\text{dep.}} \cong 0,300 \text{ V}$ , mantendo-se esta condição por um tempo de depósito  $t_{\text{dep.}} = 20 \text{ min.}$ , sob agitação com borbulhamento constante de  $\text{N}_2$ .

Ao término das deposições, as lâminas foram armazenadas em ampolas de vidro, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , para evitar a formação de óxidos.

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

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

Ao atingir esta condição, os cabos elétricos do potenciostato foram desconectados do sistema para que este não ficasse em circuito aberto, realizou-se a troca de eletrólito suporte, e a célula foi lavada com água deionizada (três vezes com 20,0 mL) para eliminar praticamente toda a presença de Hg que se encontrava na mesma. Terminada essa limpeza, o sistema foi montado novamente e foram adicionados 20,0 mL de solução de eletrólito de suporte (duas vezes) para ambientar a célula, descartou-se esta solução e adicionou-se novamente 10,0 mL de solução para a posterior obtenção do voltamograma cíclico da oxidação do filme de intermetálicos presente sobre o substrato. Para a obtenção deste voltamograma cíclico empregou-se o seguinte programa de perturbação de potenciais:  $E_i = E_f = -0,30 \text{ V}$ ;  $E_{\text{inv.1}} = 1,40 \text{ V}$ ;  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ . Ao término do experimento, a lâmina foi lavada por imersão em água deionizada e armazenada em frasco de vidro, em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .

## 5.4. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução

Os VC obtidos a partir da **Metodologia 2**, foram desconvoluídos para uma melhor visualização dos picos presentes na região anódica. Para o tratamento de desconvolução dos dados, empregou-se o programa de tratamento de dados gráficos MICROCAL ORIGIN v. 5,0 – MICROCAL SOFTWARE, INC. Para o ajuste das curvas, foi levado em conta o conhecimento prévio dos sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)–Hg [8,16-19]; Pt-Rh 85:15% (m/m)–Hg [21,23,27]; Pt-Rh 70:20% (m/m)–Hg [20,30,24]; Pt-Rh 70:30% (m/m)–Hg [25,26]; Pt-Ir 80:20% (m/m)–Hg [33];  $\text{Rh}_{\text{puro}}$ –Hg [1,2,4];  $\text{Pt}_{\text{puro}}$ –Hg [8,12,16-19] e  $\text{Ir}_{\text{puro}}$ –Hg [8,15,33]. Por meio das desconvoluções dos picos presentes no ramo anódico, foi possível observar o comportamento dos picos de oxidação de intermetálicos (F, G, H, I) com o avanço controlado dos potenciais de inversão no ramo catódico para valores mais negativos.



## 5.5. Análise Térmica

Os experimentos de análise térmica (TG/DTG) foram realizados com as amostras de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)/Hg e Pt-Ir 70:30% (m/m)/Hg, preparadas de acordo com a **metodologia 3, item 5.3.3**.

### 5.5.1 Obtenção das curvas termogravimétricas

Antes de iniciar a obtenção das curvas TG, foram feitas as verificações do equipamento termoanalítico conforme o programa operacional padrão (POP) elaborado dentro do programa da qualidade. Tal procedimento consiste nas verificações: a) da balança analítica (interna) do equipamento; e b) do termopar do sistema DTA. Este procedimento envolve a utilização de materiais de referência certificados ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , In, Sn, Zn e Al).

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

Posteriormente, as amostras eram posicionadas dentro do cadinho, de tal forma que não houvesse o contato das mesmas com as paredes do cadinho, e que a parte inferior também apresentasse o menor contato possível com a lâmina, de modo a melhorar a distribuição homogênea do calor sobre a lâmina. Para tanto, dobra-se a lâmina em ângulo de cerca de  $60^\circ$ , com o auxílio de uma pinça (protegida com "Parafilm"), apoiando-a sobre uma folha de papel sulfite. Este passo exige muita cautela, pois a lâmina fica fragilizada com a ação do Hg. Depois de inserida a amostra, iniciou-se a obtenção das curvas TG, para a eliminação parcial e total do Hg eletrodepositado sobre a lâmina.

Foram aplicados os mesmos procedimentos para todas as amostras investigadas, alterando-se apenas o programa de temperatura utilizado para a obtenção das curvas TG/DTG, no intervalo de 30 a  $800^\circ\text{C}$ , utilizando três razões de aquecimento, a) 2,5; b) 5,0; c)  $7,5^\circ\text{C min}^{-1}$ ; para estudo cinético (para estudos futuros) e vazão constante de  $\text{N}_2$  a  $150\text{ mL min}^{-1}$ .

No primeiro programa de temperaturas, para os sistemas investigados, utilizou-se o intervalo de temperatura de 30 a 800 °C, para estudo exploratório, promovendo a dessorção “total” do Hg. Tal procedimento foi empregado para o planejamento e elaboração dos demais programas, com base nas etapas observadas a partir da curva TG inicial. 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. Para evitar problemas com a inércia de aquecimento na termobalança, ao atingir a temperatura desejada, as amostras foram rapidamente retiradas do equipamento e acondicionadas em ampolas de vidro sob atmosfera de N<sub>2</sub>, para posterior análise de superfície.

## **5.6. Preparo das amostras para a Análise de Superfície**

### **5.6.1 Micrografia eletrônica de varredura, mapeamento de elementos e microanálise por EDX**

Os eletrodos laminares, provenientes dos ensaios de VC e TG, foram submetidos a estudos de superfície, empregando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microanálise por EDX e mapeamento de elementos.

Para fixar as amostras no porta amostras, empregou-se um adesivo condutor. Posteriormente, o porta amostras foi posicionado no compartimento de amostras do microscópio, e as condições experimentais foram ajustadas para: a) energia do feixe: 30 kV; b) faixa de ampliações: 200 a 5000X; e c) tempo de aquisição para a microanálise por EDX: 300 s.

### **5.6.2 Preparo das amostras para Difratometria de Raios X**

A técnica de Difratometria de Raios X (XRD) foi empregada para caracterizar os compostos intermetálicos formados nos experimentos de VC e TG/DTG.

As amostras foram posicionadas no centro do suporte de amostras, na forma de disco de vidro, e fixadas com uma base de esmalte, a qual não apresenta reflexões na região investigada. Os difratogramas foram obtidos através de um difratômetro SIEMENS, modelo D5000, empregando radiação de CuK $\alpha$  = 1,5406 Å; passo de 0,05°;  $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ ; e t = 1,0 s.

## 6. Resultados e discussão

### 6.1. Sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)

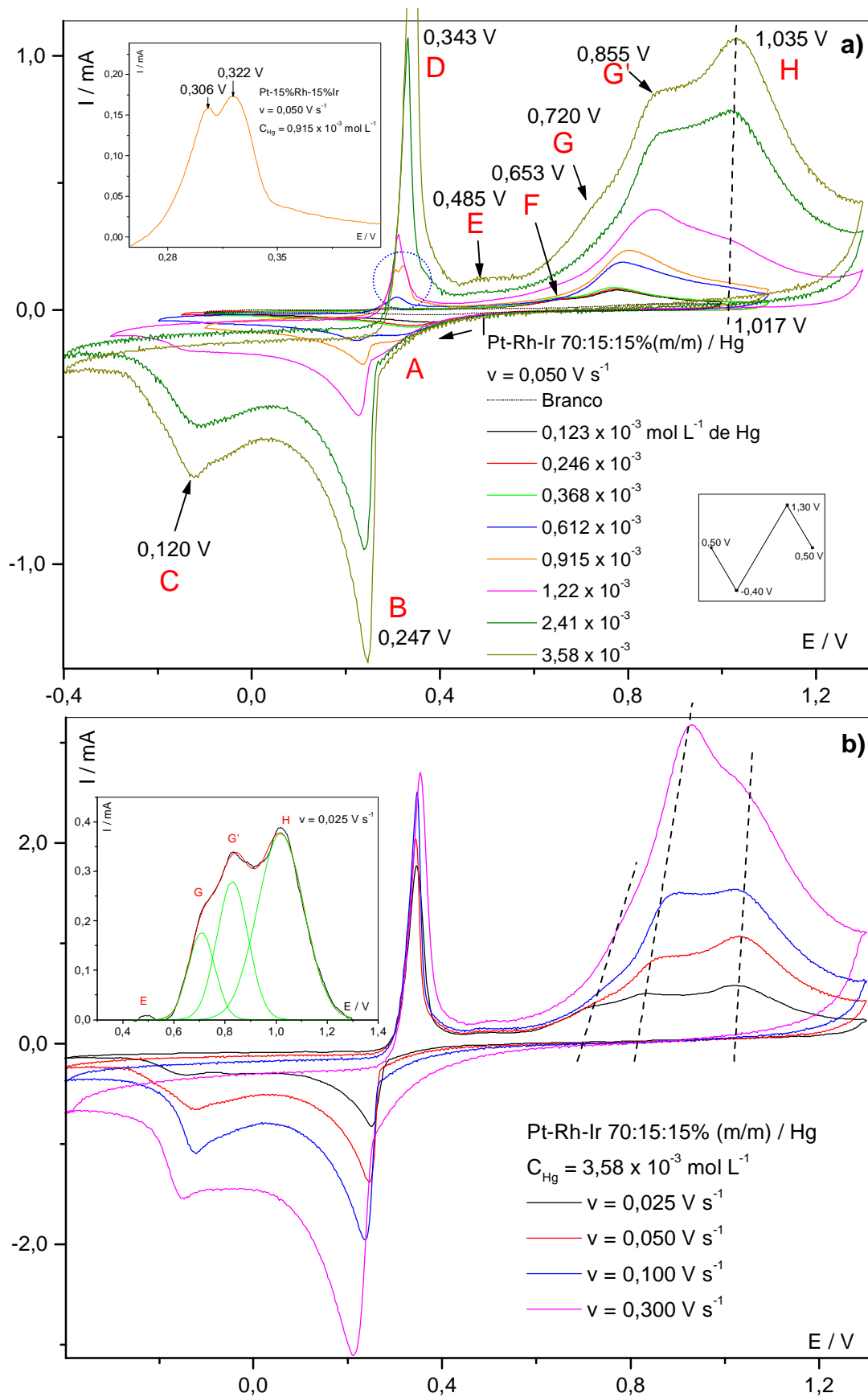
#### 6.1.1 Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, em solução de Hg(I)

As **Figuras 4 a** e **4 b** apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos com o emprego da **metodologia 1**, **item 5.3.1**, para diferentes concentrações de Hg(I): ( $0,123 \times 10^{-3} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 3,58 \times 10^{-3}$ ) mol L<sup>-1</sup>, com velocidade fixa (**4 a**) e variando-se a velocidade de varredura no intervalo: ( $0,025 \leq v \leq 0,300$ ) V s<sup>-1</sup> (**4 b**).

A partir desta figura é possível verificar que com o aumento da concentração de Hg(I), há a formação e a intensificação de: 1- três picos no ramo catódico, picos **A** (0,345 V); **B** (0,247 V); **C** (-0,120 V); 2- seis picos no ramo anódico, picos **D** (0,343 V); **E** (0,485 V); **F** (0,653 V); **G** (0,720 V); **G'** (0,855 V) e **H** (1,035 V). No detalhe da **Figura 4 a**, pode ser observada claramente a presença de dois picos de remoção de Hg volumétrico; sugere-se que o aparecimento deste par de picos esteja relacionado às diferenças de resposta eletroquímica apresentadas pelo Hg eletrodepositado sobre os diferentes sítios de Rh e Ir, presentes na matriz de Pt. Este fato é confirmado na **Figura 5 d**, que revela, inclusive, um ponto de isopotencial, possivelmente relacionado à presença de duas espécies com energias distintas (porém, não na condição de equilíbrio [76]).

Pode-se observar também, na **Figura 4 b**, um pequeno deslocamento dos picos na região anódica, com o aumento da velocidade de varredura. O detalhe da **Figura 4 b** é uma ampliação da curva em preto, contendo a desconvolução dos picos, para  $C_{\text{Hg}} = 3,58 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $v = 0,025$  V s<sup>-1</sup>. Neste detalhe, observa-se a existência dos picos **E**, **G**, **G'** e **H**, onde sugerimos que o pico **E**, esteja associado à remoção da espécie, Hg(I), adsorvida sobre o novo substrato; o pico **G** à oxidação da espécie intermetálica Pt-Hg, como verificado anteriormente para as superfícies de Pt e para as ligas de Pt-Rh 90:10% (m/m) e Pt-Ir 80:20% (m/m) [8,33]; o pico **G'** à oxidação de Pt-Hg<sub>2</sub> e Rh-Hg<sub>2</sub>; e o pico **H** à oxidação de Pt-Hg<sub>4</sub>.

Um outro aspecto a ser observado na **Figura 4 b**, é o resultado do estudo da variação da velocidade de varredura, para uma  $C_{\text{Hg(I)}}$  constante, a partir do qual é possível notar a discriminação dos picos presentes na região anódica de potenciais.



**Figura 4:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório da oxidação e redução de Hg sobre o eletrodo de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m); **a)** diferentes valores de  $(0,123 \leq C_{\text{Hg(l)}} \leq 3,58) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ ; **b)** variando-se os valores de  $v$ :  $(0,025 \leq v \leq 0,300) \text{ V s}^{-1}$ , e  $C_{\text{Hg(l)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Área =  $0,49 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

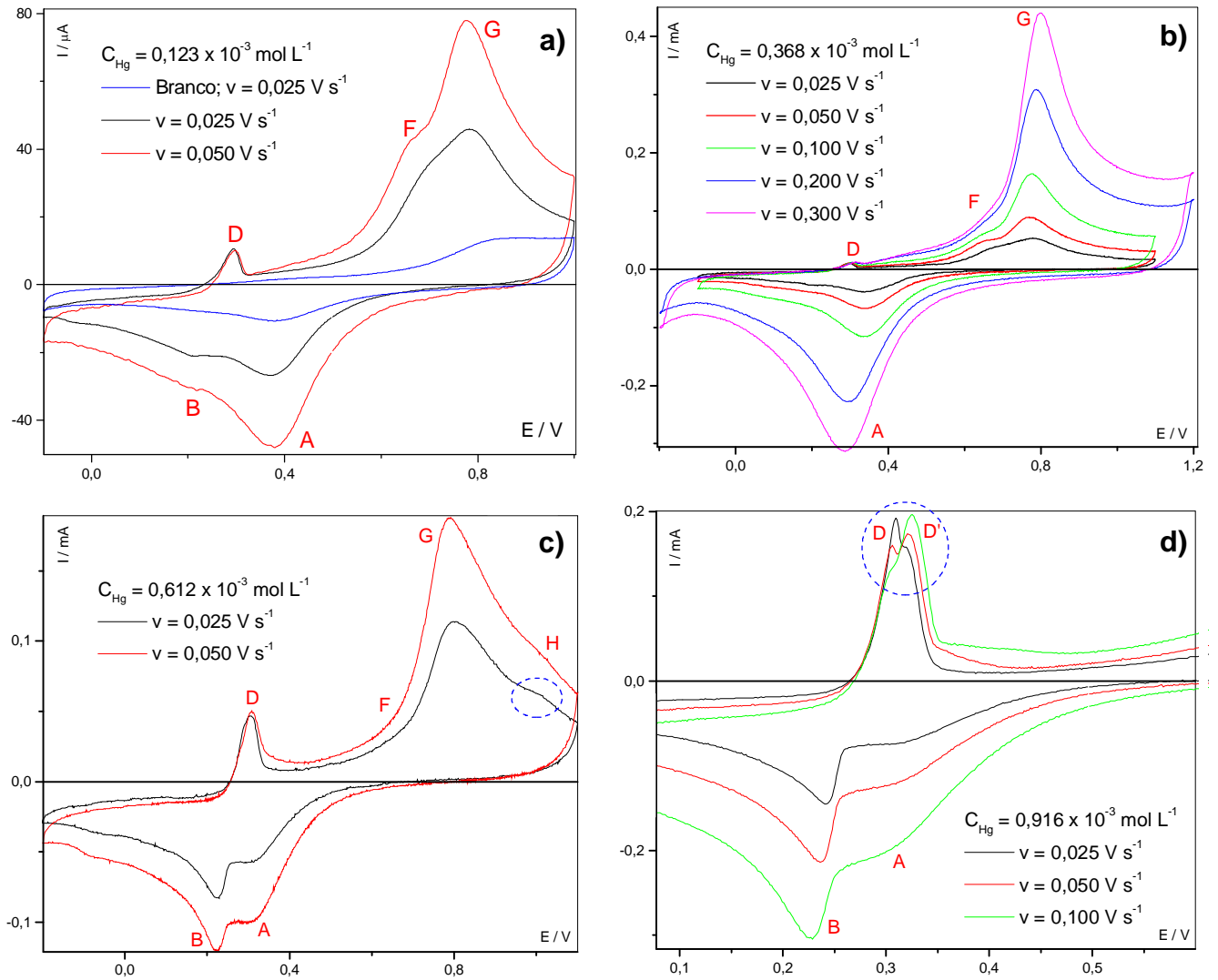
Assim, para baixos valores de velocidade de varredura (até  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ ), o pico **H** prepondera sobre os demais, enquanto que, para valores mais altos, a intensificação do pico **G'** é favorecida. Isto, possivelmente, se deve ao fato de que para valores de  $v \geq 0,100 \text{ V s}^{-1}$  a formação do intermetálico  $\text{PtHg}_4$  passa a ser desfavorecida, em razão da diminuição da carga de Hg eletrodepositado e do tempo necessário para a formação desse composto, o que sugere que o tempo de contato e a quantidade de Hg são fatores importantes para a formação do  $\text{Pt-Hg}_4$ . Deve ser levado em consideração que as reações com Pt e Rh, para a formação dos intermetálicos, são espontâneas.

A **Figura 5 a** exibe os voltamogramas obtidos na ausência de Hg (Branco, curva em azul) e obtidos para a menor concentração de Hg empregada ( $C_{\text{Hg}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), para as velocidades de varredura de  $0,025$  e  $0,050 \text{ V s}^{-1}$  (curvas em preto e vermelho, respectivamente). Observa-se, a partir desta figura, uma correlação entre os picos **B** (deposição efetiva de Hg) e **D** (oxidação do Hg volumétrico), assim como uma correspondência entre os picos **A** (deposição de Hg na condição de subpotencial (UPD)) e **F** (oxidação de um filme de Hg líquido “molhando” a superfície do novo substrato).

Na **Figura 5 b** está representado o voltamograma cíclico obtido para uma concentração maior de  $\text{Hg(I)}$  ( $3,68 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). A partir desta figura verifica-se: 1- para região catódica: a ausência do pico de deposição do Hg volumétrico (pico **B**), havendo a presença apenas do pico **A** ( $E_p = 0,288 \text{ V}$ ); 2- para a região anódica a atenuação quase que completa do pico de remoção do Hg volumétrico, pico **D** ( $E_p = 0,302 \text{ V}$ ), com a conseqüente discriminação dos picos **F** ( $E_p = 0,640 \text{ V}$ ) e **G** ( $E_p = 0,800 \text{ V}$ ).

Com o aumento da concentração de Hg, para  $C_{\text{Hg(I)}} = 0,612 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (**Figura 5 c**), observa-se o reaparecimento e a intensificação do pico de mercúrio volumétrico, pico **B** ( $E_p = 0,224 \text{ V}$ ), em correspondência ao pico **D** ( $E_p = 0,309 \text{ V}$ ), assim como o aparecimento do pico **H** ( $E = 1,00 \text{ V}$ ), melhor definido para a velocidade de varredura de  $0,025 \text{ V s}^{-1}$ , curva em preto.

Para uma concentração ainda maior ( $0,916 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , **Figura 5 d**), em concordância com o observado anteriormente, no detalhe da **Figura 4 a**, verifica-se um desdobramento do pico **D** em dois (**D**:  $0,309 \text{ V}$  e **D'**:  $0,325 \text{ V}$ ), o que sugere a presença de Hg, possivelmente eletrodepositado sobre sítios distintos, de ródio e de irídio, conforme apresentado anteriormente. Tais sinais poderiam estar associados às interações de Rh-Hg e Ir-Hg ocorrendo nas camadas superficiais do substrato.



**Figura 5:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg para baixas concentrações de Hg e diferentes valores de velocidade de varredura ( $0,025 \leq v \leq 0,100$ )  $\text{V s}^{-1}$ : **a)**  $0,123 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **b)**  $0,368 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **c)**  $0,612 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **d)**  $0,916 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; Área =  $0,49 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

Assim, a presença do ponto de isotencial (**Figura 5 d**), permite sugerir, ao menos num primeiro momento, a formação de amalgamas de Hg(0)-M(0) com diferentes energias [3,6,9].

Desta forma, baseado nos resultados das avaliações feitas a partir dos voltamogramas cíclicos das **Figuras 4 e 5**, obtidos para diferentes quantidades de Hg eletrodepositado e diferentes valores de  $v$ , em concordância com os resultados dos sistemas anteriormente estudados [24-26], os picos nas regiões catódica e anódica pode ser atribuída a:

- 1 - pico **A** – deposição de Hg na condição de subpotencial (UPD);
- 2 - pico **B** – deposição efetiva do Hg (redução de Hg(I) a Hg(0));
- 3 - pico **C** – formação de compostos intermetálicos de Pt, conforme sugerido por Arvia e col. [42], e de Pt e Rh por Fertoni e col. [1-33];
- 4 - pico **D** – oxidação do Hg volumétrico (Hg(0) → Hg(I)) [8];
- 5 - pico **E** – eliminação do Hg(I) adsorvido ou de espécies oxidadas, do substrato [9], ou eventualmente Hg(I) adsorvido sobre o novo substrato;
- 6 - pico **F** – oxidação de um filme de Hg líquido “molhando” a superfície do novo substrato;
- 7 - picos **G**, **G'** e **H** - oxidação das espécies intermetálicas Pt-Hg [8], PtHg<sub>2</sub>/RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>.

Considerando-se o comportamento IxE do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m), apresentado nas **Figuras 4 e 5**, e comparando-o, para iguais valores de  $C_{\text{Hg(I)}}$  e de velocidade de varredura de potenciais e valores de  $A_g \approx 0,49 \text{ cm}^2$ , com os voltamogramas cíclicos obtidos para:

1- o sistema Pt-Rh-Hg (Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [8], Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [23], Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg [24] e Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg [26]) foi possível observar, para o substrato de Pt-Rh-Ir, uma reatividade frente ao Hg semelhante ao observado para o sistema Pt-Rh 90:10%-Hg;

2- o sistema Pt-Ir-Hg (Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [8,14,15,33] e Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg [9]) foi possível observar, para o substrato de Pt-Rh-Ir, um comportamento semelhante ao observado para o sistema Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg.

Ao apresentar o comportamento descrito acima, com picos de oxidação das espécies intermetálicas em  $\sim 0,900$  V e  $\sim 1,04$  V, característico da presença das espécies intermetálicas PtHg<sub>2</sub>, PtRh<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>, o sistema Pt-Rh-Ir-Hg aproxima-se do perfil I x E observado para o sistema Pt<sub>pura</sub>-Hg [8]. Porém, deve ser salientado que os valores de corrente de pico, observados para estes valores de potenciais, são aproximadamente três vezes menos intensos, quando comparados aos sistemas Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg [9] e Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [23].

Comportamento desta natureza sugere que, com o aumento da concentração de Rh e de Ir na matriz da Pt, o sistema apresenta uma menor reatividade frente ao mercúrio quando comparado à platina pura. Porém, é intrigante e, torna-se motor de novos ensaios, a observação do retorno do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh-Ir àquele característico da Pt pura.

