

**Universidade Estadual Paulista – Julio Mesquita Filho
UNESP**

Instituto de Química Campus de Araraquara

**ESTUDO TERMOANALÍTICO 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)**

ELIAS YUKI IONASHIRO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química UNESP
Campus de Araraquara para
a obtenção do título de
mestre em Química Analítica.

Orientador : FERNANDO LUIS FERTONANI
Professor Assistente Doutor

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni (Orientador) - Instituto de Química - UNESP/ Araraquara.

Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalcanti – Instituto de Química- USP/ São Carlos.

Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugiwara – Instituto de Química – UNESP/ Araraquara

Dedico este trabalho aos meus Pais
Massao Ionashiro e Yasuko Ionashiro
E as minhas irmãs
Mari Ionashiro e Emi Ionashiro

Ao Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni
Pela amizade e Excelente orientação

Agradecimentos:

Aos predecessores e atuais colegas do grupo LATIG, Andréa Bulhões, Gilbert Bannach, Roni, Edílson Milaré, Ricardo Turquetti, Thiago Hower, José Roberto Migliato, Gledison Rogério de Souza, Marco Marcomini, Sulene Alves do Araújo, Marco Aurélio Carvalho Filho (Nerso), Ivan Petroni Opela amizade e horas de discussões.

Aos meus colegas do Instituto de Química Felipe Thomaz Aquino, Cristiano Ramos da Cunha, André Fugissawa, Helenice Akemi Ito, Karen Fernanda de Oliveira, Crisla Serra Souza, Uísley Zambrano, Fernando Tentoni, Marco Aurélio, pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos, André Francisco Garcia, Luiz Fernando Estevarengo, Leandro, Rafaella Pereira, Isabella Pereira e Johnny, pela longa amizade.

Aos Funcionários do Instituto de Química, principalmente as funcionárias da seção de Pós Graduação, Isolina, Vilma e Sandra.

Às funcionárias da Biblioteca.

As minhas tias e tios, que me apoiaram bastante durante a confecção deste trabalho

As minhas primas, pela amizade, pelas horas de discussão e risadas.

Ao Professor Paulo que me ensinou a ser calmo e paciente, nas horas mais estressantes do meu trabalho.

A Priscila da Rocha Celestino, pela compreensão, carinho e Paciência ao longo deste trabalho.

**“Faça da pedra de Tropeço, um degrau de subida.
Aproveite cada momento ruim, como uma experiência de
vida”**

-Ditado Chinês-

DADOS CURRICULARES

NOME DO ALUNO

1. DADOS PESSOAIS

- 2.2. Nascimento: Elias Yuki Ionashiro
- 2.3. Nacionalidade: Brasileira
- 2.4. Naturalidade: São Paulo
- 2.5. Estado civil: Solteiro
- 2.6. Filiação: Pai: Massao Ionashiro
Mãe: Yasuko Ionashiro
- 2.7. Profissão: Estudante
- 2.8. Documento de Identidade: 28.990.708-1
- 2.9. Cadastro de Pessoa Física (CIC): 222.590.438-36
- 2.10. Endereço: R:Dr. José Waldemar Barbieri, 57
- 2.11. Endereço Profissional: R: Francisco Degni s/n

3. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 3.2. Bacharel/licenciado em Química, Curso de Química, concluído em 22/01/2001, no(a) Instituto de Química UNESP Campus de Araraquara.
- 3.3. Mestrado em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Analítica, em andamento, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

4. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

- **E. Y. IONASHIRO, F.L. FERTONANI**, Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reactions of mercury with platinum-rhodium alloy, **Thermochimica Acta**, v. **6763**, p. **1-8**, **2001**.
-
- **IONASHIRO, E. Y.; SOUZA, G. R.; MILARÉ; IONASHIRO, M.; FERTONANI F. L.** “Estudo das Reações em estado sólido na interface Metálica Pt-Rh_{30%} com Hg eletrodepositado” **Revista de Iniciação Científica vol. 2**, p.365-375, **2000** .
- **G. R. SOUZA, E. Y. IONASHIRO, E MILARÉ, M. IONSHIRO, F. L. FERTONANI.** Estudo termoanalítico e Eletroquímico das reações do mercúrio com metais nobres, parte II: O sistame Ir-Hg. In: **1º Congresso Nacional de Iniciação Científica**, **1**, **2001**, São Paulo. **Anais do CONIC SEMESP, S”ao Paulo, 2001. p.214.**
- **E. Y. IONASHIRO, G. R. SOUZA, E. MILARÉ, A. V. BENEDETTI, M. IONASHIRO, F. L. FERTONANI.** Estudo eletroquímico das reações em estado sólido na interface metálica Pt-Rh_{30%}/Hg.: **XII Simpósio Brasileiro de Eletrtoquímica e Eletroanalítica**, **12**, **2001**, Gramado. **Anais do XII SIBEE, Gramado, 2001. p. 289 -291.**

5. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO.