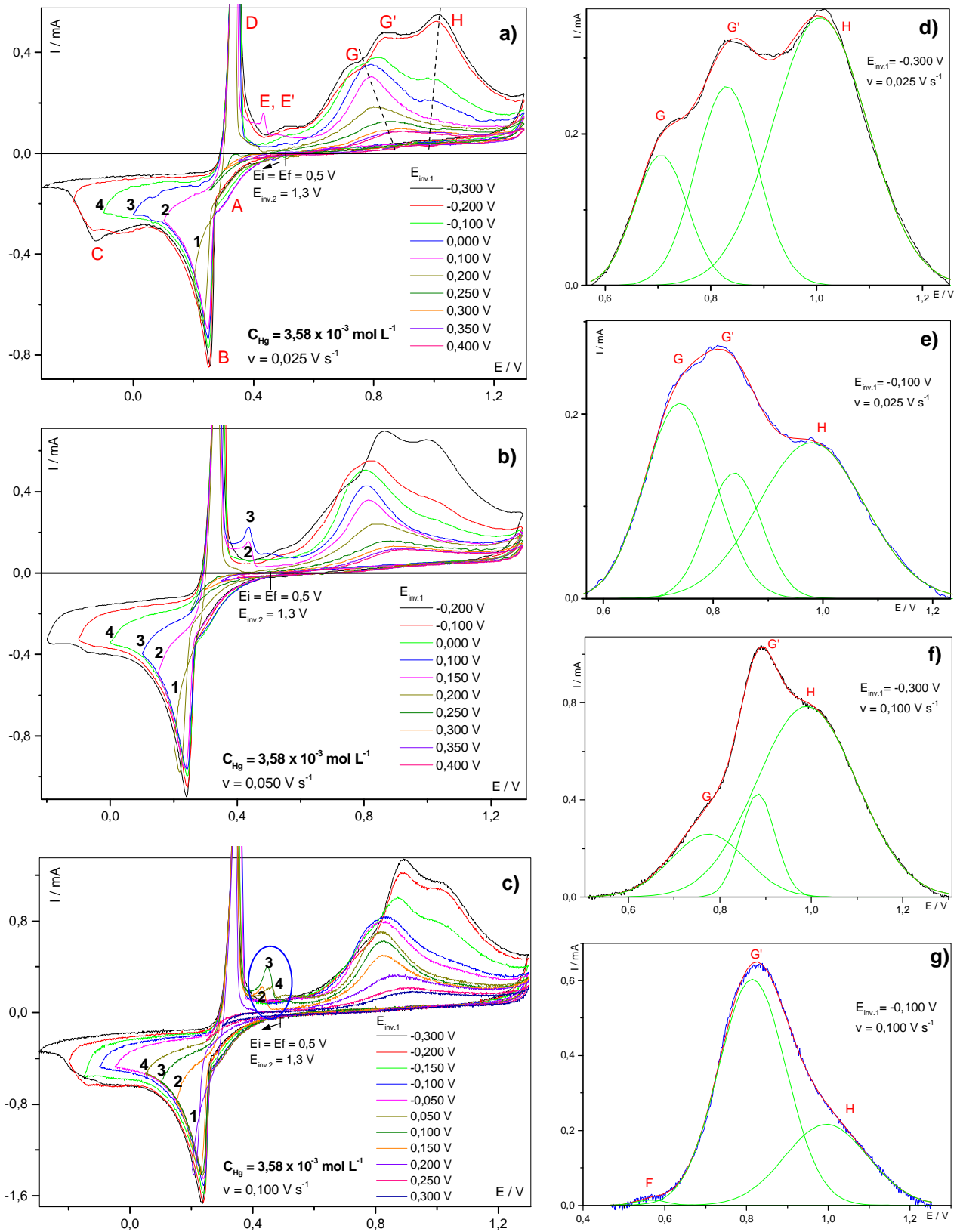
### **6.1.2 Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presentes na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg**

A **Figura 6 a-c** apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo laminar de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m), em solução aquosa de Hg(I) ( $C_{\text{Hg(I)}} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), sob diferentes velocidades de varredura:  $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$  (**Figura 6 a**);  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$  (**Figura 6 b**) e  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$  (**Figura 6 c**), para investigar o efeito do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos presentes na região anódica, de acordo com a **metodologia 2, item 0**.

No programa de perturbação de potenciais, foram feitas inversões da varredura catódica para o seguinte intervalo de potenciais:  $(-0,300 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,400)$  V, avançando-se sobre a região dos picos **A**, **B** e **C**, para se observar as mudanças na resposta eletroquímica dos picos presentes no ramo anódico (picos **D**, **E**, **F**, **G**, **G'** e **H**).

Na **Figura 6 a** é possível observar, com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  sobre o pico **A**, o aparecimento de um pico em  $0,880$  V, como um sinal largo, e sua intensificação com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  sobre a região de depósito do Hg a subpotencial (pico **A**). Tal comportamento sugere, para concentrações elevadas de Hg(I) em solução: 1- a elevada reatividade das primeiras camadas de átomos da superfície; 2- a formação de espécies intermetálicas.





**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg a partir do avanço do potencial de inversão sobre a região catódica dos VC ( $-0,300 \leq E_{inv,1} \leq 0,400$ ) V, para diferentes velocidades  $v$ : **a)**  $v = 0,025$ ; **b)**  $v = 0,050$ ; **c)**  $v = 0,100$   $V s^{-1}$ ; **d-g)** Desconvoluções dos picos F, G, G' e H do ramo anódico dos VC apresentados em **a** e **c**, para  $E_{inv,1} = -0,300V$  (**d,f**) e  $E_{inv,1} = -0,100V$  (**e,g**).  $C_{Hg} = 3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; Área =  $0,49 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) ^\circ C$ .

É interessante, ainda, notar que com o avanço do  $E_{inv.1}$  para valores menores que o potencial do pico **B**, ocorre o aparecimento do pico **E**. A presença deste pico parece, num primeiro momento, ser dependente da escala de tempo do experimento, como podemos observar na **Figura 6**.

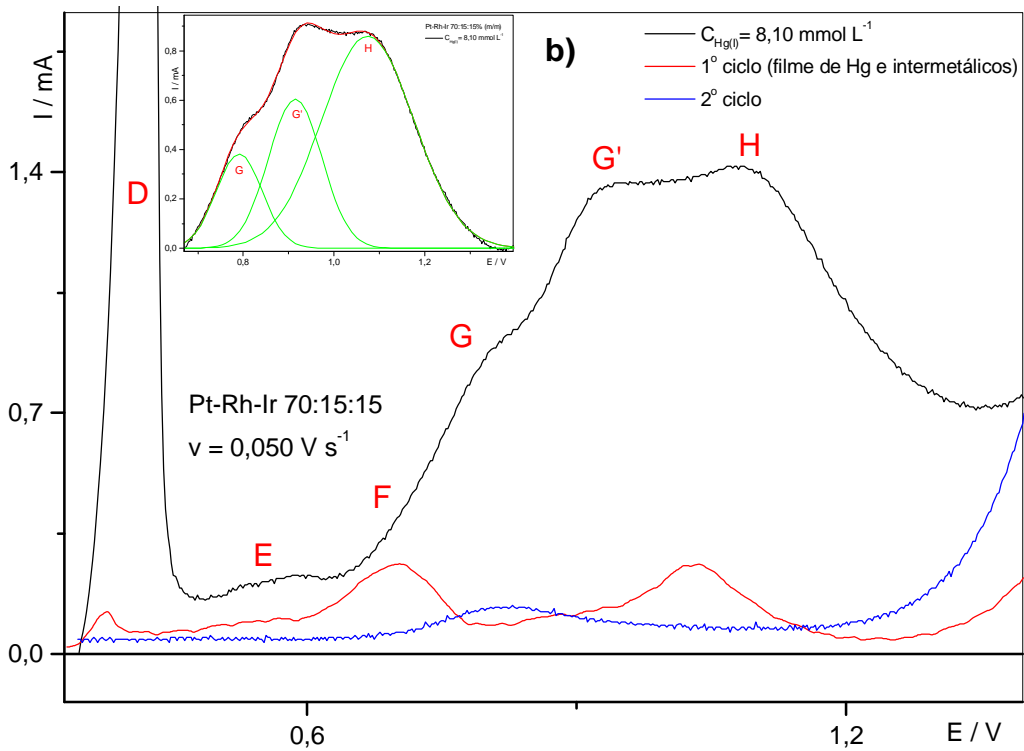
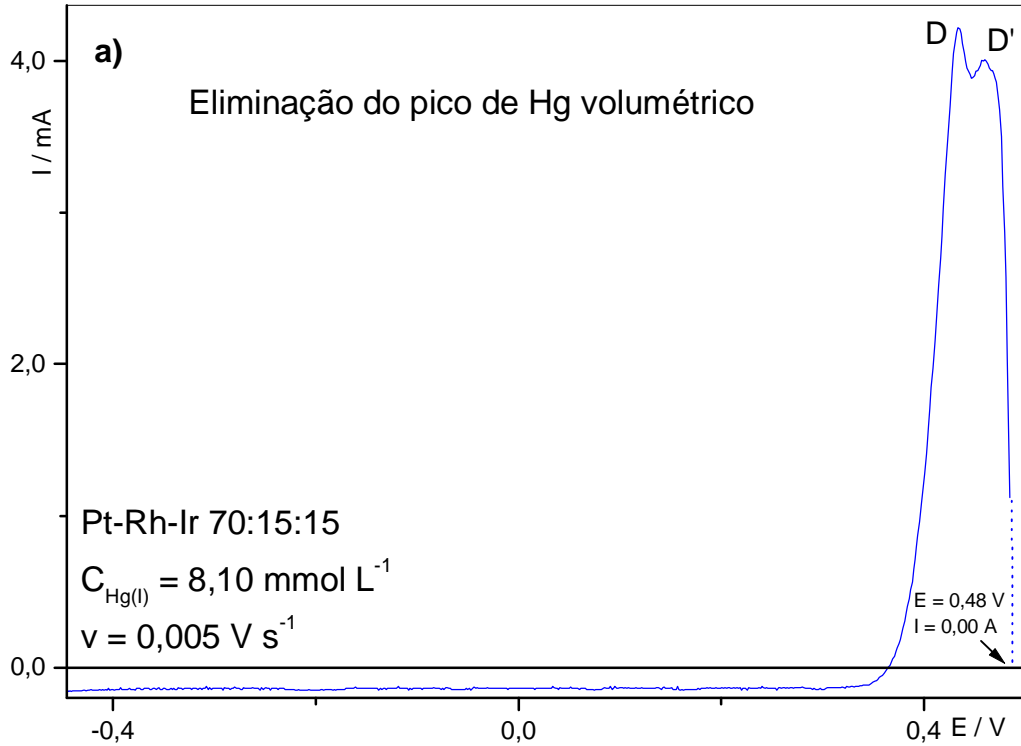
Da mesma forma, ao proceder-se o avanço do  $E_{inv.1}$  sobre a região de potenciais compreendida entre os picos **B** e **C** ( $E = -0,125$  V) ocorre a intensificação do pico **G** presente em  $0,880$  V, com o seu concomitante deslocamento para valores de potenciais menores, até atingir o valor  $0,800$  V, a partir do qual o mesmo se desdobra em dois sinais, **G** e **G'**.

Pode ser notado, também, que com o avanço sobre a região do pico **C**, nas curvas de **2 a 4** da **Figura 6 a, b e c**, surge um novo pico, denominado pico **H** ( $E_p = 1,010$  V). Este pico é intensificado com o avanço do potencial de inversão, para valores de  $E_{inv.1}$  mais negativos, atingindo seu máximo para o  $E_{inv.1} = -0,300$  V, para  $v = 0,025$  V s<sup>-1</sup>.

Para valores de velocidade de varredura superiores a  $0,025$  V s<sup>-1</sup>, o pico **G'** prepondera sobre o pico **H**, conforme discutido anteriormente, no **item 6.1.1**. Comportamento desta natureza foi observado nos voltamogramas cíclicos obtidos para os sistemas Pt-Hg [8,18], Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [8,9,14,15,33] e Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [9] para os quais foram determinadas as espécies intermetálicas PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>.

### **6.1.3 Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) preparados por via Eletroquímica.**

A **Figura 7 a** apresenta o voltamograma linear obtido para a remoção do Hg volumétrico, e a **Figura 7 b** uma comparação entre os voltamogramas cíclicos, obtidos anterior (curva em preto) e posteriormente (curvas em vermelho e azul) à remoção do Hg volumétrico e oxidação do filme de intermetálicos presente sobre o substrato de Pt-Rh-Ir. Os voltamogramas de varredura linear e cíclico foram obtidos empregando a **metodologia 4, item 5.3.4**. Podemos observar também na **Figura 7 a** a existência de dois picos de remoção de Hg volumétrico, semelhante aos apresentados nas **Figuras 4 a e 5 d**.



**Figura 7:** **a)** Varredura para eliminação do Hg volumétrico (picos **D** e **D'**) para concentração de Hg(l):  $C_{\text{Hg(l)}} = 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; velocidade de varredura:  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ ; **b)** Comparação entre a voltametria cíclica anterior e posterior à remoção do Hg volumétrico para velocidade de varredura:  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ . Área =  $0,32 \text{ cm}^2$ .

Na **Figura 7 b**, observamos que o primeiro ciclo (curva em vermelho), obtido após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico (**Figura 7 a**) e na ausência de mercúrio em solução (troca de solução matriz), ainda revela a presença de uma pequena quantidade de Hg volumétrico (pico **D**) no filme. Também podemos observar dois picos, **F** e **H**, demonstrando que muito possivelmente há a presença de um filme de Hg líquido (pico **F**) e que os intermetálicos correspondentes ao pico **G** e **G'** foram consumidos na formação de Pt-Hg<sub>4</sub>, atribuído ao pico **H**. Já na curva em azul (2º ciclo), observamos que o filme de intermetálicos foi destruído, ocasionando o desaparecimento dos picos observados no 1º ciclo, confirmando que: 1) os picos observados nesta região não são devidos a processos em solução, mas de oxidação das espécies de intermetálicos presentes na superfície do eletrodo; 2) com o aumento do número de ciclos, o desaparecimento dos picos é atribuído à oxidação do filme de intermetálicos.

Também é importante observar que os voltamogramas apresentados anteriormente apresentam perfis IxE semelhantes, quando comparados aos obtidos para o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [23], situação para a qual foram observadas pelo menos quatro fases distintas sobre o sistema (PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>-evidenciadas por difratogramas de raios X).

#### **6.1.4 Estudo de Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG) do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg**

A termogravimetria foi empregada para: estudar o comportamento térmico das reações que ocorrem entre o mercúrio e o substrato; obter os intermediários do processo de dessorção térmica e proceder à comparação dos resultados térmicos com aqueles obtidos anteriormente na voltametria cíclica.

Os eletrodos laminares de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) foram preparados de acordo com a metodologia descrita no **item 4.1.3** (Construção dos eletrodos), e a deposição do Hg foi feita por via eletroquímica (voltametria cíclica), empregando-se a **metodologia 3, item 5.3.3**.

Anterior à obtenção das curvas TG/DTG simultâneas, foram efetuadas as operações de verificação, para assegurar a confiabilidade dos resultados, seguindo-se as instruções fornecidas pelo fabricante do equipamento [70], e para uma maior confiabilidade dos resultados e verificar a repetitividade, foram obtidas duas curvas para cada programa de aquecimento empregado.

As **Figuras 8 a** (TG) e **8 b** (DTG) apresentam as curvas (TG / DTG), empregando diferentes razões de aquecimento (2,5; 5 e 7°C min<sup>-1</sup>), obtidas para a remoção térmica das diferentes espécies de Hg, formadas a partir do Hg eletrodepositado, presentes sobre o substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m).

As curvas TG da **Figura 8 a** mostram perfis similares para as curvas **2** e **3**, obtidas para as razões de aquecimento de 5 e 7,5 °C min<sup>-1</sup> onde ocorre a dessorção do Hg eletrodepositado em uma única etapa. Por outro lado, a curva **1**, obtida para a razão de aquecimento de 2,5 °C min<sup>-1</sup>, revela tratar-se de um processo ocorrendo em três etapas consecutivas. Tais etapas estão relacionadas à presença das espécies intermetálicas de Pt e de Rh.

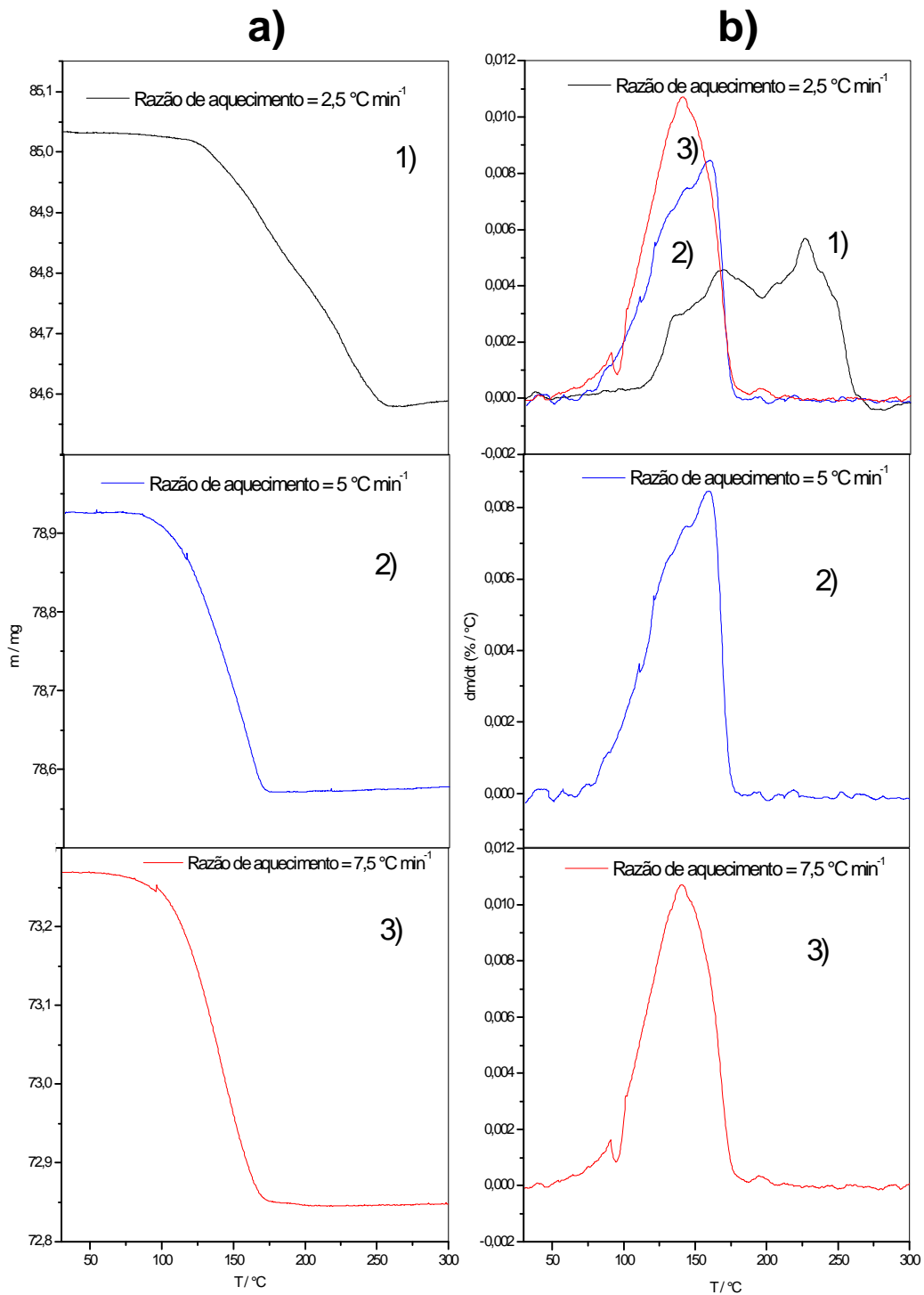
A **Figura 8 b**, curvas **1** a **3**, apresentam as curvas DTG, obtidas pela derivação matemática das curvas da **Figura 8 a**. A curva **1** confirma o processo de dessorção térmica do Hg ocorrendo em três etapas, sendo estas etapas consecutivas.

A ausência das etapas intermediárias, observadas para as curvas **2** e **3** (TG/DTG), está relacionada diretamente com a razão de aquecimento empregada (tempo de residência do Hg volumétrico sobre o substrato).

Para a amostra submetida a razão de aquecimento de 2,5 °C min<sup>-1</sup>, curva **1**, o tempo de residência do Hg volumétrico, para o intervalo de temperaturas de 30 a 130 °C, corresponde a 40 min. Por outro lado, para a razão de aquecimento de 7,5 °C min<sup>-1</sup> este valor é reduzido para 13 min.

Assim, para a curva **1**, considerando-se o elevado tempo de contato Hg - substrato, somado ao fato do aumento da solubilidade da Pt e do Rh no Hg<sub>(l)</sub> com o avanço da temperatura [14,26] e a espontaneidade da reação, o resultado é a formação dos compostos intermetálicos de Rh e de Pt. Deve-se considerar que, a perda de massa para o processo de dessorção total do Hg equivale a 0,453 mg (0,53%). Com tal massa, o tempo de contato e a temperatura revelam-se como fatores importantes para a formação dos intermetálicos.

Uma comparação das curvas TG e DTG da **Figura 8** com as curvas obtidas para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m), **Figura 24**, confirma, não só a ausência do Hg volumétrico sobre o substrato de Pt-Rh-Ir (**Figura 8 a**, curva **1**), como o efeito da presença do intermetálico do Rh, o que permite o aparecimento do desdobramento da etapa de decomposição do intermetálico da Pt (PtHg<sub>4</sub>) passando pelo intermediário PtHg<sub>2</sub> [14], favorecendo o aparecimento das etapas intermediárias observadas na **Figura 8 a1** e **b1**.



**Figura 8:** Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas para o sistema Pt-Rh-Ir-Hg empregando diferentes razões de aquecimento, curva: 1) 2,5; 2) 5,0; 3) 7,5 °C min<sup>-1</sup>; vazão de N<sub>2</sub> = 150 mL min<sup>-1</sup>; massa inicial indicada na figura. Área = 0,35 cm<sup>2</sup>. A Figura b1 apresenta a superposição das curvas DTG obtidas para as diferentes razões de aquecimento.

Desta forma, as etapas de perda de massa ( $\Delta m$ ), apresentadas na curva **2** das **Figuras 8 e 24**, podem ser atribuídas a:

1ª etapa – remoção de Hg(0), presente sobre a superfície do novo substrato (Hg atividade), no intervalo de temperaturas de 30 a 144 °C, com  $\Delta m = 0,057$  mg (0,07% da massa inicial);

2ª etapa – decomposição térmica do intermetálico de Pt, PtHg<sub>4</sub>, conforme segue:



no intervalo de temperaturas compreendido entre 144 e 190 °C, com  $\Delta m = 0,180$  mg (0,21% da massa inicial);

3ª etapa – decomposição térmica do intermediário PtHg<sub>2</sub>, proveniente da decomposição térmica do PtHg<sub>4</sub>, e do RhHg<sub>2</sub>, conforme segue:



no intervalo de temperaturas compreendido entre 190 e 260 °C, com  $\Delta m = 0,216$  mg (0,25% da massa inicial).

Para temperaturas acima de 260 °C, empregando uma baixa razão de aquecimento (2,5 °C min<sup>-1</sup>), observou-se um aumento gradativo da massa (processo de cinética lenta), com a formação de um patamar de estabilidade, seguido de uma única etapa de perda de massa entre 590 e 620 °C. A formação e a remoção deste óxido foi atribuída ao Hg removido das subcamadas do substrato, confirmado pela microanálise por EDX.

Em conexão com os resultados de voltametria cíclica (**Figuras 4 a 6**), a primeira etapa (dessorção de Hg volumétrico) está correlacionada ao pico **F** (E = 0,750 V; oxidação do Hg(0) que "molha" a superfície do novo substrato), a segunda e a terceira etapas correspondem aos picos **G**, **G'** e **H** (E = 0,831 V ; E = 0,960 V; E = 1,020 V; oxidação das espécies intermetálicas: Pt-Hg, Pt-Hg<sub>2</sub>, Rh-Hg<sub>2</sub> e Pt-Hg<sub>4</sub>).

### **6.1.5 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) preparado por via eletroquímica.**

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

A **Figura 9 a** apresenta o resultado da microanálise obtida para uma amostra submetida ao processo de deposição e remoção eletroquímica do Hg para a condição de remoção “total” do Hg ( $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$ ,  $I = 0 \text{ A}$ ). O resultado indica a presença de Hg na superfície do eletrodo e, portanto, não há remoção total deste mercúrio.

A **Figura 9 b** apresenta o resultado para uma amostra submetida ao mesmo processo mencionado acima, porém, para a condição de remoção parcial do mercúrio ( $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ). Nesta condição, observamos a presença de Hg, que se encontra prioritariamente na forma de intermetálicos.

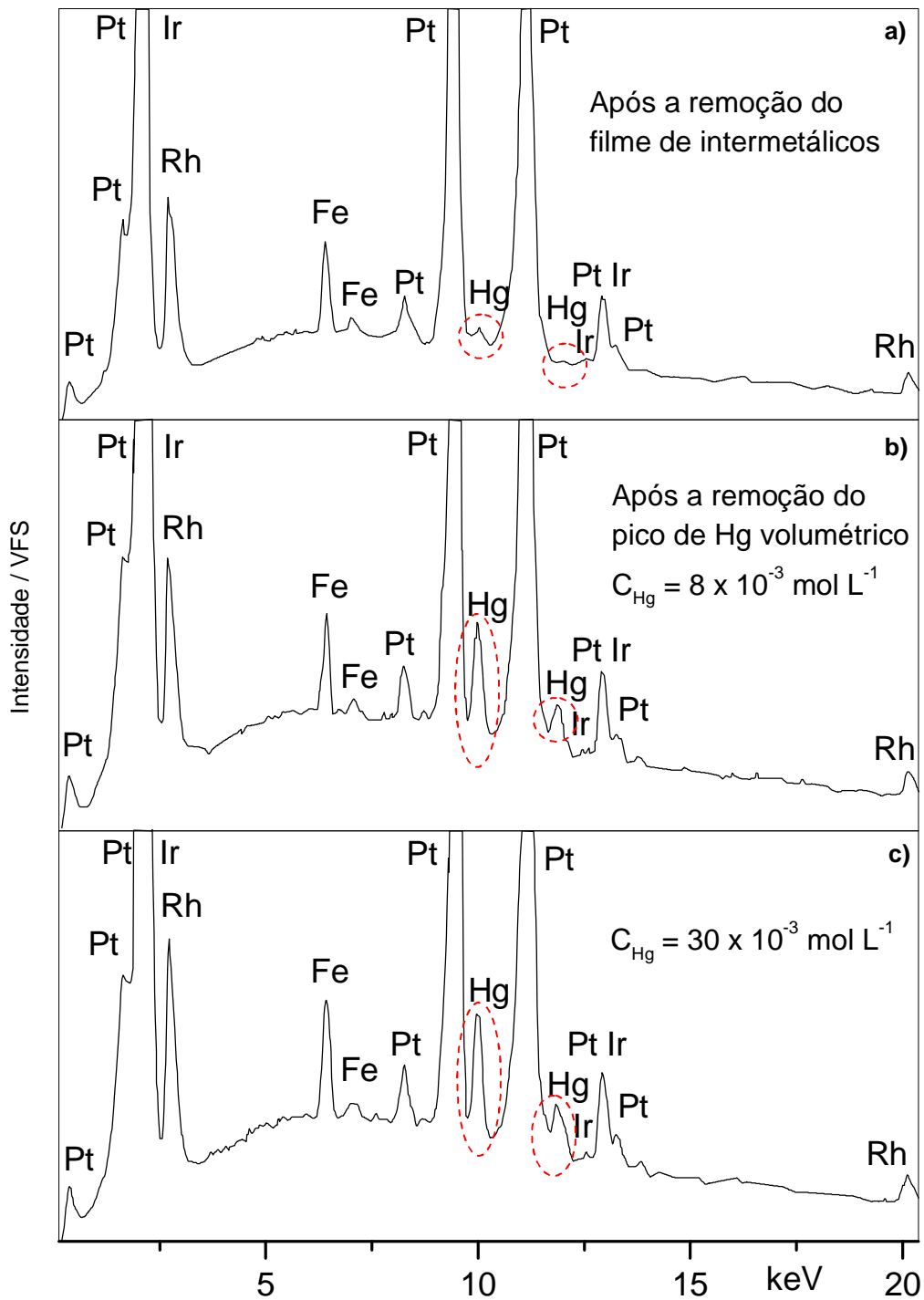
A **Figura 9 c** apresenta o resultado para uma amostra submetida apenas ao processo de deposição eletroquímica, revelando uma maior intensidade dos picos correspondentes ao Hg.

Podemos observar também na **Figura 9 a** a presença de ferro, mas não foi identificada a origem desta “contaminação”, que pode ser proveniente do contato da lâmina de trabalho com o contato elétrico (garra jacaré).

Para a amostra submetida à remoção parcial do Hg (**Figura 9 b**) os resultados indicam raias intensas de Hg o que sugere a presença de grande quantidade de Hg sobre o substrato. Este mercúrio está presente na forma de um filme de intermetálicos do tipo PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>.

Comportamento desta natureza foi observado para os sistemas de Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [8,14], Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [28,31,23], Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg [26,25], Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [16-19].





**Figura 9:** Espectro de EDX obtidos para amostras submetidas à voltametria cíclica: **a)** para a remoção do Hg(0), com a remoção do filme de intermetálicos em 1,30 V para condição de  $I = 0 \text{ A}$ ; **b)** para a remoção parcial do Hg(0) em 0,48 V para a condição de  $I = 0 \text{ A}$ ; **c)** para a obtenção de filme de Hg e intermetálicos, para  $C_{\text{Hg}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_{\text{feixe}} = 40 \text{ keV}$ ;  $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$ ; VFS: 2048.

### 6.1.6 Microanálise por EDX da superfície do substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) preparado por via térmica

As amostras preparadas a partir da remoção térmica do Hg foram submetidas a microanálise por EDX e os espectros encontram-se na **Figura 10 a-d**.

Os resultados da microanálise revelaram grande quantidade de Hg presente na amostra, para o final da primeira etapa de perda de massa da curva TG (140 °C) (**Figura 10 a**), devido à presença de um filme de intermetálicos cobrindo o substrato conforme caracterizado a partir dos resultados de micrografia eletrônica de varredura (**item 6.1.8**).

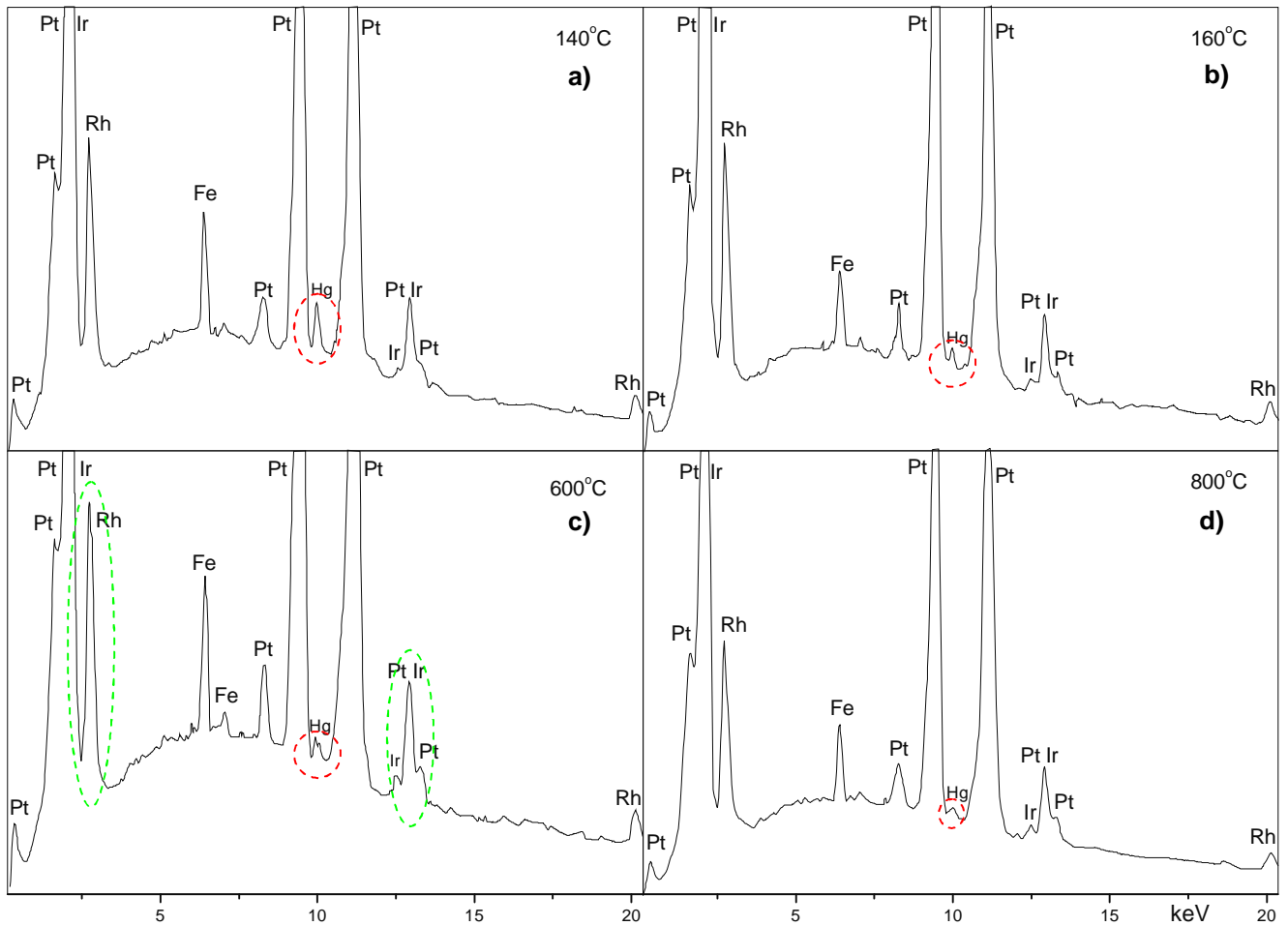
As **Figuras 10 b e 10 c** apresentam os resultados de microanálise por EDX obtidos para o final da segunda (160 °C) e terceira etapas da curva TG (600 °C) respectivamente. A **Figura 10 c** revelou um enriquecimento em Pt, Rh e Ir, devido ao fato de parte dos metais pertencentes às primeiras camadas do substrato estarem presentes na fase volume do Hg, de modo que a evaporação do Hg e a decomposição térmica dos intermetálicos resultam na redeposição dos metais (Pt e Rh) sobre o substrato. Observamos também, na **Figura 10 c**, que o pico de Rh é o mais intenso, pois se levarmos em consideração as diferenças de solubilidade dos metais nobres no Hg, podemos sugerir que ocorre um processo de segregação do Rh devido à sua menor solubilidade.

A **Figura 10 d** apresenta os resultados de microanálise por EDX para a amostra submetida ao aquecimento até 800 °C. Podemos constatar que nesta condição onde poderíamos esperar que todo o Hg teria sido removido, ainda há a presença do sinal de Hg, ainda que em mínima quantidade, devido ao Hg difundido nas subcamadas do substrato.

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

1 - a amostra aquecida até o final da primeira etapa de perda de massa da curva TG (140 °C) se comporta de maneira similar à amostra obtida após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico ( $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ );

2 - para a temperatura de 800 °C os resultados são muito semelhantes àqueles obtidos por VC para a condição de  $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .



**Figura 10:** Espectro de EDX obtidos para amostras submetida ao tratamento térmico (TG) para a remoção do Hg(0) e intermetálicos, para a temperatura final de cada etapa de perda de massa: **a)** 140 °C; **b)** 160 °C; **c)** 600 °C ; **d)** 800 °C.  $E_{\text{feixe}} = 40 \text{ keV}$ ;  $t_{\text{aquisição}} = 300 \text{ s}$ ; VFS: 2048.

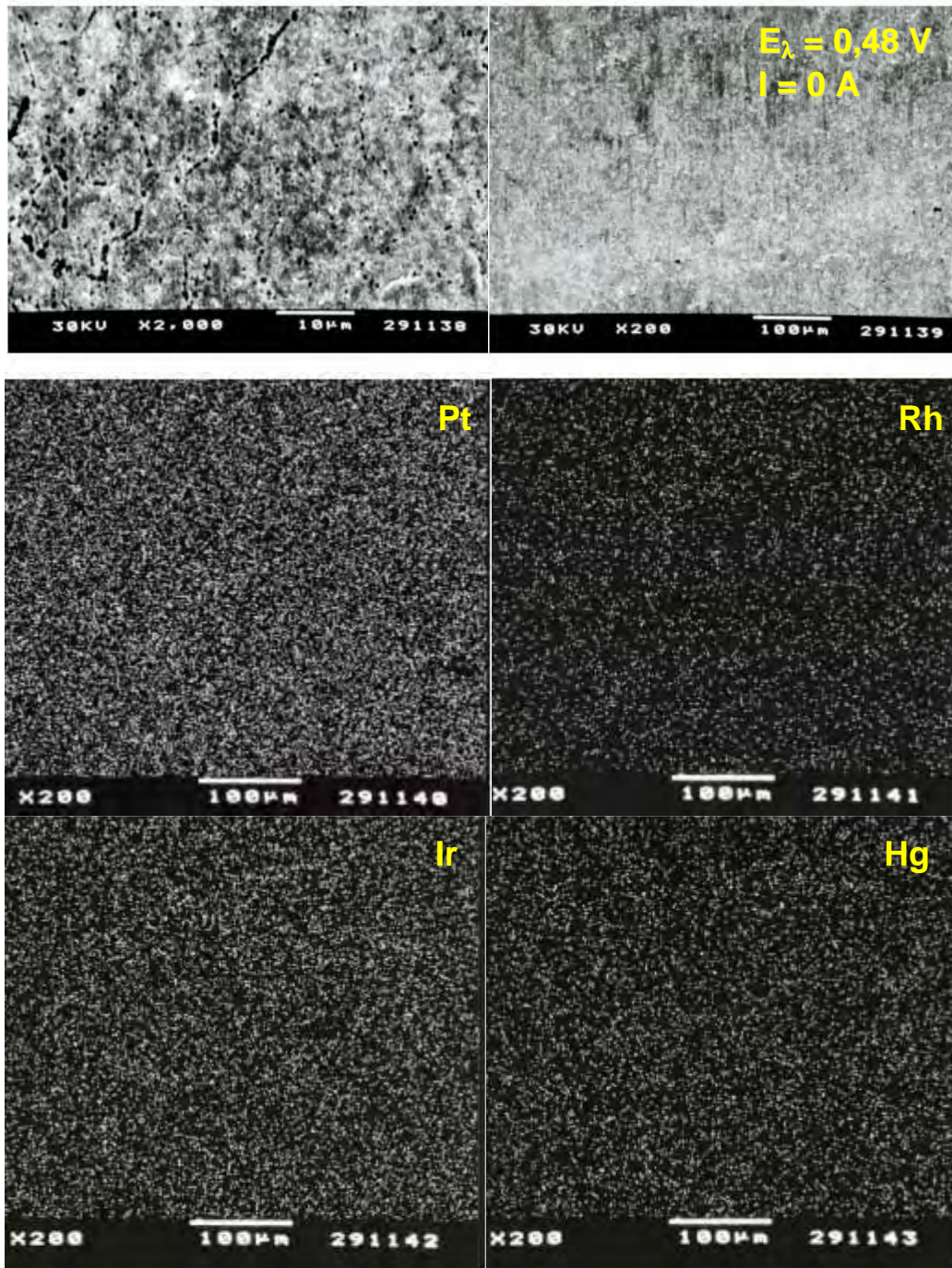
### 6.1.7 Microscopia eletrônica de varredura: micrografia e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, para amostras preparadas por voltametria cíclica.

A **Figura 11** apresenta a microscopia obtida para a amostra submetida à voltametria cíclica com interrupção da varredura em  $E_{\lambda} = 0,48$  V para a condição de  $I = 0$  A, ou seja, após a oxidação do Hg volumétrico e anterior à oxidação dos intermetálicos na região anódica da varredura. A imagem revela: 1) a presença de um filme de intermetálico, aumentando a rugosidade do substrato; 2) para uma avaliação mais cuidadosa, podem ser vistos alguns contornos de grão.

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

Os resultados de mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg, apresentados na **Figura 11**, permitiram observar uma distribuição aparentemente homogênea do Hg sobre a superfície do substrato e a ausência do ataque preferencial sobre a região de contorno de grão, constatando, portanto, o ataque por parte do Hg sobre o grão e também à região de contorno de grão, porém, em menor intensidade do que o observado para os sistemas Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg [28,31,23], Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [8,14], Pt(puro)-Hg [8,13]. Estes resultados permitem sugerir um ataque aparentemente homogêneo à superfície do substrato, em concordância com o resultado de microanálise por EDX, obtido para a amostra preparada por via térmica. Comportamento dessa natureza se aproxima do observado para o sistema Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg para o qual ocorre, da mesma forma, um ataque homogêneo sobre a superfície. Por outro lado, se distancia do observado para os sistemas da Pt<sub>puro</sub>-Hg [8-13] e Pt-Rh 90:10% (m/m) [8,16-19,14], para os quais o Hg promove um ataque significativo ao contorno de grão e à superfície deste, enquanto que, para o sistema Rh<sub>puro</sub>-Hg [1-3], verifica-se um ataque preferencial à superfície do grão em detrimento à região de contorno do grão. Tal fato está relacionado à diminuição do ângulo de contato do Hg líquido com a superfície do Rh.

Devemos observar que para cada mapeamento de elementos efetuado, o equipamento de microscopia descontou o ruído, fazendo cinco repetições de varredura.



**Figura 11:** micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .  $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ .

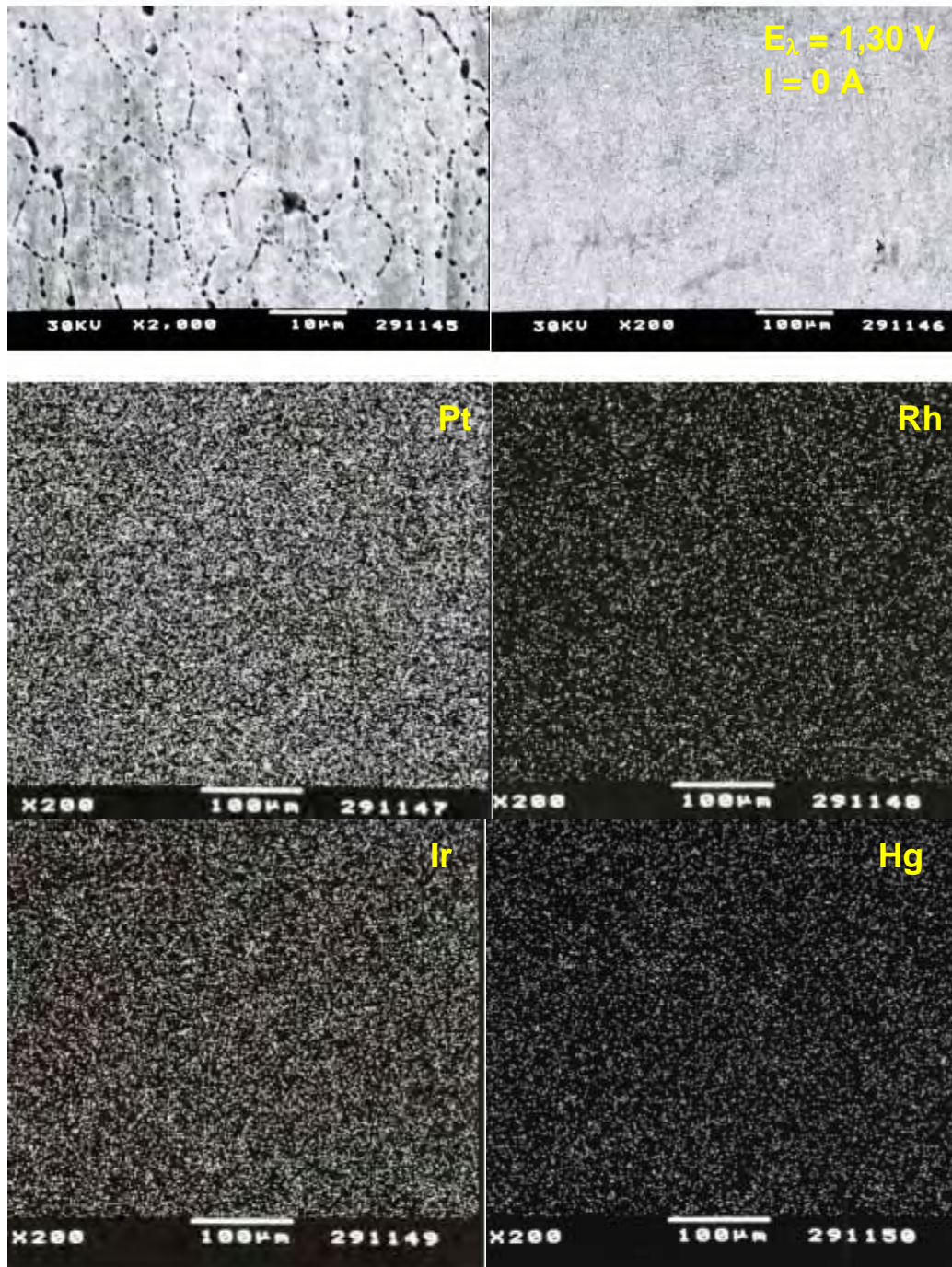
A **Figura 12** apresenta as microscopias das amostras preparadas pela remoção “total” do Hg ( $E_{\lambda} = 1,30$  V, para  $I = 0$  A), revelando uma superfície comprometida após o ataque por Hg, porém, define melhor a região de contorno de grão, quando comparada à figura anterior (**Figura 11**). As microscopias associadas aos resultados de microanálise por EDX e mapeamento dos elementos permitem verificar a existência do Hg difundido nas subcamadas, sugerindo que o Hg, mesmo após a varredura completa, não é totalmente oxidado. Observamos também nos mapeamentos apresentados na **Figura 12** um enriquecimento de Pt, Rh e Ir, em relação à **Figura** anterior, devido a redeposição desses metais com a remoção do Hg, e este comportamento também é observado com a decomposição de compostos intermetálicos, por termogravimetria, conforme discussões apresentadas no **item 6.1.6** e no **item** a seguir.

#### **6.1.8 Microscopia eletrônica de varredura: micrografia e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg da superfície do sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, para amostras preparadas por termogravimetria.**

A **Figura 13** apresenta a micrografia eletrônica de varredura obtida para a lâmina aquecida até o final da primeira etapa da curva TG (140 °C). Esta figura revela a presença de um filme de intermetálicos uniformemente distribuído sobre a superfície, em concordância com os resultados observados para o mapeamento de elementos, sugerindo uma certa homogeneidade da superfície.