- A.B. SILVA MOITINHO, E.Y. IONASHIRO, G.R. DE SOUZA, F.L. FERTONANI. **Syntheses and thermal behaviour of solid-state chelates of ethylenediaminetetraacetate with alkali earth metals, except beryllium and radium.** , 2001. (no prelo)

-I. A. PASTRE, I. DO NASCIMENTO DE OLIVEIRA, A. B. S. MOITINHO, G. R. SOUZA, E. Y. IONASHIRO, F. L. FERTONANI. **Thermal behaviour of intercalated 8 hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay.** Journal and Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. (no prelo).

-MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; MANIETTE, Y. R; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. **“The influence od metallic oxides formed by repetitive cyclic voltammetry or controlled potential in reactivity of Ir/Hg System”** Portugaliae Electrochimica ACTA, 2002 (No prelo)

- MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L.; **Contribuição para o estudo dos eletrodos em Ir em meio de $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$ e $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3/\text{Hg(I)}$** Portugaliae Electrochimica ACTA, 2002 (No Prelo)

6. TRABALHOS PREMIADOS.

- XII – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XII – SIBEE), Gramado, RS. O trabalho “**Estudo Eletroquímico das reações em estado sólido na interface metálica Pt-Rh_{30%}/Hg**”, de autoria de : E. Y. Ionashiro, ZG. R. Souza, E. Milaré, A. V. Benedetti, M. Ionashiro e F. L. fertonani, foi premiado com **menção honrosa**, entre os cinco melhores trabalhos apresentados, num universo de 360 trabalhos.

- III – Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (III – CBRATEC), Poços de caldas, MG. Onde foi apresentado na modalidade de pôster o trabalho “**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE QUELATOS H₂[M(EDTA)]: M =Mg, Ca, Sr E Ba**” de autoria de A. B. S. MOITINHO, E. Y. IONASHIRO E F. L. FERTONANI. Este trabalho foi agraciado com o **2ºlugar** do premio Ivo Giolito, oferecido pela Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria em sua primeira edição.

- XLII Congresso Brasileiro de Química, realizado no centro de eventos do Rio Othon Palace Hotel, Rio de Janeiro, RJ. Onde foi apresentado o trabalho na modalidade oral **ÊSTUDO DAS INTERAÇÕES PRINCÍPIO ATIVO EXCIPIENTE POR EFEITO DA TEMPERATURA EMDISPERSÕES SÓLIDAS PADRÃO CONTENDO HMT**” J. R. MIGLIATO FILHO, E. Y. IONASHIRO, H. R. PEZZA e F. L. FERTONANI. Este trabalho foi agraciado com uma **menção honrosa**, pelo segundo melhor trabalho apresentado, em nível nacional.

Glossário

TG – TERMOGRAVIMETRIA

DTA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

DSC –CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

SEM – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

EDX – MICROANÁLISE DE SUPERFÍCIES POR SEPARAÇÃO DE
ENERGIAS DE RAIOS X

STM – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TUNELAMENTO

XPS ESPECTROSCOPIA FOTOELETRONICA DE RAIOS X

VFS- VOLTS FOR SCALE

VC – VOLTAMETRIA CÍCLICA

EP^α – CORRENTE DE PICO ANÓDICA

E_λ - POTENCIAL DE INVERSÃO

RESUMO:

Técnicas de análise térmica (TG e DSC), eletroquímica (voltametria cíclica) e de análise de superfície (Microanálise por EDX, mapeamento dos elementos, obtenção das imagens SEM e difratometria de raios X) foram empregadas para o estudo das reações do Hg com o substrato metálico de Pt-Rh 70:30% (m/m).

A partir das técnicas de voltametria cíclica e de análise térmica foi possível evidenciar um ataque efetivo do Hg sobre o substrato metálico e ainda a formação de compostos de caráter covalente; caracterizados como PtHg, PtHg₂ e RhHg₂, caracterizados através da difratometria de Raios X.

As análises de superfícies, permitiram revelar, além do aumento da rugosidade do substrato com o avanço da temperatura, a presença de um filme de Hg metálico presente sobre a superfície do substrato (imagem SEM), filme este não observado a partir das imagens para as amostras preparadas por via eletroquímica

A liga Pt-Rh 70:30% (m/m) apresentou um comportamento eletroquímico (voltametria cíclica) e térmico (TG) muito semelhante ao observado para o substrato de Rh puro, não revelando um ataque considerável ao substrato, quando comparado ao sistema Pt-Hg, Rh-Hg e Pt-Rh 90:10% (m/m) -Hg. Tal comportamento é muito diferente daquele observado para o substrato de Pt-Rh 90:10% (m/m), situação para a qual o substrato é consideravelmente atacado, assemelhando-se muito ao comportamento eletroquímico e térmico do substrato de Pt pura. Assim o comportamento observado para a liga PtRh 70:30% (m/m) é resultado do aumento do teor do modificador , Rh, na matriz de Pt.

Abstract

The thermal analysis (TG and DSC), electrochemistry (Cyclic Voltammetry) and surface analysis (EDX microanalysis, Mapping and SEM) techniques were used to study of the reaction of Hg with the Pt-Rh 70:30% (m/m) alloy.