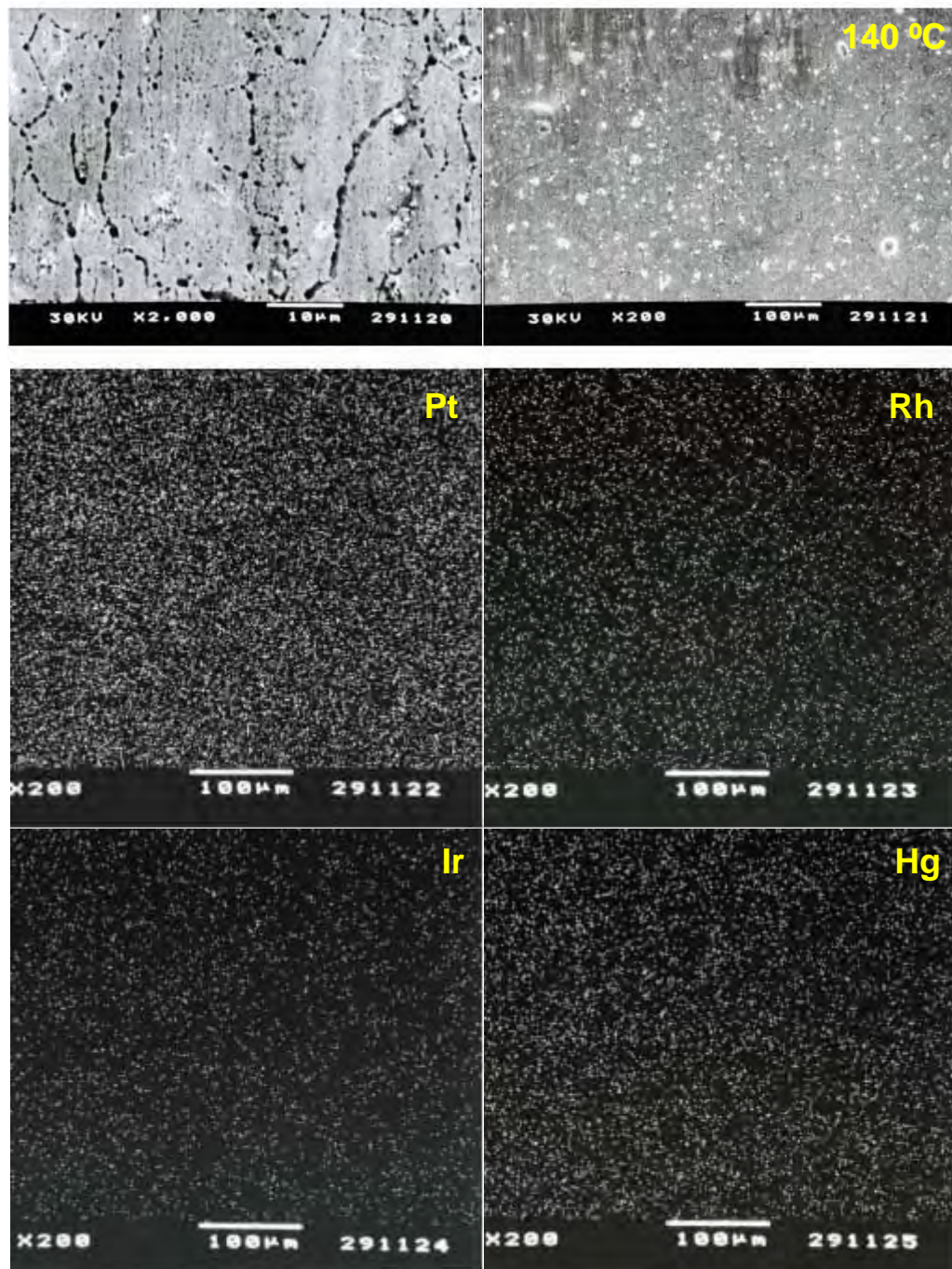
A presença de rachaduras no filme de intermetálicos aumenta a rugosidade do sistema, além de permitir o acesso do Hg às camadas inferiores (subcamadas), favorecendo a dissolução da Pt e do Rh presentes no substrato. Tais rachaduras também têm sido observadas nos sistemas anteriormente estudados (Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg, Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg, Pt(pura)-Hg). A **Figura 13** apresenta também os resultados do mapeamento dos elementos para Pt, Rh, Ir e Hg, revelando uma grande quantidade de Hg presente sobre o substrato e uma distribuição homogênea do Hg sobre a superfície, cobrindo os grãos e a região de contorno do grão.





**Figura 12:** micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção eletroquímica dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .  $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ .





**Figura 13:** micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica do Hg volumétrico, para  $T_f = 140$  °C.  $E_{\text{feixe}} = 30$  keV.



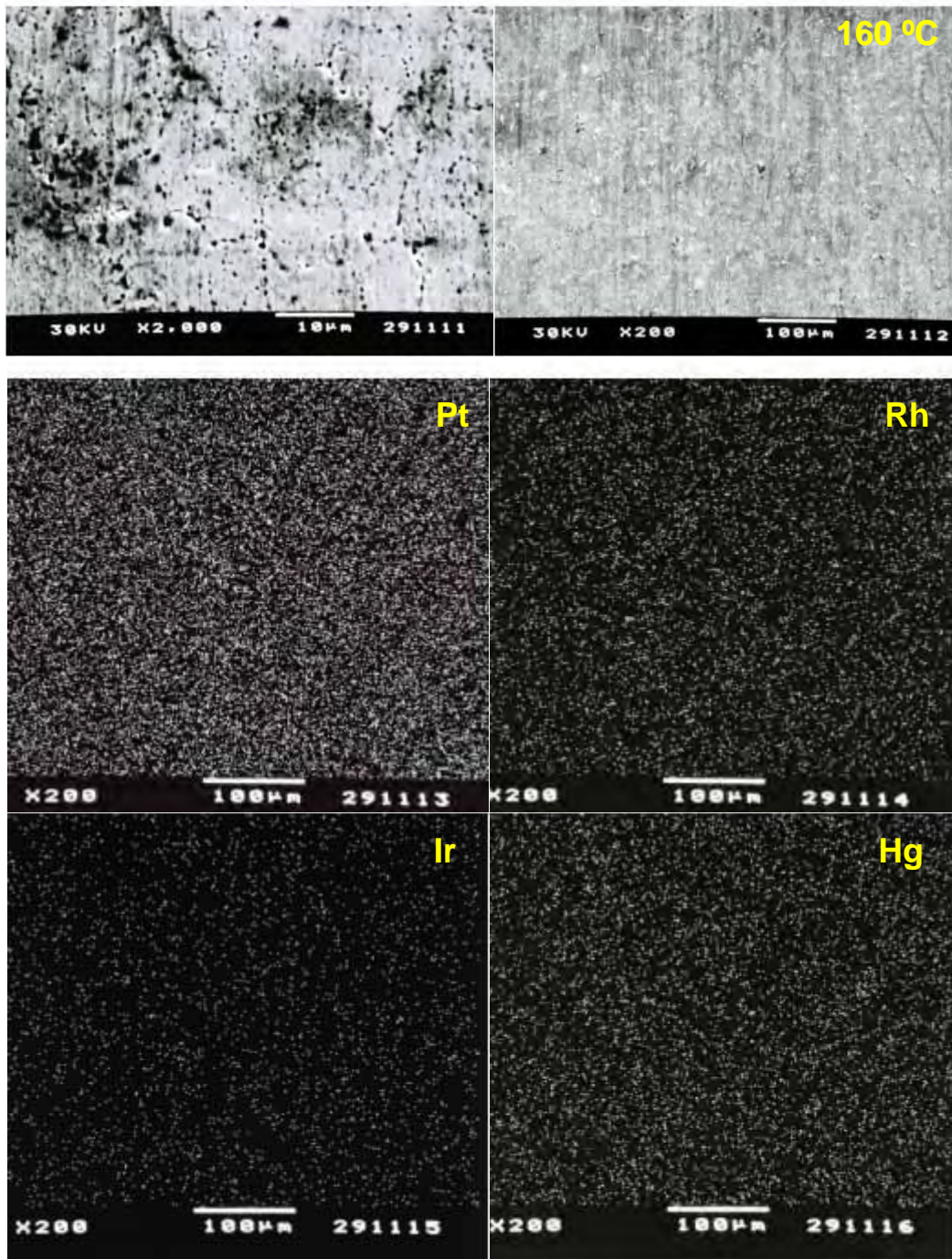
A **Figura 14** apresenta a micrografia eletrônica de varredura obtida para a amostra aquecida até 160 °C, revelando com o aumento de temperatura a destruição do filme de intermetálicos sobre o substrato. O filme já não cobre toda a superfície, denotando a sua remoção parcial. A superfície apresenta-se também rugosa, revelando parte do substrato exposto. Esses resultados, em conexão com os resultados de microanálise por EDX (**Figura 10**), revelam um decréscimo na quantidade de Hg devido à decomposição térmica da espécie  $\text{PtHg}_4$  em  $\text{PtHg}_2$  e  $\text{Hg}_{(v)}$ .

Para a amostra submetida ao aquecimento até a temperatura final da terceira etapa da curva TG (600 °C), a micrografia eletrônica de varredura (**Figura 15**) revela uma superfície menos rugosa, permitindo a visualização dos contornos de grão. Os resultados de mapeamento de Pt, Rh, Ir e Hg revelaram, ainda nesta condição, uma quantidade significativa de Hg na amostra, distribuído homogeneamente sobre a superfície do substrato. Observamos também nesta mesma figura, com a redeposição dos metais, um enriquecimento da superfície, em concordância com os resultados de microanálise por EDX (**Figura 10**), situação esta semelhante à observada com a remoção de intermetálicos por via eletroquímica (**Figura 12**).

A **Figura 16** apresenta a micrografia eletrônica de varredura e os resultados de mapeamento de elementos para a amostra aquecida até 800 °C. A figura revela uma superfície menos rugosa, com o substrato voltando à condição de “branco”, porém, o mapeamento para o elemento Hg ainda revela a presença de mercúrio, em menor quantidade, e em concordância com os resultados de EDX (**Figura 10**), sugerindo que este Hg esteja relacionado ao mercúrio difundido para as subcamadas.

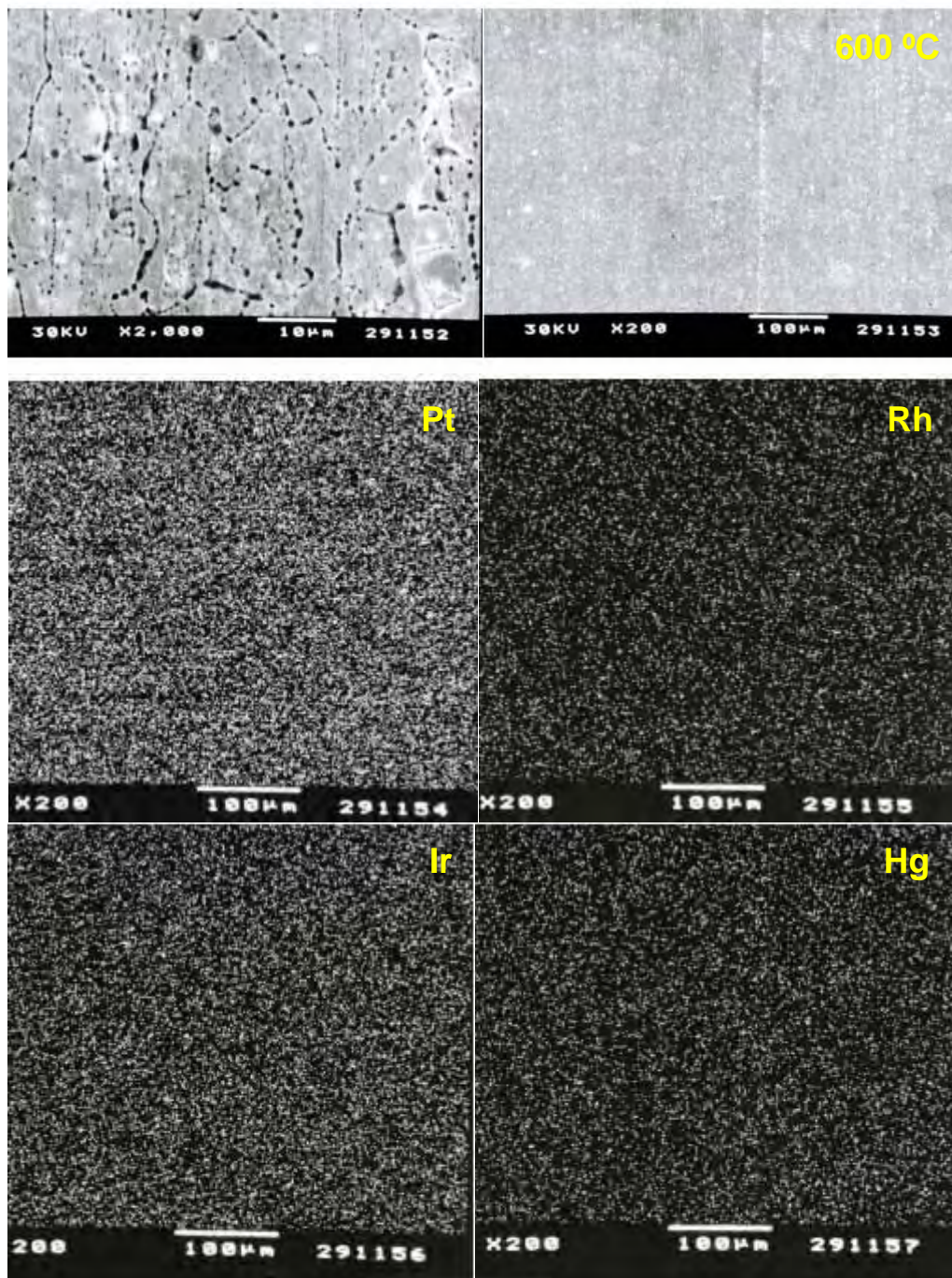
Na **Figura 17**, é apresentada uma comparação dos mapeamentos de elementos Pt, Rh, Ir e Hg, obtidos **a)** após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico, para  $E_\lambda = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ; e **b)** após a remoção eletroquímica dos compostos intermetálicos, para  $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .

A partir desta figura, podemos observar um enriquecimento em Pt, Rh e Ir, na superfície do substrato após a decomposição dos compostos intermetálicos por meio de voltametria cíclica. Este enriquecimento pode ser atribuído ao fato de que ao remover o mercúrio, ocorra uma redeposição dos metais que estão na forma de amálgama. Devemos observar também, que estes resultados de mapeamento de elementos estão em concordância com os resultados de XRD (item **6.1.9**).



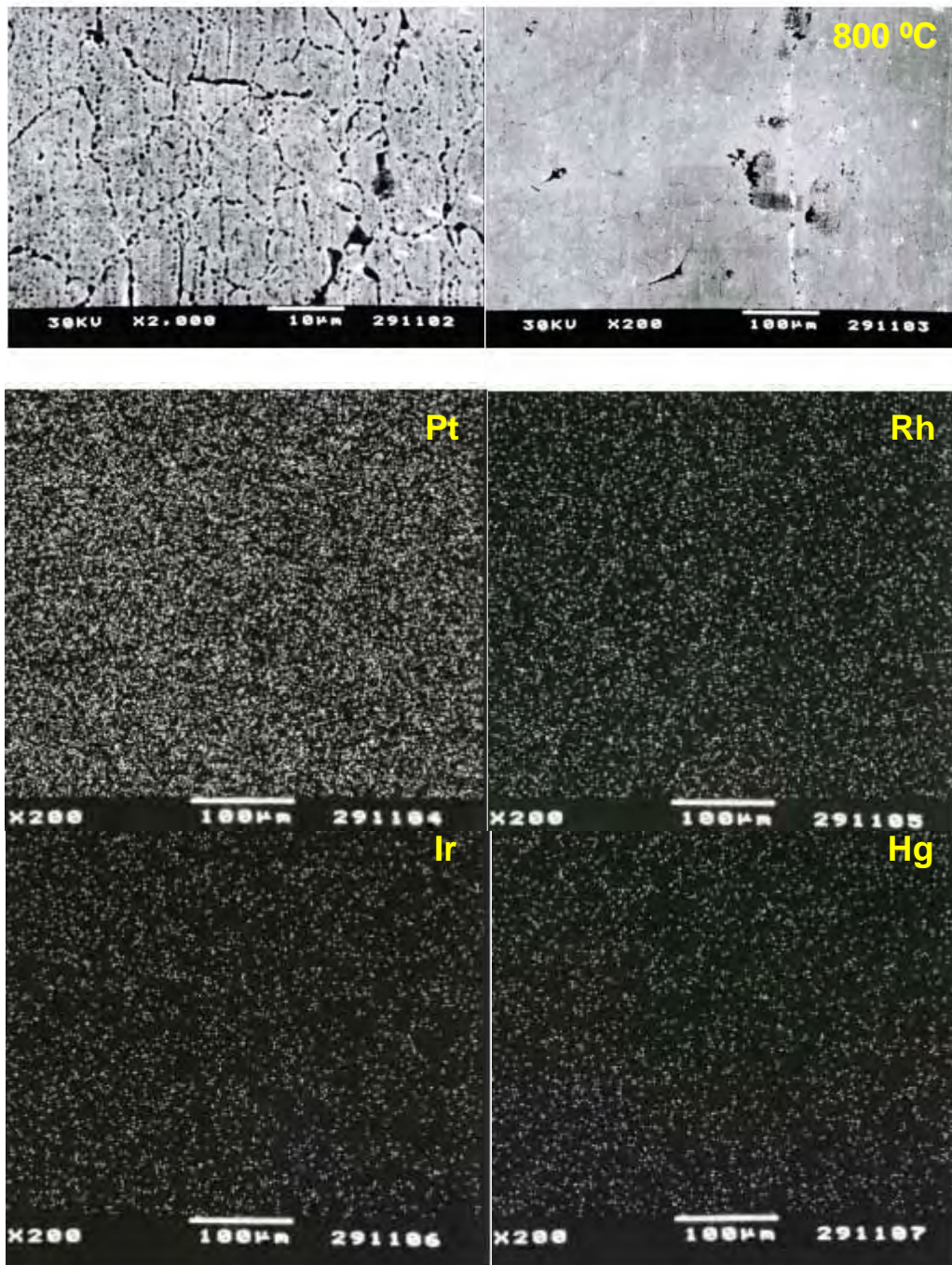
**Figura 14:** micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para  $T_f = 160\text{ °C}$  (final da 2ª etapa de perda de massa na curva TG).  $E_{\text{feixe}} = 30\text{ keV}$ .



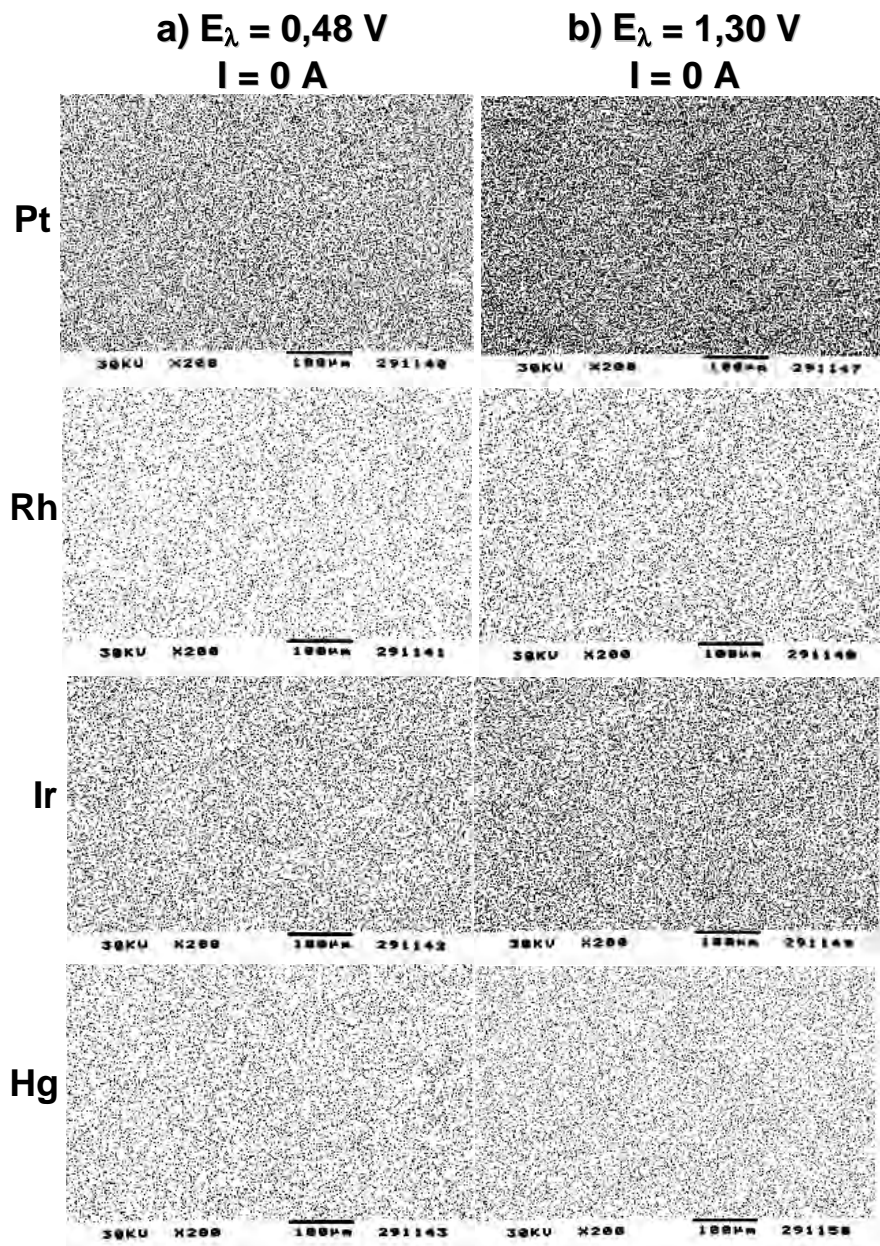


**Figura 15:** micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para  $T_f = 600\text{ °C}$  (final da 3ª etapa de perda de massa na curva TG).  $E_{\text{feixe}} = 30\text{ keV}$ .





**Figura 16:** micrografia eletrônica de varredura (ampliações 2000X e 200X) e mapeamento de elementos (Pt, Rh, Ir e Hg), obtidos após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para  $T_f = 800\text{ °C}$ .  $E_{\text{feixe}} = 30\text{ keV}$ .



**Figura 17:** Comparação dos mapeamentos de elementos Pt, Rh, Ir e Hg, obtidos após a remoção eletroquímica **a)** do Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ; e **b)** dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .  $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ . Observação: as micrografias foram convertidas em negativo para facilitar a visualização dos pontos.

### 6.1.9 Difractometria de Raios X para amostras de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg com tratamento eletroquímico

Foram obtidos difratogramas de Raios X das lâminas de trabalho para as seguintes condições:

- a) após a remoção eletroquímica do pico de Hg volumétrico, para  $E_\lambda = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ;
- b) após a remoção eletroquímica dos compostos intermetálicos, para  $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .

A **Figura 18** apresenta uma comparação entre as duas condições apresentadas acima, na qual podemos observar a existência de quatro picos, cujos valores estão na **Tabela 1**. Para a identificação dos possíveis compostos intermetálicos formados, os valores experimentais foram comparados com os da literatura [77] e com os valores calculados por software [78,79].

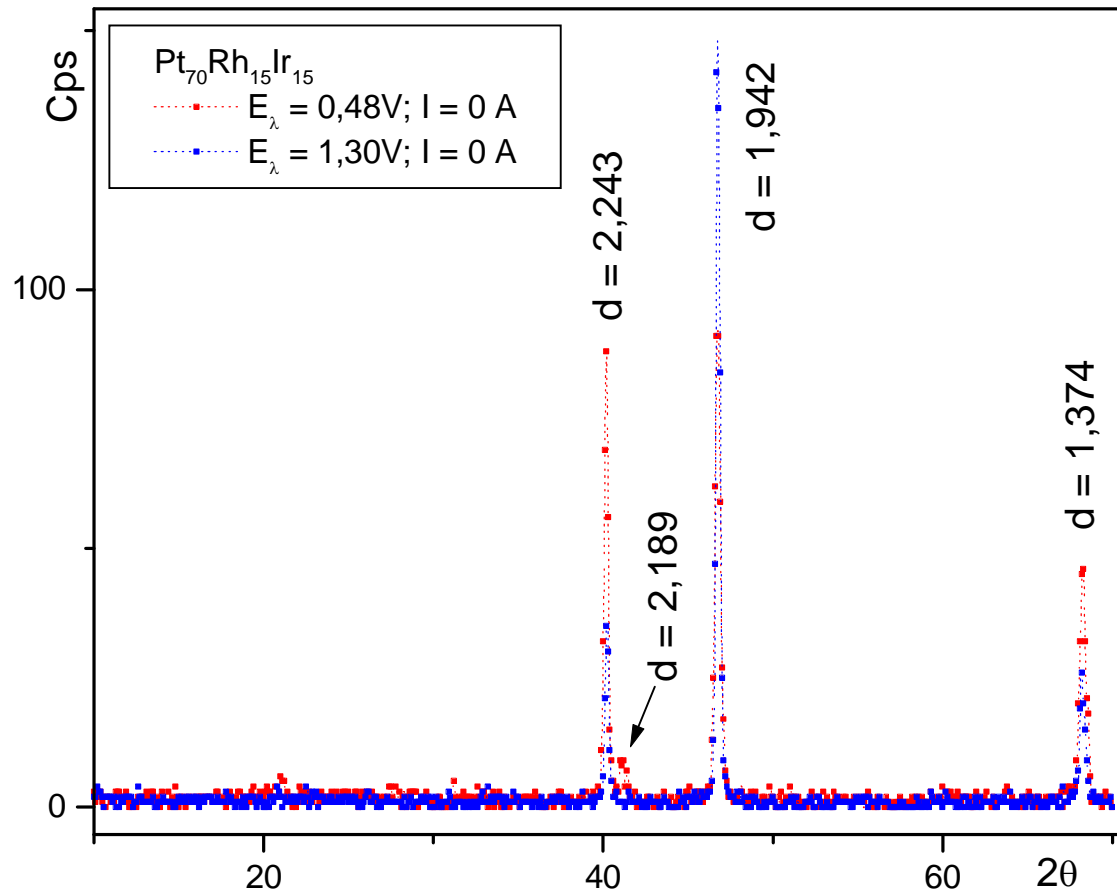
**Tabela 1:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica **a)** do Hg volumétrico, para  $E_\lambda = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ; e **b)** dos compostos intermetálicos, para  $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ . Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
40,20	2,243	Pt / Rh / IrO <sub>2</sub>
41,20	2,189	RhHg <sub>2</sub> / PtHg <sub>4</sub> / PtHg <sub>2</sub>
46,75	1,942	Pt / Rh / Ir
68,25	1,374	PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>

Comparando-se os resultados obtidos da oxidação/remoção do pico de Hg volumétrico com os da remoção de intermetálicos, observados na **Figura 18**, podemos afirmar que:

- 1) a intensidade do pico de IrO<sub>2</sub>, Pt e Rh ( $d = 2,243$ ) diminui com a remoção de intermetálicos, porém devemos observar que a remoção efetiva de óxidos de Ir para o caso de eletrodos de Ir<sub>puro</sub> tem início em 0,6 V na varredura catódica, conforme estudos anteriores [10]. Porém existem evidências de que a redução de óxidos ocorra até a região próxima à descarga de hidrogênio [80];

- 2) o pico dos intermetálicos RhHg<sub>2</sub>, PtHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>2</sub> ( $d = 2,189$ ) desaparece, fato que confirma a oxidação desses intermetálicos;



**Figura 18:** Difratoograma de Raios X das amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica **a)** do Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48 V$  e  $I = 0 A$ ; e **b)** dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30 V$  e  $I = 0 A$ . Radiação:  $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ .

3) o pico referente aos metais do substrato, Pt, Rh, Ir ( $d = 1,942$ ) intensifica, demonstrando o enriquecimento dos metais com a remoção de Hg e decomposição dos intermetálicos; este enriquecimento está em concordância com os resultados de mapeamento de elementos (vide **Figura 17**);

4) o pico dos intermetálicos  $PtHg_2$ ,  $RhHg_2$  ( $d = 1,374$ ) diminui de intensidade, confirmando a oxidação desses compostos.

#### **6.1.10 Difractometria de Raios X para amostras de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg com tratamento térmico**

A **Tabela 2** apresenta os resultados de difratometria de Raios X para as amostras submetidas ao aquecimento em termobalança, para as seguintes temperaturas finais:

a) 140 °C, final da primeira etapa da curva TG, para a qual ocorre a remoção do mercúrio líquido, presente na superfície do substrato;

b) 160 °C, final da segunda etapa de perda de massa, para a qual ocorre a decomposição de  $PtHg_4$ ;

c) 600 °C, final da última etapa de perda de massa, para a qual ocorre formação e remoção de óxidos, junto à remoção do Hg das subcamadas do substrato.

Os resultados apresentados na **Tabela 2** permitiram identificar as espécies intermetálicas presentes no substrato para as diferentes etapas de perda de massa. Observamos que até 140 °C aparecem poucas raias de compostos intermetálicos, porém ao aquecer a amostra até 160 °C, para a qual ocorre a decomposição do  $PtHg_4$ , os difratogramas obtidos apresentam maior número de raias, de maior intensidade. Isto se deve ao fato de ocorrer um aumento da solubilidade da Pt e do Rh no Hg, com o aumento da temperatura e do tempo de contato entre o Hg e o substrato. Em outras palavras, o aumento do tempo de contato e temperatura favorecem a formação de intermetálicos, como observado anteriormente [24].

Para a amostra aquecida até 600 °C observaram-se, prioritariamente, as raias do substrato e óxidos de Hg, que foram removidos das subcamadas do substrato, sendo coerente com os resultados de microanálise por EDX. O mapeamento de elementos e os resultados de EDX permitiram revelar a presença de Hg em amostras aquecidas até 800 °C, como citado anteriormente (**item 6.1.8**).



**Tabela 2:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção térmica do Hg, para as seguintes temperaturas finais das etapas de perda de massa: **a)** 140 °C; **b)** 160 °C e **c)** 600 °C.  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , vazão:  $150 \text{ mL min}^{-1}$ . Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

Temperatura	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
140 °C	40,20	2,24	Pt / Rh / IrO <sub>2</sub>
	46,80	1,94	Pt / Rh / Ir
	68,30	1,37	PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>
160 °C	37,05	2,42	HgO
	38,40	2,34	PtHg / PtHg <sub>2</sub>
	38,75	2,32	Hg
	40,25	2,24	Pt / Rh / IrO <sub>2</sub>
	44,55	2,03	RhHg <sub>2</sub>
	45,25	2,00	Hg
	46,85	1,94	Pt / Rh / Ir
	49,65	1,83	PtHg <sub>2</sub> / HgO
	54,30	1,69	PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>
	55,45	1,66	HgO / HgO <sub>2</sub>
	59,85	1,54	PtHg <sub>4</sub>
	60,75	1,52	Hg
	62,95	1,48	PtHg / HgO
	63,85	1,46	PtHg <sub>4</sub> / PtHg <sub>2</sub>
	65,65	1,42	PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>
	67,15	1,39	PtHg <sub>4</sub> / PtHg <sub>2</sub>
	68,35	1,37	PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>
	69,20	1,36	PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>
69,60	1,35	PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>	
600 °C	40,45	2,23	Pt / Rh / Ir
	47,00	1,93	Pt / Rh / Ir
	56,90	1,62	HgO / RhHg <sub>2</sub>
	62,70	1,48	HgO / PtHg
	68,40	1,37	HgO <sub>2</sub> / PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>
	69,60	1,35	HgO <sub>2</sub> / PtHg <sub>2</sub> / RhHg <sub>2</sub>

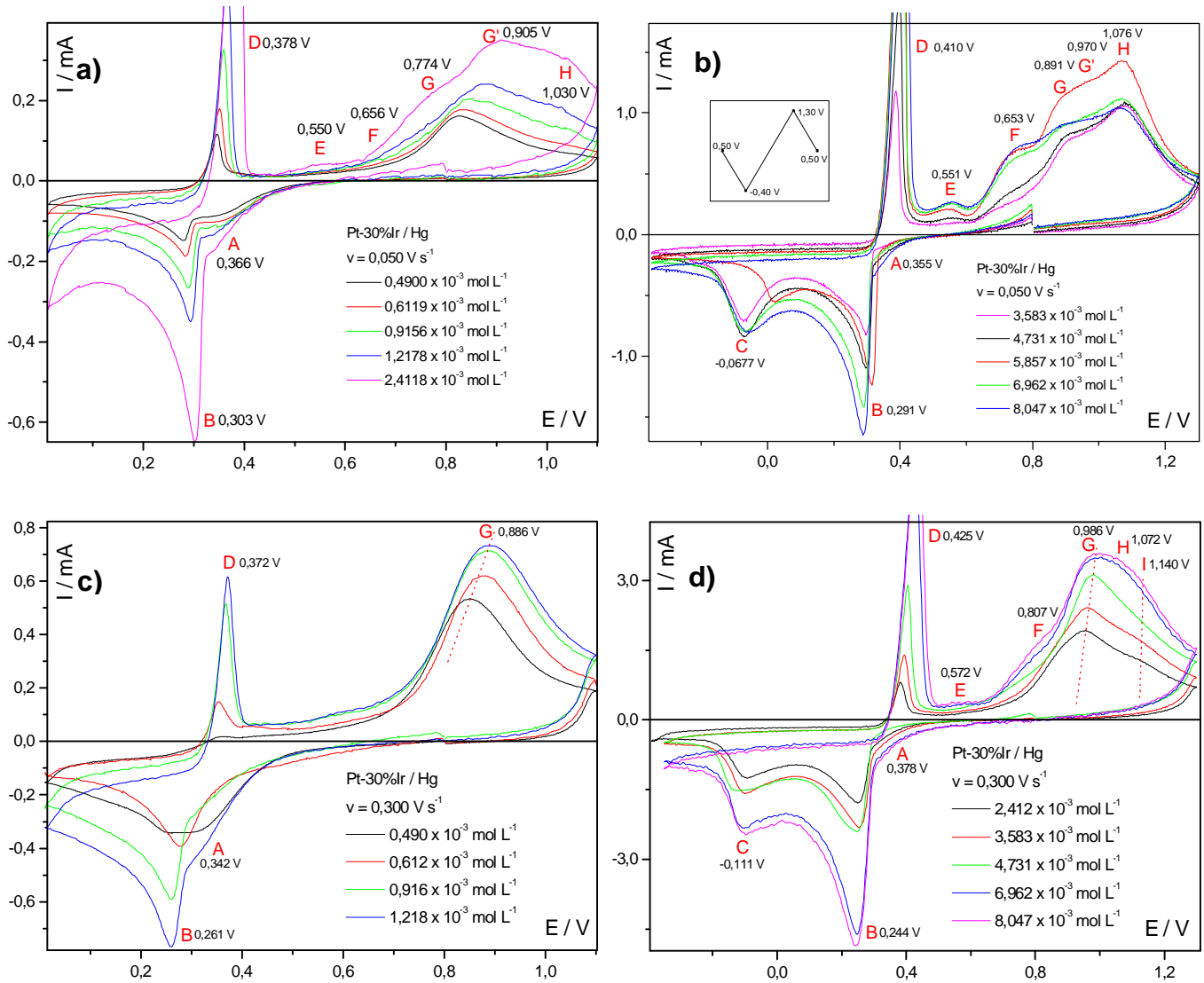
## 6.2. Sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)

### 6.2.1 Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg, em solução de Hg(I)

Na **Figura 19** estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos empregando a **metodologia 1, item 5.3.1**, para o seguinte intervalo de concentrações de Hg(I):  $(0,490 \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 8,05) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , para as velocidades de varredura:  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$  (curvas **a** e **b**); e  $v = 0,300 \text{ V s}^{-1}$  (curvas **c** e **d**).

Verifica-se na **Figura 19 b** e **d** que com o aumento da concentração de Hg(I) há a formação e a intensificação de: 1- três picos no ramo catódico, picos **A**, **B** e **C**; 2- sete picos no ramo anódico, picos **D**, **E**, **F**, **G**, **G'**, **H** e **I**. Os picos observados nesta figura apresentam um comportamento semelhante ao observado na **Figura 4**, para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg. Outro comportamento similar é o deslocamento dos picos do ramo anódico, para valores maiores de potenciais com o aumento da concentração de Hg(I) em solução e/ou aumento da velocidade de varredura, também observado na **Figura 20**.

A **Figura 19 b** sugere a presença de um pico entre os picos **G** e **H**, sendo designado **G'**, assim como o observado no sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg (detalhe da **Figura 4**); e sua presença foi confirmada pelo método matemático de desconvolução, que pode ser visto na **Figura 21 d**. Constatou-se também que dentre os picos **E**, **F**, **G**, **H**, e **I**, o pico **G** sempre prepondera sobre os demais, exceto quando a concentração de Hg(I) em solução é maior ou igual a  $3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e a velocidade de varredura é menor ou igual a  $0,050 \text{ V s}^{-1}$ , condições estas que favoreceram a formação de **H** (vide as **Figuras 19 b** e **20 b**), sugerindo que o tempo de contato, assim como a concentração de Hg são fatores que influenciam na formação desse composto.

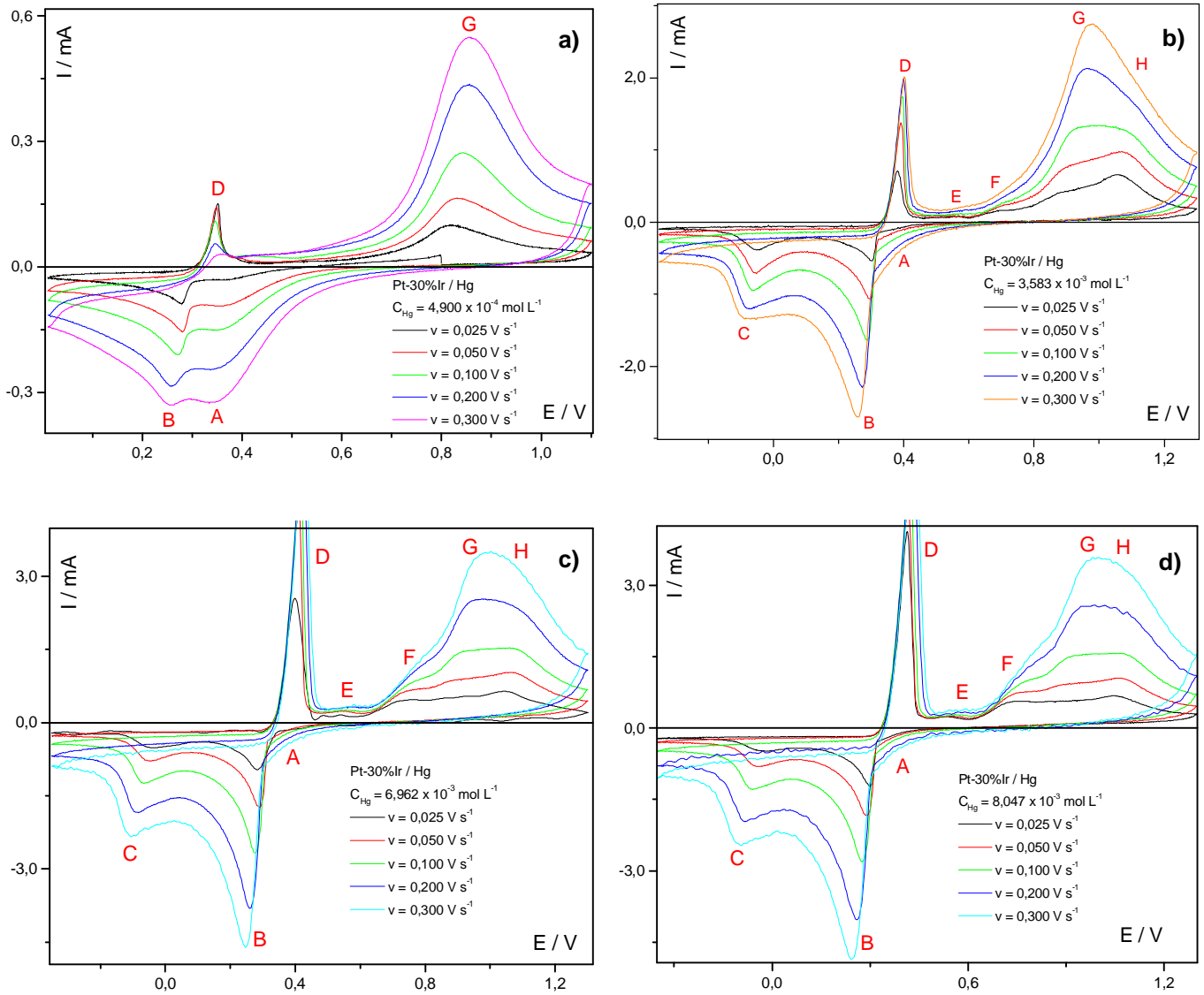


**Figura 19:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório da oxidação e redução de Hg sobre o eletrodo de Pt-Ir 70:30% (m/m); para diferentes valores de  $(0,490 \leq C_{\text{Hg(II)}} \leq 8,047) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e **a,b)**  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ ; **c,d)**  $v = 0,300 \text{ V s}^{-1}$ ; Área =  $0,30 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por outro lado, empregando-se uma baixa concentração de Hg(I) ( $4,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), observamos nos VCs o surgimento de apenas quatro picos, conforme ilustra a **Figura 20 a**, sendo que o pico **A**, atribuído à deposição de Hg na condição de subpotencial (UPD) é favorecido sob baixa concentração de mercúrio em solução e velocidades maiores que  $0,050 \text{ V s}^{-1}$ , o que sugere para esta condição, uma forte interação entre o Hg em solução e a superfície do substrato; comportamento semelhante foi observado para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg (vide a **Figura 5**). O pico **B** foi atribuído à deposição efetiva de Hg, e possui correlação com o pico **D**, atribuído à remoção do Hg volumétrico, enquanto o pico **G** é atribuído à oxidação do intermetálico Pt-Hg.

Com o aumento da concentração de Hg (vide **Figura 20 b**), observamos o surgimento de um novo pico no ramo catódico, o pico **C**, relacionado à formação de compostos intermetálicos, conforme os estudos anteriores [1-33], e, também, à formação e intensificação de três novos picos no ramo anódico: - pico **E**, atribuído à eliminação do Hg ou de espécies oxidadas, do substrato [9], ou eventualmente Hg(I) adsorvido sobre o novo substrato; - pico **F**, atribuído à eliminação de um filme de Hg líquido “molhando” a superfície do novo substrato; e - pico **H**, atribuído à oxidação de espécies intermetálicas, compostas de Pt e Hg e/ou Rh e Hg.

Aumentando-se a concentração de Hg para  $6,962 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ocorre uma intensificação do pico **H** (vide **Figura 20 c**), e esta característica permanece constante para concentrações ainda maiores (**Figura 20 d**).



**Figura 20:** Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório do processo eletroquímico de oxidação e redução de Hg sobre o eletrodo de Pt-Ir 70:30% (m/m); para diferentes valores de  $v$ : ( $0,025 \leq v \leq 0,300$ ) e diferentes valores de  $C_{\text{Hg(l)}}$ : **a)**  $4,900 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; **b)**  $3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **c)**  $6,962 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e **d)**  $8,047 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Área =  $0,30 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

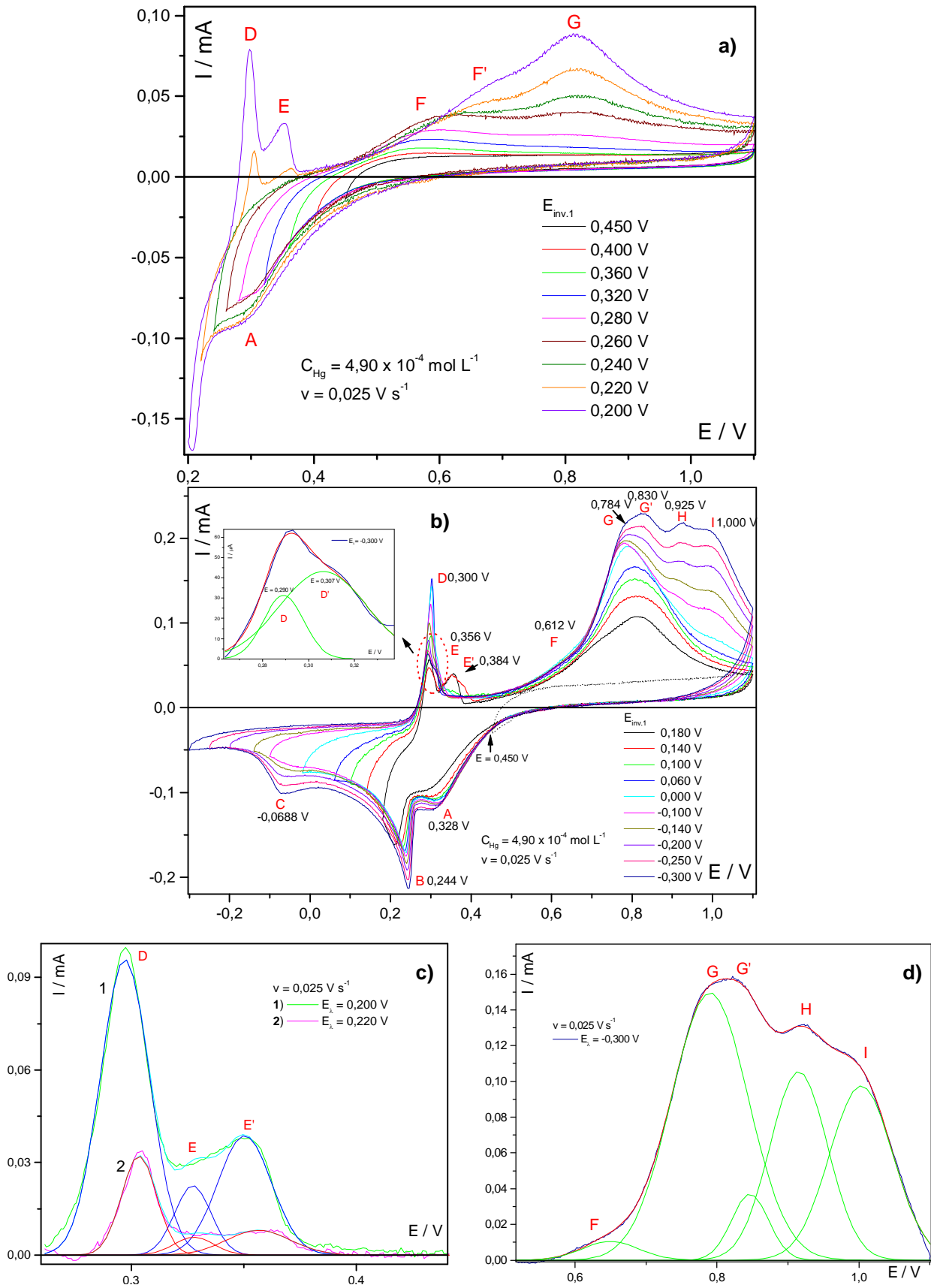
### 6.2.2 Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presentes na região anódica dos voltamogramas cíclicos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg

As **Figuras 21 a** e **21 b** apresentam os VC obtidos para  $C_{\text{Hg}} = 4,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$ , para estudar o comportamento dos picos do ramo anódico com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  da varredura catódica, seguindo a **metodologia 2, item 0**. No detalhe da curva **b**, observa-se a presença de dois picos de oxidação de Hg volumétrico (**D** e **D'**), semelhante ao observado nas **Figuras 4 a, 5 d e 7 a** para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15 (m/m)-Hg.

Na **Figura 21 a e b** estão apresentados os VC obtidos com várias inversões da varredura catódica, para diferentes valores de  $E_{\text{inv.1}}$ , no intervalo de  $(-0,300 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,450) \text{ V}$ , avançando sobre a região dos picos **A, B e C**, para observar-se as mudanças dos picos do ramo anódico (picos **D, E, F, F', G, G', H e I**).

Podemos observar na curva **a**, que com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  sobre o pico **A**, para  $E_{\text{inv.1}} = 0,260 \text{ V}$ , surge o pico **G** no ramo anódico em aproximadamente  $0,820 \text{ V}$ , que se intensifica com o avanço para valores menores de  $E_{\text{inv.1}}$ . Concomitante ao surgimento do pico **G**, surge também o pico **F**, e ocorre um desdobramento do mesmo, surgindo o pico **F'** que também se intensifica com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  sobre o pico **B**. Porém enquanto é favorecida a formação de **F'**, há uma diminuição da carga do pico **F**. Além disso, podemos observar um ponto de isotencial, separando **F** de **F'**, o que sugere a presença de duas espécies distintas.

Quando o  $E_{\text{inv.1}}$  avança sobre o pico **B**, há o surgimento e a intensificação do pico **D**, mostrando a correlação entre os picos **B e D**, ao mesmo passo que surge o pico **E**, e depois se intensifica com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$ , e se desdobra em dois, conforme ilustram as curvas **b e c** da **Figura 21**, ocorrendo o mesmo com o pico **D** (vide detalhe da **Figura 21 b**), porém o pico **E** desaparece com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  para  $0,100 \text{ V}$ , comportamento análogo ao observado no sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, e com o desaparecimento do pico **E**, há uma intensificação e alargamento do pico **G**, e também surge um sinal no ramo anódico ( $\sim 1,00 \text{ V}$ ), que dá origem aos picos **H e I**. Com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  sobre o pico **C**, ocorre a intensificação dos picos **G, H e I**, e o pico **G** se desdobra, formando **G'** quando  $E_{\text{inv.1}}$  está próximo de  $0,00 \text{ V}$ , conforme ilustra a **Figura 21 b**. Também foi realizada uma desconvolução dos picos **F, G, H e I** para confirmar a existência do pico **G'** (vide a **Figura 21 c**).



**Figura 21:** a,b) voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg a partir do avanço do potencial de inversão sobre a região catódica dos voltamogramas ( $-0,300 \leq E_{inv.1} \leq 0,450$ ) V, c) desconvolução dos picos D e E, para  $E_{\lambda} = 0,200$  V e 0,220 V; d) desconvolução dos picos F, G, H e I, para  $E_{\lambda} = 0,300$  V;  $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$ ;  $C_{Hg} = 4,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Área =  $0,56 \text{ cm}^2$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os resultados apresentados na **Figura 21**, obtidos com a **metodologia 2, item 0**, além de permitirem correlacionar os picos da região catódica com os da região anódica, permitiram também, a partir da desconvolução das curvas, uma correlação das densidades de carga em função do potencial de inversão da varredura catódica ( $Q \times E_{inv.1}$ ), conforme apresentado na **Figura 22**. A partir desta figura, foi possível avaliar a variação das cargas dos picos situados na varredura anódica em relação ao avanço do potencial de inversão  $E_{inv.1}$ , sobre os picos da varredura catódica.

Desta forma, com o avanço do  $E_{inv.1}$  sobre o pico **A** ( $\sim 0,330$  V), no intervalo de potenciais ( $-0,300 \leq E_{inv.1} \leq 0,320$ ) V, observa-se o surgimento e um aumento significativo na carga do pico **G**, com o valor de **G** tendendo a um limite, permanecendo constante com o avanço sobre o pico **C** ( $\sim -0,070$ V).

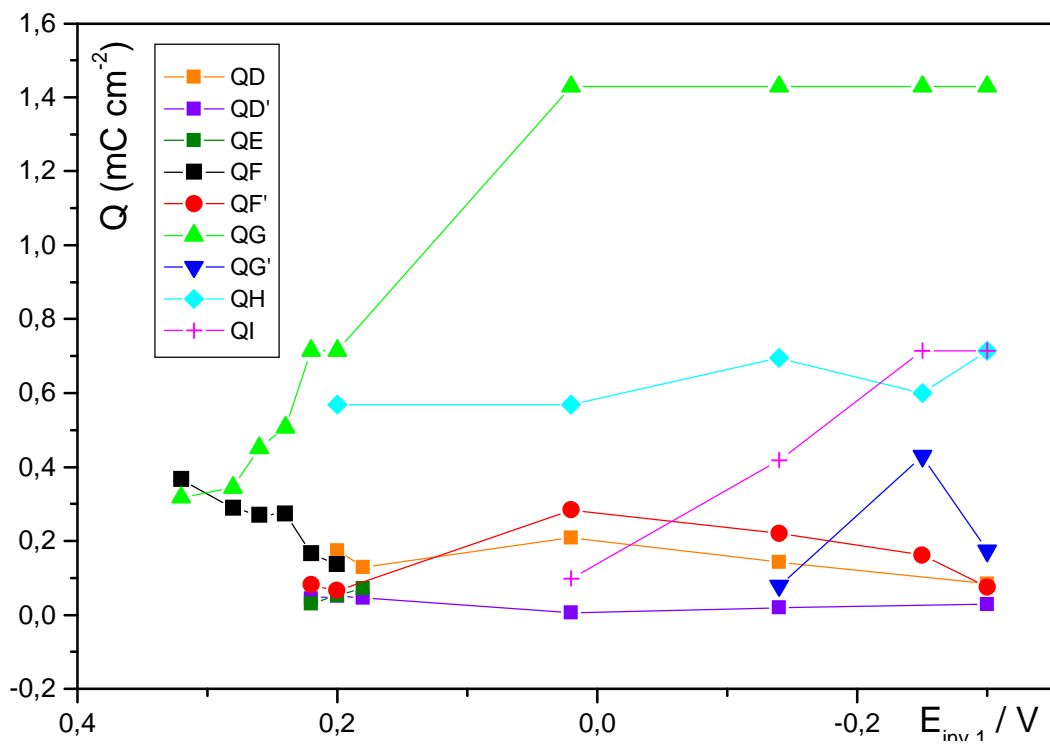
Prosseguindo com o avanço do  $E_{inv.1}$  sobre o pico **B** ( $\sim 0,200$  V), observa-se o surgimento de cinco novos picos, **D**, **D'**, **E**, **F'** e **H**; a carga do pico **D** tem um pequeno aumento, enquanto a carga de **D'** tem um pequeno decréscimo.

O pico **E** surge momentaneamente no intervalo ( $0,180 \leq E_{inv.1} \leq 0,220$ ) V; enquanto o pico **F'** surge e se intensifica concomitante ao decréscimo da carga do pico **F** e extinção do mesmo.

Por final o pico **H** se mantém constante com o avanço do  $E_{inv.1}$  sobre o pico **C** ( $\sim -0,070$  V), ponto a partir do qual ele começa a se intensificar. Além disso, com o avanço sobre o pico **C**, observa-se também o surgimento e aumento significativo na carga do pico **I**, com o valor de **I** tendendo a um limite, ao passo que há um decréscimo na carga dos picos **D** e **F'**, o que permite sugerir o consumo de Hg volumétrico numa possível conversão do intermetálico correspondente ao pico **F** / **F'** para formar o(s) composto(s) correspondente(s) ao pico **I**.

Podemos notar outro fato interessante com o avanço do  $E_{inv.1}$  para o intervalo ( $-0,250 \leq E_{inv.1} \leq -0,140$ ) V: enquanto há o surgimento e intensificação do pico **G'**, há um decréscimo na carga do pico **H**, que aumenta novamente para  $E_{inv.1} < -0,250$ V enquanto a carga de **G'** diminui, sugerindo que, possivelmente, a(s) espécie(s) correspondente(s) ao pico **G'** está(ão) se formando às custas da(s) espécie(s) presentes em **H**.





**Figura 22:** Densidade de carga (dQ) versus potencial de inversão ( $E_{inv.1}$ ) obtido à partir da metodologia de desconvolução dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30(m/m)-Hg; para os picos D, D', E, F, F', G, G', H e I no intervalo de potenciais ( $-0,300 \leq E_{inv.1} \leq 0,320$ ) V .

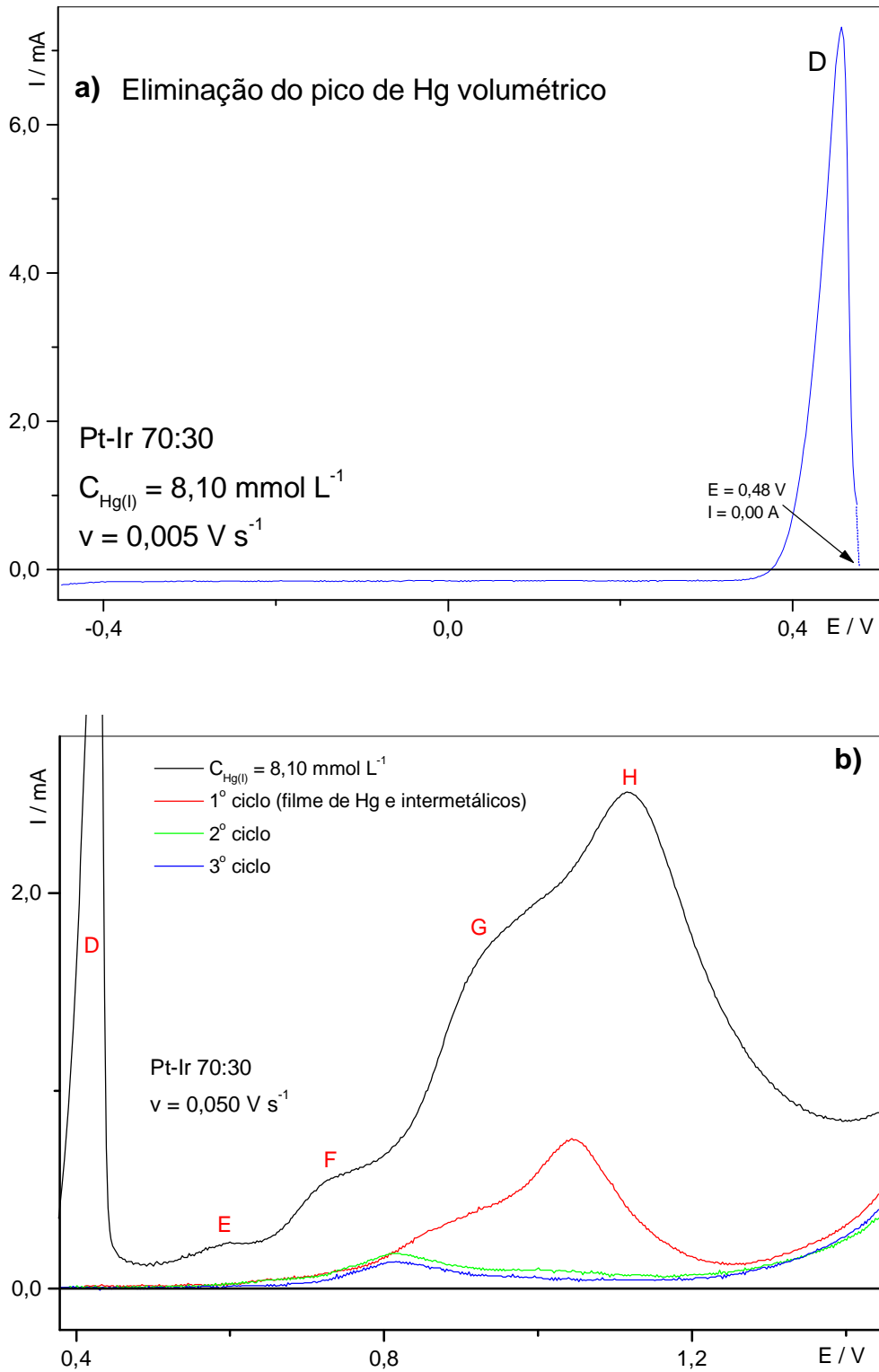
### 6.2.3 Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de Hg presentes sobre o substrato de Pt-Ir 70:30% (m/m) preparados por via Eletroquímica.

A **Figura 23 a** apresenta o voltamograma linear obtido para a remoção do Hg volumétrico, nas mesmas condições da **Figura 7 a** (sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15 (m/m)-Hg), porém nestas condições experimentais, diferente do observado no sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15 (m/m)-Hg, observa-se a existência de um único pico de oxidação do mercúrio, pico **D**. Na **Figura 23 b** há uma comparação entre os voltamogramas cíclicos, obtidos anterior (curva em preto) e posteriormente (curvas em vermelho, verde e azul) à remoção do Hg volumétrico, obtido após a troca de solução matriz, em solução de eletrólito de suporte, e oxidação do filme de intermetálicos presente sobre o substrato de Pt-Ir. Esses voltamogramas foram obtidos empregando a **metodologia 4, item 5.3.4**.

Na **Figura 23 b**, também observamos diferenças no perfil das curvas, quando comparado ao sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg (vide **Figura 7 b**): o primeiro ciclo (curva em vermelho), obtido após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico (**Figura 23 a**) e na ausência de mercúrio em solução (após troca de solução matriz), não apresenta sinal de Hg volumétrico (pico **D**).

Observamos também na **Figura 23 b** a ausência do pico **G'** e um deslocamento dos picos **G** e **H** para menores valores de potenciais. Nas curvas em verde e azul (2<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> ciclos), observamos que o filme de intermetálicos foi destruído, ocasionando o desaparecimento dos picos observados no 1<sup>o</sup> ciclo, sugerindo que:

- 1) os picos de intermetálicos observados nesta região não são devidos a processos em solução, mas de oxidação das espécies presentes na superfície do eletrodo;
- 2) com o aumento do número de ciclos, o desaparecimento dos picos é atribuído à oxidação do filme de intermetálicos, igualmente observado no sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg;
- 3) a permanência do pico **F** para o 3<sup>o</sup> ciclo, sugerindo que após a remoção do filme de intermetálicos, a superfície do substrato volta a apresentar a mesma resposta eletroquímica obtida na ausência do filme (branco).



**Figura 23: a)** Varredura para eliminação do Hg volumétrico (pico **D**) para concentração de Hg(I):  $C_{\text{Hg(I)}} = 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; velocidade de varredura:  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ ; **b)** Comparação entre a voltametria cíclica anterior e posterior à remoção do Hg volumétrico para velocidade de varredura:  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ . Área =  $0,51 \text{ cm}^2$ .

#### 6.2.4 Estudo de Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG) do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg

Como mencionado anteriormente, os estudos empregando a análise térmica foram realizados com o objetivo de favorecer termicamente as reações que ocorrem espontaneamente entre o mercúrio e o substrato, obter os intermediários do processo de remoção térmica do Hg e fazer a comparação dos resultados térmicos com aqueles obtidos anteriormente a partir da voltametria cíclica.

Os eletrodos laminares de Pt-Ir 70:30% (m/m) foram preparados seguindo as mesmas metodologias utilizadas para a liga de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) e apresentadas no **item 6.1.4**.

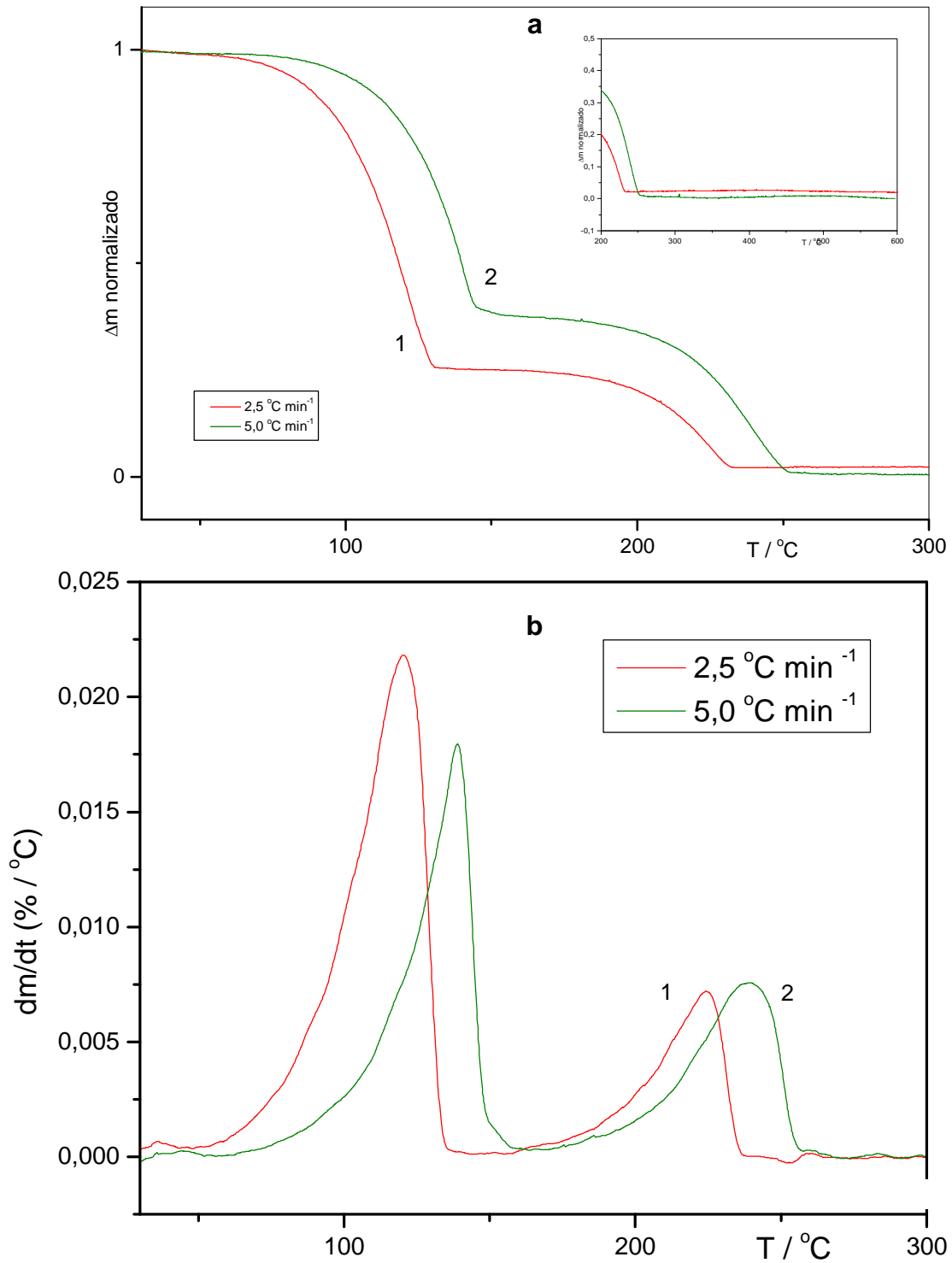
Antes de iniciar a obtenção das curvas TG/DTG simultâneas, foram efetuadas as operações para a verificação dos instrumentos de medida, de modo a assegurar a confiabilidade dos resultados e para repetitividade, foram obtidas duas curvas para cada programa de aquecimento empregado.

Na **Figura 24 a e b** estão representadas as curvas TG/DTG empregando diferentes razões de aquecimento (2,5 e 5,0 °C min<sup>-1</sup>), obtidas para a dessorção térmica das diferentes espécies de Hg, formadas a partir do Hg eletrodepositado e presentes no substrato de Pt-Ir 70:30% (m/m).

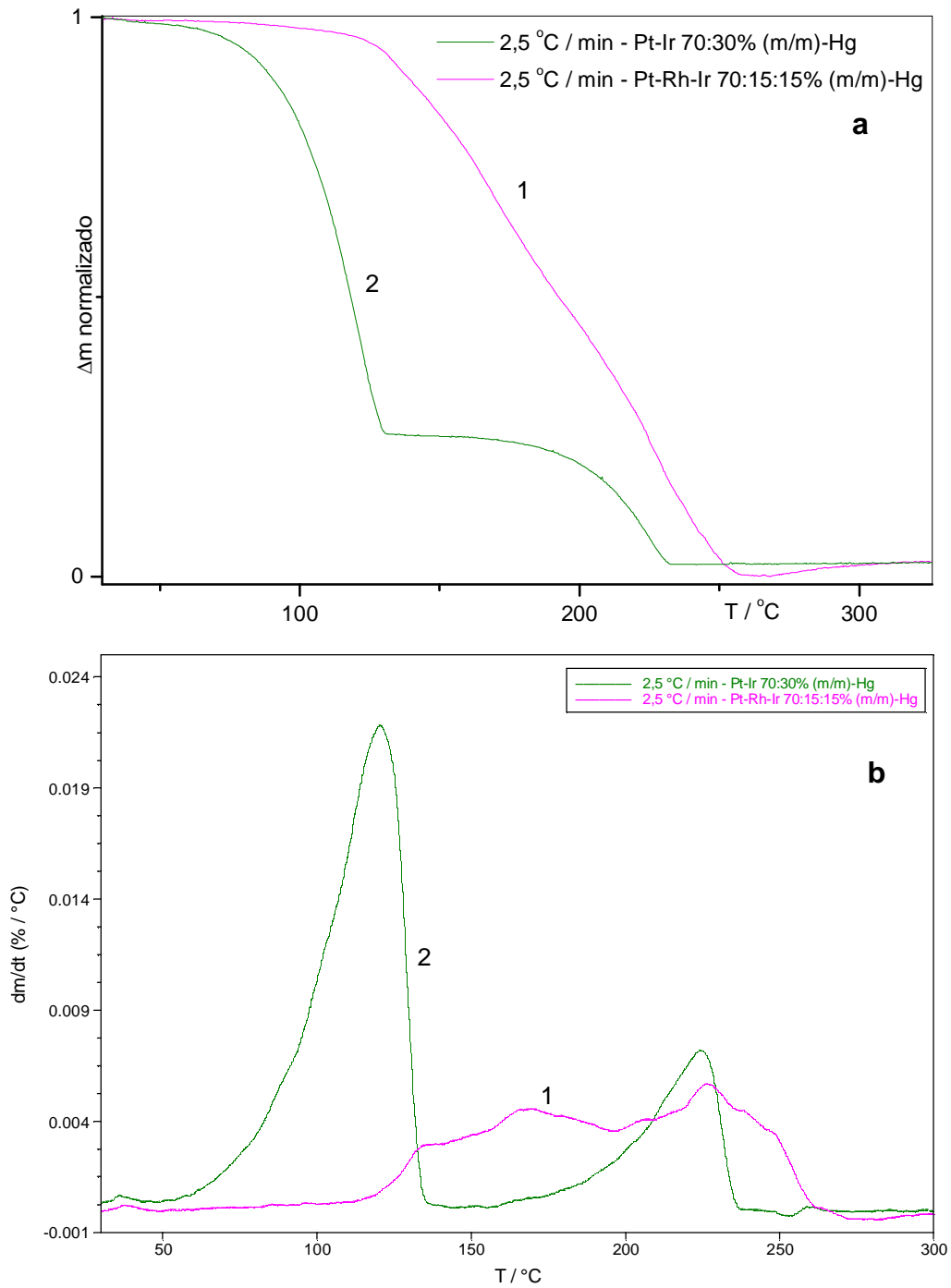
As curvas TG apresentadas na **Figura 24**, curvas **1** e **2**, mostram um comportamento térmico diferente do observado para as curvas apresentadas na **Figura 8**, para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg. As curvas apresentadas na **Figura 24** mostram duas etapas de perda de massa bem definidas, com deslocamentos das temperaturas iniciais e finais, como efeito do aumento da razão de aquecimento e da massa da amostra.

Entretanto, a curva **2**, razão de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup>, apresenta um deslocamento das temperaturas inicial e final para valores maiores do que os observados para a curva **1**, razão de aquecimento 2,5 °C min<sup>-1</sup>, como esperado.

A **Figura 25, a e b**, curvas **1** e **2**, apresentam uma comparação entre as curvas TG (**a**) e DTG (**b**) obtidas para a liga de Pt-Rh-Ir, curva **1**, e Pt-Ir, curva **2**. Os resultados de perda de massa ( $\Delta m = 0,160$  mg), referente a segunda etapa da curva **2**, em comparação com a soma das etapas de perda de massa da curva **1** ( $\Delta m_{\text{total}} = 0,453$  mg), sugerem, para iguais condições experimentais, uma maior reatividade da liga Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) frente a liga Pt-Ir 70:30% (m/m).



**Figura 24:** Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg empregando diferentes razões de aquecimento, curvas; 1)2,5; 2) 5; 3) 7,5  $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; vazão de  $\text{N}_2 = 150\text{ mL min}^{-1}$ ; massa inicial, apresentadas na figura. Área =  $0,42\text{ cm}^2$ .



**Figura 25:** Comparação entre as curvas TG (a) e DTG (b) para evidenciar a formação dos intermetálico sobre o substrato de Pt-Rh-Ir. Curvas obtidas para os sistemas (1) Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg e (2) Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg; empregando razão de aquecimento de  $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e vazão de  $\text{N}_2 = 150 \text{ mL min}^{-1}$ .

A descrição das etapas de perda de massa e a atribuição das espécies de intermetálicos presentes sobre o substrato de Pt-Ir, para o final de cada etapa da curva TG, estão apresentadas a seguir para a curva 1 da **Figura 24**:

1<sup>a</sup>- etapa, remoção do Hg volumétrico, no intervalo de temperaturas de 30 a 132 °C, com uma perda de massa,  $\Delta m = 0,513$  mg (0,70%), correspondendo, nos voltamogramas cíclicos, aos picos D (Hg volumétrico) e F (Hg que se apresenta molhando a superfície do novo substrato) **[24]**;

2<sup>a</sup>- etapa, decomposição térmica do intermetálico presente na superfície do substrato (PtHg<sub>4</sub>) **[9-11,15]**, determinado a partir dos resultados de difratometria de raios X (**item 6.2.8**), no intervalo de temperaturas de 140 a 255 °C, correspondendo a uma perda de massa,  $\Delta m = 0,160$  mg (0,22%).

Para o intervalo de temperatura de 250 a 600 °C observam-se variações de massa, não indicadas a partir das curvas DTG e que puderam ser atribuídas a:

1- intervalo de temperaturas de 250 a 350 °C, decomposição eutetóide do intermetálico PtHg, conforme a reação que segue:



com perda de massa lenta, correspondendo a um  $\Delta m = 0,002$  mg (0,003%) **[9]**;

2- intervalo de temperatura de 380 a 600 °C, correspondendo à formação e degradação de óxido de Hg, iniciando por um ganho de massa de cinética lenta, seguido por um patamar de estabilidade e a decomposição do mesmo entre 525 e 600 °C, apresentando uma perda de massa de  $\Delta m = 0,004$  mg (0,005%) (**Figura 24 a - detalhe**).

De modo semelhante ao sistema Pt-Rh-Ir a presença do mercúrio, como descrito em 1 e 2, foram confirmados a partir dos resultados de difratometria de Raios X (**item 6.2.8**).

### 6.2.5 Microscopia eletrônica de varredura: micrografias da superfície do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg para amostras preparadas por voltametria cíclica

A **Figura 26** apresenta uma comparação entre as micrografias obtidas para as amostras submetida à voltametria cíclica com interrupção da varredura em **a)**  $E_{\lambda} = 0,48$  V para a condição de  $I = 0$  A, após a oxidação do Hg volumétrico; e **b)**  $E_{\lambda} = 1,30$  V para a condição de  $I = 0$  A, após a oxidação dos intermetálicos na região anódica da varredura.

Em ambas as condições (**a** e **b**), as micrografias revelaram: 1) a presença de um filme de intermetálico, aumentando a rugosidade do substrato; 2) para uma avaliação mais cuidadosa, podem ser vistos os contornos de grão.

A comparação entre as micrografias para a remoção eletroquímica do Hg volumétrico e para a remoção de intermetálicos não apresentou diferenças visualmente significativas, porém os resultados de XRD permitiram auxiliar na investigação das diferenças entre essas duas condições (**item 0**).

### 6.2.6 Microscopia eletrônica de varredura: micrografia da superfície do sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg para amostras preparadas por termogravimetria

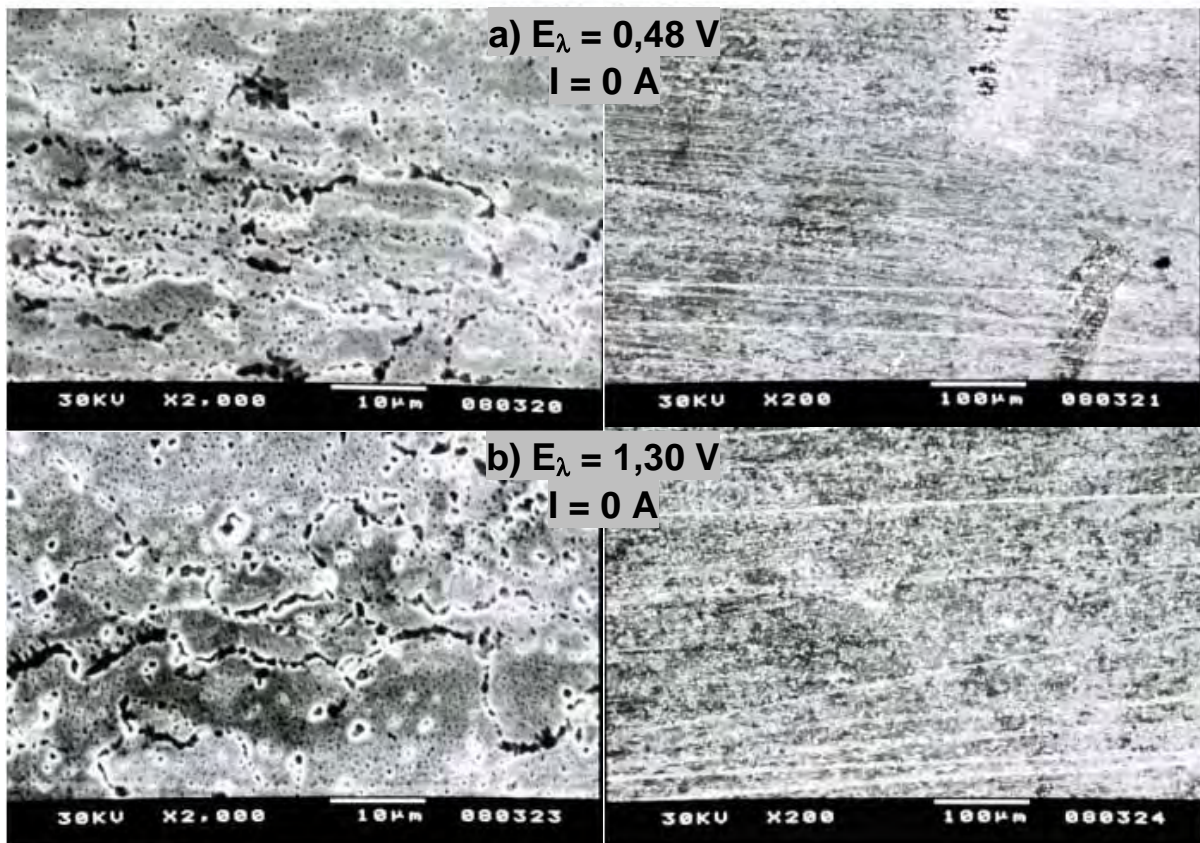
A **Figura 27** apresenta a comparação entre as micrografias, obtidas para a lâmina aquecida:

- a)** até o final da primeira etapa de perda de massa (140 °C);
- b)** até o final da segunda etapa (240 °C) e **c)** final da terceira etapa (600 °C).

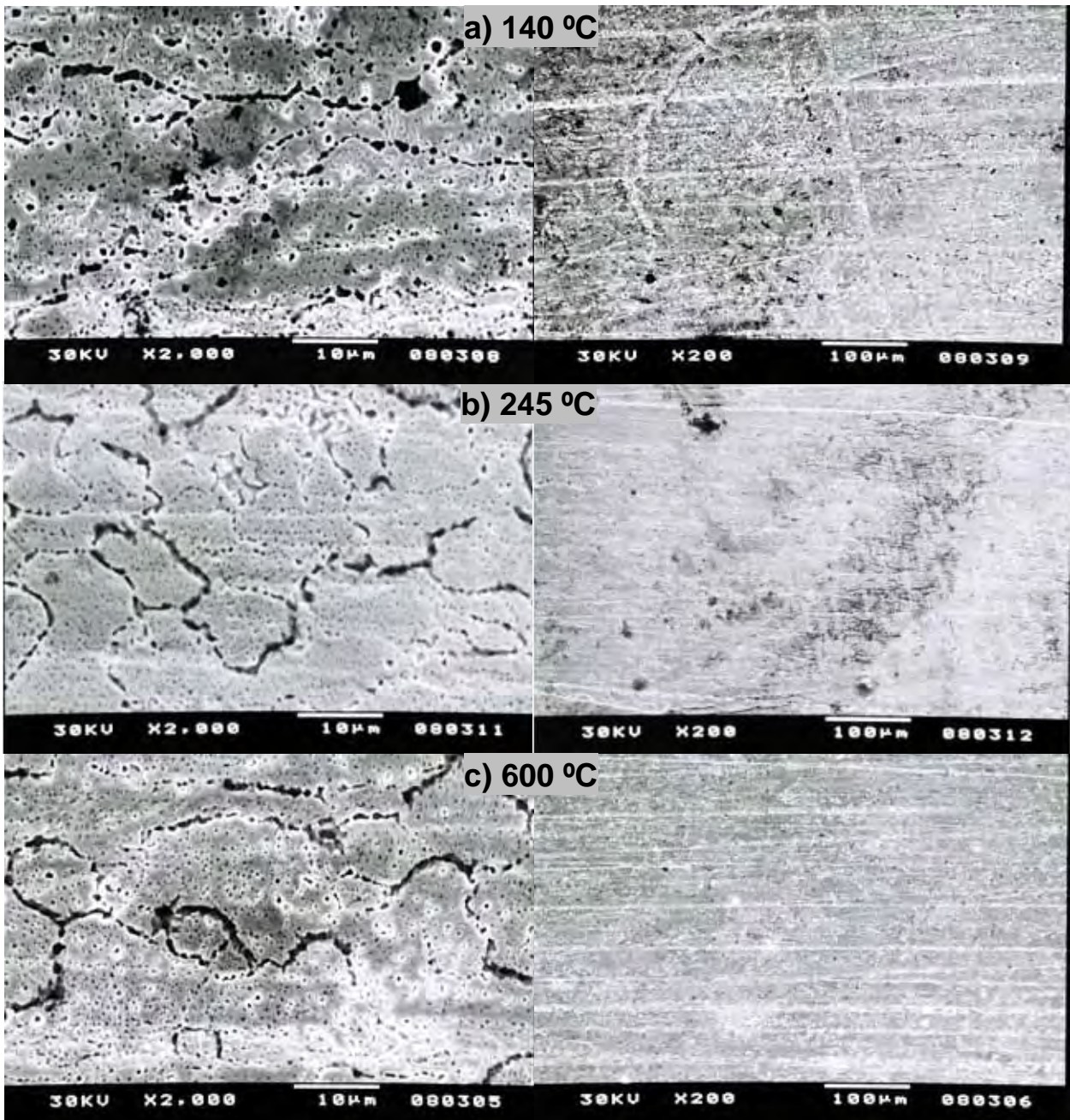
Podemos observar na **Figura 27a** a presença de um filme distribuído sobre a superfície e alguns contornos de grão, que aparecem melhor definidos na **Figura 27b**, condição para a qual a formação de intermetálicos é favorecida, fato que se confirma a partir dos resultados de XRD (**item 6.2.8**)

Também podemos observar em todas as condições a presença de trincas no filme de intermetálicos, o que provoca um aumento da rugosidade do sistema, e isto tem sido observado em vários sistemas estudados anteriormente (Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, Pt-Rh 85:15% (m/m)-Hg, Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg, Pt(pura)-Hg).





**Figura 26:** Comparação das micrografias (ampliações 2000X e 200X) obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg, após a remoção eletroquímica **a)** do Hg volumétrico, para  $E_\lambda = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ; e **b)** dos compostos intermetálicos, para  $E_\lambda = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .  $E_{\text{feixe}} = 30 \text{ keV}$ .



**Figura 27:** Comparação das micrografias (ampliações 2000X e 200X) obtidos para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg, após a remoção térmica dos compostos intermetálicos, para: **a)**  $T_f = 140$  °C; **b)**  $T_f = 240$  °C; e **c)**  $T_f = 600$  °C.  $E_{\text{feixe}} = 30$  keV.

A **Figura 27 c** revela que com o aumento da temperatura ocorre a destruição do filme de intermetálicos presente sobre o substrato. Esses resultados, em conexão com os resultados de XRD (**item 6.2.8**), revelam um grande decréscimo na quantidade de Hg, devido à decomposição térmica dos intermetálicos e à redeposição dos metais (Pt e Ir), sugerindo um enriquecimento da superfície, de modo semelhante ao observado para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg (**item 6.1.7**).

### **6.2.7 Difratomia de Raios X para amostras de Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg com tratamento eletroquímico**

Foram obtidos difratogramas de Raios X das lâminas de trabalho para as seguintes condições:

a) contendo um filme de mercúrio, obtido para a seguinte concentração de Hg(I):  $C_{\text{Hg(I)}} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de Hg;

b) após a remoção eletroquímica do pico de Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ;

c) após a remoção eletroquímica dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ .

A **Figura 28** apresenta uma comparação entre as três condições apresentadas acima, onde podemos observar a existência de onze picos, cujos valores estão na **Tabela 3**. Para a identificação dos possíveis compostos intermetálicos formados, os valores experimentais foram comparados com os da literatura **[77]** e com os valores calculados por software **[78,79]**.



**Tabela 3:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica **a)** do Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48$  V e  $I = 0$  A; e **b)** dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30$  V e  $I = 0$  A. Radiação:  $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ .

$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
28,85	3,091	PtHg <sub>4</sub>
35,55	2,524	PtHg <sub>4</sub>
39,60	2,275	Pt
40,05	2,249	Ir
41,30	2,185	PtHg <sub>4</sub> / PtHg <sub>2</sub>
46,10	1,967	Pt
46,55	1,951	Pt / Ir
51,10	1,783	PtHg <sub>4</sub>
55,50	1,654	PtHg <sub>2</sub> / HgO
59,70	1,548	PtHg <sub>4</sub> / PtHg <sub>2</sub>
68,05	1,378	PtHg <sub>2</sub>

Comparando-se os resultados entre as diferentes condições experimentais apresentadas na **Figura 28**, podemos afirmar que:

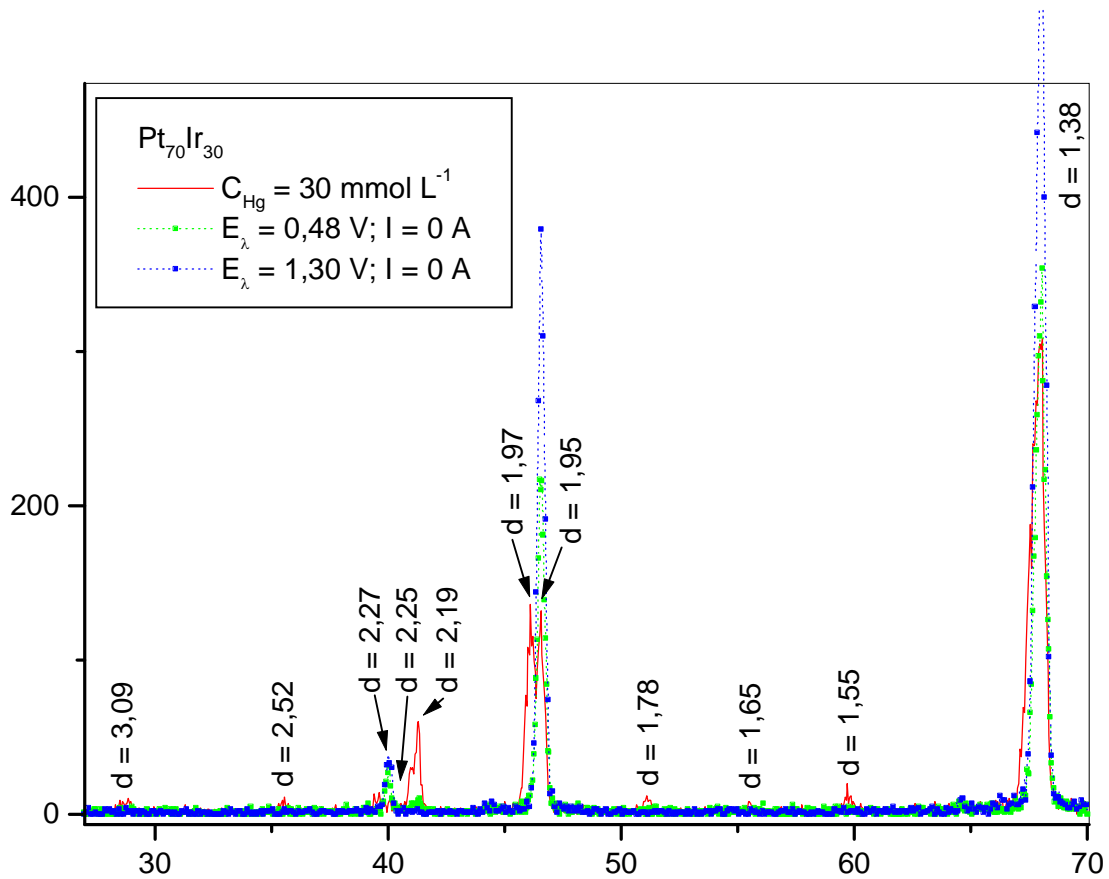
1) a amostra contendo um filme de mercúrio foi a que apresentou maior quantidade de picos, e esses picos, em sua maioria estão atribuídos aos compostos intermetálicos formados;

2) os dois primeiros picos, atribuídos ao intermetálico PtHg<sub>4</sub>, desaparecem após a remoção do Hg volumétrico;

3) a intensidade do pico de Ir (4<sup>o</sup> pico) se intensifica, enquanto o próximo (5<sup>o</sup> pico), de PtHg<sub>4</sub>, e PtHg<sub>2</sub> perde bastante intensidade, quase desaparecendo;

4) o pico referente aos metais do substrato, Pt, Ir ( $d = 1,95$ ) se intensifica, demonstrando um enriquecimento desses metais com a remoção do Hg e decomposição dos intermetálicos, este mesmo enriquecimento foi observado nos estudos da liga de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) (**item 6.1.9**);

5) os três próximos picos ( $d = 1,78$ ;  $d = 1,65$ ;  $d = 1,55$ ), de baixa intensidade, atribuídos aos intermetálicos PtHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>2</sub> desaparecem, fato que confirma a decomposição desses intermetálicos, enquanto o último pico, atribuído à PtHg<sub>2</sub> se intensifica, o que nos permite sugerir que ocorre a formação de PtHg<sub>2</sub> concomitante à decomposição de PtHg<sub>4</sub>.



**Figura 28:** Difratoograma de Raios X das amostras obtidas **a)** a partir da deposição de Hg para  $C_{Hg(l)} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; e a partir da remoção eletroquímica **b)** do Hg volumétrico, para  $E_{\lambda} = 0,48 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ ; e **c)** dos compostos intermetálicos, para  $E_{\lambda} = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ . Radiação:  $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ .

### 6.2.8 Difractometria de Raios X para amostras de Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg com tratamento térmico

A **Tabela 4** apresenta os resultados de difratometria de Raios X para as amostras submetidas à análise térmica, para as seguintes temperaturas finais:

a) 140 °C, final da primeira etapa da curva TG, onde ocorre a remoção de mercúrio líquido, presente na superfície do substrato;

b) 245 °C, final da segunda etapa de perda de massa, onde ocorre a decomposição de PtHg<sub>4</sub>;

c) 600 °C, final da última etapa de perda de massa, onde ocorre formação e remoção de óxidos, junto à remoção do Hg das subcamadas do substrato.

Os resultados observados na **Tabela 4** permitiram identificar as espécies intermetálicas presentes no substrato para as diferentes etapas de perda de massa. Observamos que até 140 °C aparecem várias raias de compostos intermetálicos (PtHg, PtHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>).

A 245 °C verifica-se o aumento do número de raias, devido à presença de diferentes espécies de óxidos (HgO<sub>2</sub>, HgO, IrO<sub>2</sub>) e de intermetálicos (PtHg e PtHg<sub>2</sub>).

A 600 °C observa-se a presença de raias de óxidos, raias do substrato e resíduo do intermetálico PtHg<sub>2</sub>, resultado da reação eutetóide do PtHg [9].

**Tabela 4:** Caracterização dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da dessorção térmica parcial do Hg, para as seguintes temperaturas finais das etapas de perda de massa: **a)** 140 °C; **b)** 160 °C e **c)** 600 °C.  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , vazão:  $150 \text{ mL min}^{-1}$ . Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 1,5406$ ;  $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

Temperatura	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	Composto
140 °C	40,00	2,26	Pt / IrO <sub>2</sub>
	41,30	2,19	PtHg <sub>2</sub> / PtHg <sub>4</sub>
	46,45	1,95	Pt / Ir
	51,05	1,79	PtHg <sub>4</sub>
	59,45	1,55	PtHg <sub>2</sub> / PtHg <sub>4</sub>
	61,55	1,51	PtHg / PtHg <sub>4</sub>
	64,40	1,45	PtHg <sub>2</sub> / PtHg <sub>4</sub>
	65,45	1,42	Pt / Ir
	67,95	1,38	PtHg <sub>2</sub>
245 °C	30,80	2,91	PtHg <sub>2</sub>
	34,80	2,58	IrO <sub>2</sub>
	36,85	2,44	HgO
	38,75	2,32	PtHg / PtHg <sub>2</sub>
	39,95	2,25	Pt / IrO <sub>2</sub>
	42,20	2,14	HgO <sub>2</sub>
	42,90	2,11	HgO <sub>2</sub>
	46,65	1,95	Pt / Ir
	50,20	1,82	PtHg <sub>2</sub>
	54,35	1,69	PtHg <sub>2</sub>
	55,35	1,66	PtHg <sub>2</sub>
	60,65	1,53	PtHg <sub>4</sub>
	61,40	1,51	PtHg <sub>2</sub>
	65,80	1,42	Pt / Ir
	66,60	1,40	PtHg / PtHg <sub>2</sub>
	68,00	1,38	PtHg <sub>2</sub>
600 °C	39,95	2,25	Pt / IrO <sub>2</sub>
	46,55	1,95	Pt / Ir
	67,95	1,37	PtO <sub>2</sub>

## 7. Considerações finais

### 7.1. Sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg

Os resultados dos voltamogramas obtidos empregando diferentes valores de concentração de Hg(l), no intervalo ( $0,123 \leq C_{\text{Hg(l)}} \leq 3,58$ )  $\times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, para valor de  $v$  fixo ( $v = 0,050$  V s<sup>-1</sup>), em associação com os resultados dos experimentos conduzidos para valor de  $C_{\text{Hg(l)}}$  fixo ( $3,58 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) e  $v$  variável, ( $0,025 \leq v \leq 0,300$ ) V s<sup>-1</sup>, revelaram:

1 - para concentrações de Hg(l) a partir de  $0,612 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, uma dependência entre os picos **B** e **D**, e dos picos **A** e **F** como função do aumento da concentração do Hg(l) em solução;

2 - a presença do pico **G**, já para a concentração inicial ( $0,123 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), e a sua intensificação com o consumo do mercúrio volumétrico (pico **D**);

3 - para concentrações maiores do que  $0,612 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> observou-se o aparecimento e a intensificação do pico **C** na região de potenciais catódicos e dos picos **E**, **F**, **G**, **G'** e **H**, para a região anódica, com o aparecimento e a intensificação do pico **H**, observado, apenas, para valores de  $C_{\text{Hg(l)}} \geq 1,22 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> atingindo um valor máximo de corrente de pico para  $C_{\text{Hg(l)}} \geq 3,58 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; indicando a dependência da quantidade de Hg(0) depositado para a formação das espécies intermetálicas de maior proporção metal – mercúrio (M-Hg);

4 - para os experimentos realizados variando-se a velocidade de varredura, foi possível observar o efeito da escala de tempo na formação e na intensificação dos picos presentes na região anódica de potenciais.

A partir dos resultados obtidos para os experimentos realizados empregando-se a metodologia de avanço do potencial de inversão ( $E_{\text{inv.1}}$ ) sobre a região catódica de potenciais, ( $-0,300 \leq E_{\text{inv.1}} \leq 0,400$ ) V, empregando-se diferentes valores de  $v$  ( $0,025$ ;  $0,050$ ;  $0,100$  V s<sup>-1</sup>), foi possível observar:

1 - a interdependência dos picos presentes na região anódica de potenciais, picos **D**, **E**, **F**, **G**, **G'** e **H**, com o avanço do  $E_{\text{inv.1}}$  sobre a região de potenciais que compreende os picos **A**, **B**, e **C**;



2 - que o aparecimento e a intensificação do pico **H** apresenta intrínseca dependência com  $E_{inv.1}$ , estando o seu surgimento condicionado ao avanço do potencial de inversão no intervalo  $(0,000 \leq E_{inv.1} \leq -0,200)$  V, estabilizando, em termos de intensidade de corrente, para  $E_{inv.1} \geq 0,250$  V;

3 - o aparente deslocamento do pico único presente em 0,880 V, para valores de potenciais de pico anódico mais positivos, e o conseqüente desdobramento deste pico com o avanço do  $E_{inv.1}$  no intervalo de  $(-0,100 \leq E_{inv.1} \leq 0,000)$  V;

4 - o aparecimento do pico **E** e sua dependência com a escala de tempo dos experimentos;

5 - a dependência dos picos anódicos com a velocidade de varredura de potenciais, semelhante ao observado no estudo empregando  $C_{Hg(l)}$  fixa e valores de  $v$  variáveis.

Assim, uma comparação dos resultados de voltametria cíclica obtidos para o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, com o comportamento eletroquímico dos sistemas Pt-Rh, para teores crescentes de Rh na matriz de Pt (Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [8]; Pt-Rh 90:15% (m/m)-Hg [20]; Pt-Rh 80:20% (m/m)-Hg [24] e Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg [25]), permitiu verificar que o sistema em estudo apresenta um comportamento muito próximo ao encontrado para o sistema Pt-Rh 90:15% (m/m)-Hg.

Por outro lado, quando comparado ao sistemas Pt-Ir, para valores crescentes do modificador, Ir, na matriz de platina (Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [8,15,33] e Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg [9], o sistema Pt-Rh-Ir apresentou um comportamento eletroquímico próximo ao verificado para o sistema Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg, que por sua vez exibe um comportamento muito próximo ao sistema  $Pt_{pura}$ -Hg [8,17,33]

Assim, a comparação entre os perfis de corrente x potencial, e os respectivos valores de potenciais de picos de oxidação dos intermetálicos podem sugerir que o sistema Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg, aproxima-se em muito do sistema  $Pt_{pura}$ -Hg. Porém, uma comparação entre os valores de correntes de pico (para idênticas condições experimentais) revela uma considerável redução na reatividade da liga Pt-Rh-Ir frente ao Hg como conseqüência do efeito sinérgico dos modificadores de matriz Rh e Ir.

As curvas TG obtidas para o sistema Pt-Rh-Ir revelaram que a redução da razão de aquecimento leva a um aumento da reatividade do substrato devido à ação sinérgica do tempo e do aumento da temperatura. Para razões de aquecimento elevadas, o sistema comporta-se de modo semelhante ao sistema Pt-Rh 30% (m/m).

Os resultados de microanálise por EDX permitiram sugerir:

1) a presença de Hg difundido nas subcamadas do substrato, após a oxidação dos intermetálicos, para  $E = 1,30 \text{ V}$  e  $I = 0 \text{ A}$ , semelhante ao observado para a decomposição térmica das espécies intermetálicas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

2) não há um ataque preferencial às regiões de contornos de grão, confirmados com mapeamento de elementos, demonstrando que o Hg reage homogeneamente na superfície do substrato;

3) com a remoção de intermetálicos, ocorre um enriquecimento de Pt, Rh e Ir tanto com a oxidação eletroquímica dos intermetálicos, como com a decomposição térmica dos mesmos, devido a redeposição dos metais com a saída do Hg.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura para remoção eletroquímica e térmica do Hg permitiram observar:

1) a modificação da superfície do substrato quando há a presença de um filme de intermetálicos sobre a superfície do mesmo;

2) aumento da rugosidade da superfície do substrato com o aumento de temperatura e conseqüente decomposição das espécies intermetálicas, porém quando aquecido até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  é observada uma diminuição da rugosidade, devido ao substrato estar voltando à condição de “branco”.

Os resultados de mapeamento de elementos (Mapping) permitiram observar:

1) uma distribuição homogênea de Hg para todas as amostras analisadas;

2) uma diminuição da quantidade de Hg com a remoção eletroquímica dos intermetálicos, comparada a remoção de Hg volumétrico. O mesmo observa-se com o aumento de temperatura após a remoção de intermetálicos, de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ambos os casos estão em concordância com os resultados de microanálise por EDX.

Os resultados de difratometria de Raios X permitiram:

1) identificar a presença de  $\text{IrO}_2$  e dos intermetálicos  $\text{PtHg}_4$ ,  $\text{PtHg}_2$  e  $\text{RhHg}_2$ , após a remoção de Hg volumétrico;

2) constatar que os intermetálicos realmente se decompõem quando aplicamos o potencial de corte em  $1,30 \text{ V}$  durante a voltametria cíclica, e concomitantemente, a quantidade de  $\text{IrO}_2$  diminui.

3) após a remoção dos intermetálicos, observa-se um enriquecimento da superfície, em Pt, Rh e Ir, atribuídos à redeposição dos metais. Este enriquecimento foi confirmado com os resultados de mapeamento de elementos.

4) o aquecimento da amostra por termogravimetria até 160 °C favorece a formação de intermetálicos (PtHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>2</sub> e RhHg<sub>2</sub>) e o aumento de temperatura provoca a decomposição do PtHg<sub>4</sub>;

5) para as amostras aquecidas até 600 °C, observaram-se raios de óxidos de Hg, que está sendo removido das subcamadas do substrato.

A reatividade do substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m) é intermediária ao observado para os sistemas Pt-Ir 80:20% (m/m) e Pt-Ir 70:30% (m/m), estando mais próxima ao sistema Pt-Ir 70:30% (m/m).

As espécies intermetálicas formadas sobre o substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m), para o início da etapa de decomposição dos intermetálicos, estão em acordo com o observado anteriormente para os substratos Pt-Rh (PtHg<sub>4</sub>; RhHg<sub>2</sub>) e Pt-Ir (PtHg<sub>4</sub>; PtHg).

## 7.2. Sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg

A partir dos resultados de VC empregando diferentes valores de  $C_{\text{Hg(l)}}$ , no intervalo  $(0,490 \leq C_{\text{Hg(l)}} \leq 8,05) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , para os valores de  $v$  fixados em: a) 0,050 e b) 0,300  $\text{V s}^{-1}$ , em associação com os resultados obtidos para valores de  $C_{\text{Hg(l)}}$  fixados em a)  $4,90 \times 10^{-4}$ , b)  $3,58 \times 10^{-3}$ , c)  $6,96 \times 10^{-3}$  e d)  $8,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; para diferentes valores de  $v$  ( $0,025 \leq v \leq 0,300$ )  $\text{V s}^{-1}$ , revelaram:

1- a partir da concentração inicial de Hg(l) ( $0,490 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) uma correspondência entre os picos de deposição e remoção de Hg volumétrico, picos **B** e **D**; assim como a presença do pico **G** e a intensificação do mesmo com o aumento da velocidade de varredura, ao passo que a carga do pico **D** diminui, indicando seu consumo na formação de **G**;

2- com o aumento da  $C_{\text{Hg(l)}}$  para  $3,58 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  surgiram quatro novos picos: **C**, **E**, **F** e **H**, onde constatou-se que o pico **H** prepondera sobre o pico **G** quando  $v < 0,100 \text{ V s}^{-1}$ , porém o pico **G** se intensifica com o aumento de  $v$ , passando a preponderar sobre **H** quando  $v > 0,100 \text{ V s}^{-1}$ , indicando a dependência do tempo de depósito (e quantidade de Hg(0) eletrodepositado), na formação das espécies intermetálicas (Pt-Hg<sub>x</sub>); isto também pôde ser observado fazendo os experimentos variando a  $C_{\text{Hg(l)}}$  no intervalo  $(0,490 \leq C_{\text{Hg(l)}} \leq 8,05) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para duas velocidades diferentes, a) 0,050  $\text{V s}^{-1}$  e b) 0,300  $\text{V s}^{-1}$ , permitindo observar que a formação de intermetálicos são favorecidas quando é empregada uma menor velocidade de varredura, pois neste caso o tempo de deposição de Hg é maior.

A partir dos resultados obtidos com o emprego da metodologia de avanço do potencial de inversão ( $E_{inv.1}$ ) sobre a região catódica de potenciais ( $-0,300 \leq E_{inv.1} \leq 0,450$ ) V foi possível observar:

1- a interdependência dos picos presentes na região anódica de potenciais, picos **D**, **E**, **F**, **G** e **H**, com o avanço do  $E_{inv.1}$  sobre a região de potenciais que compreende os picos **A**, **B**, e **C**;

2- que a formação da(s) espécie(s) intermetálica(s) correspondente(s) ao pico **H** está condicionada ao avanço do potencial de inversão, sobre a região de formação do pico **C**, se intensificando para as condições onde  $E_{inv.1} \leq 0,00V$ ;

3- o desdobramento do pico **G** ( $\sim 0,800$  V) com o avanço do potencial de inversão para valores abaixo de  $-0,140$  V, dando origem ao pico **G'**;

4- o aparecimento do pico **E** e sua dependência com a escala de tempo dos experimentos;

Assim, fazendo-se uma comparação entre os perfis de corrente x potencial, e os respectivos valores de potenciais de picos de oxidação dos intermetálicos pode-se sugerir que o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg, tem um comportamento semelhante ao dos sistemas Pt-Rh 70:30% (m/m), Ir<sub>puro</sub>-Hg e aproxima-se do Pt-Rh-Ir 70:15:15% (m/m)-Hg.

Os resultados da análise térmica para o sistema Pt-Ir 70:30% (m/m)-Hg confirmou a ação sinérgica do tempo de contato e da temperatura sobre a reatividade do substrato; semelhante ao observado para o substrato de Pt-Rh-Ir 70:15:15 (m/m).

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura para remoção eletroquímica e térmica do Hg permitiram observar:

1) uma comparação entre a remoção eletroquímica do Hg volumétrico e a remoção de intermetálicos não revela uma diferença visualmente significativa;

2) para as amostras submetidas à termogravimetria, os contornos de grão ficam melhor definidos na temperatura de  $240$  °C (final da 2ª etapa de perda de massa), devido à formação de intermetálicos, que é favorecida térmicamente.

3) o aumento de temperatura para  $600$  °C provoca a destruição do filme de intermetálicos, decompondo as espécies intermetálicas e conseqüentemente, causando um aumento na rugosidade da superfície do substrato.

Os resultados de difratometria de Raios X permitiram:

- 1) identificar a presença dos intermetálicos PtHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>2</sub> e RhHg<sub>2</sub>, no filme de Hg eletrodepositado;
- 2) observar que após a remoção de Hg volumétrico e a remoção de intermetálicos, o PtHg<sub>4</sub> se decompõe, formando PtHg<sub>2</sub>.
- 3) observar um enriquecimento da superfície, em Pt e Ir, atribuídos à redeposição dos metais.
- 4) o aquecimento da amostra por termogravimetria até 245 °C favorece a formação de intermetálicos (PtHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>2</sub> e PtHg) e o aumento de temperatura provoca a decomposição do PtHg<sub>4</sub> e favorece a formação de PtHg<sub>2</sub>;
- 5) constatar que o tempo de contato e a temperatura favorecem a formação dos intermetálicos.
- 6) observar, para as amostras aquecidas até 600 °C, a remoção dos intermetálicos e a formação de óxidos de Ir.

O resultado da comparação entre os sistemas Pt-Ir 70:30 (m/m)-Hg e Pt-Rh-Ir 70:15:15 (m/m)-Hg, sugere uma menor reatividade do substrato Pt-Ir 70:30 (m/m) frente ao substrato Pt-Rh-Ir 70:15:15 (m/m), quando são empregadas idênticas condições experimentais.

As espécies intermetálicas formadas sobre o substrato de Pt-Ir 70:30% (m/m), para o início da etapa de decomposição dos intermetálicos, estão em acordo com o observado anteriormente para os substratos Pt-Ir (PtHg<sub>4</sub>; PtHg).

## Referências

- 1 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Preparación e caracterización 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.
- 2 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...** Maragogi: [s. n.], 1999. p. 419.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M. **Estudo das reações em estado sólido na interfase metálica de Pt, Rh, Ir e ligas destes metais, com mercúrio eletrodepositado.** Araraquara: Instituto de Química, 1999. 1º Relatório FAPESP. Processo 98/13253-2.
- 6 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.
- 7 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M. **Estudo das reações em estado sólido na interfase metálica de Pt, Rh, Ir e ligas destes metais, com mercúrio eletrodepositado.** Araraquara: Instituto de Química, 1999. 2º Relatório FAPESP. Processo 98/13253-2.

- 8 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.
- 9 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.
- 10 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Contribution to the study of Ir in aqueous solution of  $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$  and  $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3/\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, p. 155-169, 2003.
- 11 MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; MANIETTE, Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Influence of oxide deposition by repetitive cyclic voltammetry and controlled potential in reactivity of Ir with Hg. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, p. 69-78, 2003.
- 12 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. **Resumenes...** Merida: [s. n.], 1996. p. 416.
- 13 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...** Poços de Caldas: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2002. p. 12.
- 14 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.
- 15 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.
- 16 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.

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

18 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, n. 1, p. 127-132, 2007

19 FERTONANI, F. L.; SOLER, A. P. O.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Microeletrodos: liga Pt-Rh(10%) como substrato para microeletrodos de mercúrio. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 4., 1995, Araçatuba. **Resumos...** São Paulo: UNESP, 1992. p. 234.

20 SOUZA, G. R.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Estudo eletroquímico e térmico do sistema Pt-Rh 80:20%(m/m)-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 14., 2004, Teresópolis. **Resumos...** Teresópolis: UFRJ, 2004. p. 1-3. 1 CD-ROM.

21 TURQUETTI, J. R.; SOUZA, G. R.; GERMANO, M. A.; FERTONANI, F. L. Estudo eletroquímico e termogravimétrico da interfase Pt-Rh 85:15%(m/m)-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 14., 2004, Teresópolis. **Resumos...** Teresópolis: UFRJ, 2004. p. 1-3. 1 CD-ROM.

22 TURQUETTI, J. R.; SOUZA, G. R.; MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Estudo termoanalítico (TG-DTA) das reações em estado sólido do sistema Pt-Rh15%-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4.; CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2., 2004, Poços de Caldas. **Resumos...** Poços de Caldas: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2004. p. 115

23 TURQUETTI, J. R. **Estudo das reações no estado sólido entre a liga de composição Pt-Rh 85:15% (m/m) e Hg.** 2004. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

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



- 25 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.
- 26 IONASHIRO, E. Y.; MILARÉ, E.; SOUZA, G. R.; IONASHIRO, M.; FERTONANI, F. L. Estudo das reações em estado sólido na interface metálica Pt-Rh<sub>30%</sub> com Hg eletrodepositado. **Revista de Iniciação Científica**, v. 2, p. 365-375, 2000.
- 27 TURQUETTI, J. R.; MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh<sub>15%</sub>-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 13., 2002, Araraquara. **Resumos...** São Paulo: UNESP, 2002. p. 235-237.
- 28 TURQUETTI, J. R.; MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L. Contribution to the electrochemical study of behavior of Pt-Rh<sub>15%</sub> with electrodeposited Hg. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54th., 2003, São Pedro. **Abstracts...** São Carlos: USP; UFSCar, 2003. p. 205.
- 29 SOUZA, G. R.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Estudo térmico e eletroquímico sistema PtRh<sub>20%</sub>-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4.; CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2., 2004, Poços de Caldas. **Resumos...** Poços de Caldas: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2004. p. 114.
- 30 SOUZA, G. R.; TURQUETTI, J. R.; GERMANO, M. A.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Estudo do sistema Pt-Rh 80:20%(m/m)-Hg empregando técnicas de voltametria cíclica e análise térmica. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., 2005, Londrina. **Resumos...** Londrina: UEL, 2005. p. 1-3. 1 CD-ROM.
- 31 TURQUETTI, J. R.; MOITINHO, A. B. S.; IONASHIRO, E. Y.; MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L. Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh<sub>15%</sub>-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43., 2003, Ouro Preto. **Resumos...** Ouro Preto: UFOP; Associação Brasileira de Química, 2003. p. 430.
- 32 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.

- 33 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.
- 34 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.
- 35 KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. An iridium based mercury-film electrode. Part I: selection of substrat and preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 216, n. 1-2, p. 53-69, 1987.
- 36 KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. Deposition and stripping properties of mercury on iridium electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v.133, p. 2495-2498,1986.
- 37 AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G.; PATON, J. Investigation of the poisoning of platinum group catalytic by thermal desorption. I. mercury poisoning of benzene hydrogenation on platinum. **Transactions of the Faraday Society**, v. 64, n. 10, p. 2856-2863, 1968.
- 38 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.
- 39 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.
- 40 SILVA JUNIOR, P. R. V.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S. Estudos de eletrodeposição de mercúrio em microeletrodo de irídio. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., 2005, Londrina. **Resumos...** Londrina: UEL, 2005. p. 1037-1039. 1 CD-ROM.
- 41 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.

42 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.

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

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

45 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.

46 WRBANEK, J. D.; LASTER, K. L. H. Preparation and analysis of platinum thin films for high temperature sensor applications. **NASA TM—2005-213433**, p. 1-19, 2005. Disponível em: [http://www.grc.nasa.gov/WWW/sensors/PhySen/Resour\\_c.htm](http://www.grc.nasa.gov/WWW/sensors/PhySen/Resour_c.htm). Acesso em: 22 jul. 2005.

47 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<sub>0.9</sub>Rh<sub>0.1</sub> thin films for use as microelectrode arrays in electroanalytical heavy metal trace sensors. **Applied Surface Science** v. 152, p. 77-84, 1999.

48 SILVA, P. R. M.; EL KHAKANIA, M. A.; LE DROGOFFA, B.; CHAKERA, 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.

49 WANG, J.; RIVAS, G.; CHICHARRO, M. Glucose microsensor based on electrochemical deposition of iridium and glucose oxidase onto carbon fiber electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 439, n. 1, p. 55-61, 1997.

50 POCRIFKA, L.; GONÇALVES, C.; MARRETO, P. D.; ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. Eletrodos de pH à base de IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., 2005, Londrina. **Resumos...** Londrina: UEL, 2005. p. 1040-1043. 1 CD-ROM.

51 HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for low temperature fuel cells. **Platinum Metals Reviews**, v. 46, p. 146-164, 2002.

52 CLERC, J. C. Catalytic diesel exhaust after treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 10, n. 1, p. 99-115, 1996.

53 JOYNER, R. W.; SHPIRO, E. S. Alloying in platinum-based catalysts for gasoline. **Catalysis Letter**, v. 9, n. 3-4, p. 239-244, 1991.

54 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.

55 XUE, E.; SESHAN, K.; VANOMMEM, J. G.; ROSS, J. R. H. Studies on model reactions over a EuroPt-1 (Pt / SiO<sub>2</sub>) catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 2, n. 2-3, p. 183-197, 1993.

56 POIRIER, G. E.; HANCE, B. K.; WHITE, J. M. Scanning tunneling microscopy and Auger-electron spectroscopy characterization of a model catalyst – rhodium on TiO<sub>2</sub> 9001. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 22, p. 5965-5972, 1993.

57 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.

58 ROSS, P. N.; KINOSHITA, K.; SCARPELLINO, A. J.; STONEHARDT, P. Electrocatalysis on binary-alloys .1. oxidation of molecular-hydrogen on supported Pt-Rh alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 59, p. 177-189, 1975.

59 GRANGER, P.; LECOMTE, J. J.; DATHY, C.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Kinetics of the CO+NO reaction over rhodium and platinum-rhodium on alumina - II. Effect of Rh incorporation to Pt. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 194-203, 1998.

60 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.

61 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. 1 CD-ROM.

- 62 SOUZA J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALES, E. R.; NART, F.C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.
- 63 SALAZAR-BANDA, G. R.; SUFFREDINI, H. B.; EGUILUZ, K. I. B.; AVACA, L. A. Oxidação de etanol sobre eletrodos de diamante modificados por sol-gel com Pt e óxidos de Ru e Rh. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., 2005, Londrina. **Resumos...** Londrina: UEL, 2005. p. 96-98. 1 CD-ROM.
- 64 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.
- 65 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.
- 66 LUKASZEWSKI, M.; GRDEN, M.; CZERWINSKI, A. Hydrogen insertion into Pd–Pt–Rh alloy limited volume electrodes (LVEs). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65 p. 523-528, 2004.
- 67 HEBEN, M. J.; DOVEK, M. M.; LEWIS, N. S.; PENNER, R. M.; QUATE, C. F. Preparation of STM tips for in situ characterization of electrodes surfaces. **Journal of Microscopy-Oxford**, v. 152, n. 3, p. 651-661, 1998.
- 68 CHEN, Z. F.; WANG, E. K. Fabrication and characterization of tips for electrochemical scanning tunneling microscopy. **Electroanalysis**, v. 6, p. 672-676, 1994.
- 69 ZHANG, Z.; LIEBER, C. M. Nanotube structure and electronic properties probed by scanning tunneling microscopy. **Applied Physics Letter**, v. 62 p. 2792-2794.
- 70 TA INSTRUMENTS. **Catalog**: Model SDT 2960. New Castle, 1997. p. 1-11.
- 71 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: 20 jul. 2005.

72 GOODFELLOW CAMBRIDGE LIMITED. **Platinum/rhodium**. Disponível em: <<http://www.goodfellow.com/csp/active/gfResults.csp?Criteria=~~~~platinum/rhodium~~>>. Acesso em: 20 jul. 2005.

73 NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. **Thin film thermocouples**. Disponível em: <[http://www.grc.nasa.gov/WWW/sensors/PhySen/Therma\\_c.htm](http://www.grc.nasa.gov/WWW/sensors/PhySen/Therma_c.htm)>. Acesso em: 22 jul. 2005.

74 YERMAKOV, A.; PANFILOV, P.; ADAMESKU, R. The main features of plastic-deformation of iridium single-crystals. **Journal of Material Science Letters**, v. 9, p. 696-697, 1990.

75 ARVIA, A. J.; GIORDANO, M. C. Electrocatalisis relacionada com el electrodo de oxigeno. In: \_\_\_\_\_. **Electrocatalisis**: aspectos básicos y sus aplicaciones. Buenos Aires: Fundación para la Educación, la Ciencia y la Cultura, 1982. Cap. 10, p. 239-276.

76 UNTEREKER, D. F.; BRUCKEINSTEIN, S. Interpretation of isopotential points. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1009-1020, 1972.

77 INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release 1999: data sets 1-49 plus 70-86: pdf. Newton Square, 1999. 1 CD-ROM.

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

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

80 BOLZÁN, E.; FLORIT, M. I., ARVIA, A. J. The potentiodynamic behaviour of iridium electrodes in aqueous 3.7 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the 293-195 K range. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, p. 40-51, 1999.

**Proposta de atividades para estudos futuros.**

1 – Dar continuidade aos estudos eletroquímicos, termoanalíticos e de análise de superfície, empregando eletrodos laminares de Pt-Rh-Ir e Pt-Ir, contendo Hg eletrodepositado.

2 – Buscar novas aplicações e/ou melhoria das aplicações já existentes, que empregam as ligas estudadas.