The cyclic voltammetry and thermal analysis showed an effective Hg attack in the metallic alloy and the covalent compounds formation; PtHg, PtHg₂ and RhHg₂ characterized by X-ray diffraction technique.

The surface analysis techniques, could reveal a roughening increase on the alloy surface with the temperature increase and presence of a Hg film on the alloy surface (SEM images). This film wasn't observed for the electrochemical samples.

The Pt-Rh 70:30% (m/m) showed na electrochemical and thermal behavior similar to the Pure Rh alloy, who didn't reveal an considerable Hg attack in comparison with the Pt-Hg, Rh-Hg and Pt-Rh 90:10% (m/m) systems. This behavior is very different to the Pt-Rh 90:10% (m/m) alloy, which showed an effective Hg attack being very similar to the electrochemical and thermal behavior of pure Pt alloy.

The observed comportament of the Pt-Rh 70:10% (m/m) alloy is result of the increase of Rh in the Pt matrix.

ÍNDICE:

NOME DO ALUNO	7
VFS- VOLTS FOR SCALE.....	11
1- INTRODUÇÃO:.....	16
2. OBJETIVOS:.....	22
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	22
2.2. OBJETIVOS GERAIS:.....	22
3. MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS:.....	23
3.1. MATERIAIS.	23
3.2. EQUIPAMENTOS:.....	23
3.3. REAGENTES:	24
4. METODOLOGIA:	26
4.1. PREPARO DAS LÂMINAS DE PT-RH 70:30% (M/M)	26
4.1.1. Lâminação, tratamento térmico, limpeza e montagem do eletrodo.....	26
4.1.2. Limpeza da célula eletroquímica:	27
4.1.3. - Construção dos eletrodos:	27
4.2. OBTENÇÃO DOS DADOS ANALÍTICOS:	29
4.2.1. Montagem da célula eletroquímica:	29
4.2.2. Tratamento da superfície do eletrodo.....	29
4.3. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	30
4.3.1. Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de deposição e de redissolução do Hg	30
4.3.2. Metodologia 2: Estudo eletroquímico da influência do $E_{inv.1}$ seguido de eletrólise a potencial controlado, sobre os picos de redissolução do Hg presentes na região anódica do voltamograma.....	33
4.3.3. Metodologia 3: Estudo eletroquímico da influência do avanço do potencial de corte (para a condição de $I = 0$ A) sobre os picos de redissolução dos compostos intermetálicos, durante varredura anódica.....	33
4.3.4. Metodologia 4: Deposição eletroquímica do Hg(0) Sobre a superfície do substrato metálico, para posterior análise térmica e estudo eletroquímico do filme fino de Hg, com troca da solução matriz.....	34
4.3.5. Metodologia 5: Estudo Eletroquímico dos Eletrodos de Filmes Finos de Intermetálicos preparados por voltametria cíclica e por remoção térmica parcial do Hg	34
4.3.6. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução:.....	35
4.4. - ANÁLISE TÉRMICA:	36
4.4.1. Obtenção das curvas TG:	36
4.4.2.- Obtenção das curvas DSC.....	37
4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A ANÁLISE DE SUPERFÍCIE:	38
4.5.1. Imagens SEM, mapeamento de elementos, microanálise por EDX.....	38
4.5.2. Preparo das amostras para Difratomia de Raios X:.....	39
4.6. ANÁLISE QUÍMICA:	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:	40
5.1.- VOLTAMETRIA CÍCLICA:	40
5.1.1- Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, em solução de Hg(I)	40
5.1.2. Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de inversão da varredura catódica sobre os picos de remoção do Hg presentes na região anódica do voltamograma.....	44
5.1.3. Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de corte (E_{λ} , para a condição de $I = 0$ A) sobre os picos de redissolução dos compostos intermetálicos, durante varredura anódica.	49

5.1.4. Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de mercúrio preparados sobre o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) por via Térmica e Eletroquímica.	53
5.2. ANÁLISE TÉRMICA (TG, DSC)	56
5.2.1. Estudo Termogravimétrico (TG) do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) -Hg	56
5.2.2. Estudo empregando a calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) – Hg	60
5.3. ANÁLISE QUÍMICA.....	62
TABELA II: RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS, REALIZADOS PARA AS AMOSTRAS DE PTRH _{30%} , PARA AS CONDIÇÕES DE REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO HG PARA DIFERENTES INTERVALOS DE POTENCIAIS, E PARA DIFERENTES TEMPERATURAS FINAIS DE AQUECIMENTO.....	63
AMOSTRA	63
5.4. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE.....	65
5.4.1. Microanálise por EDX.....	65
5.4.2.- Microscopia eletrônica (Imagem SEM) e mapeamento de elementos químicos (Mapping) da superfície da liga Pt-Rh 70:30% (m/m) e do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) - Hg:	73
5.4.2.- Microscopia eletrônica (Imagem SEM) e mapeamento de elementos químicos (Mapping) da superfície da liga Pt-Rh 70:30% (m/m) e do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) - Hg:	74
5.4.3. Difratomia de Raios X.....	84
PTRH.....	89
6. CONCLUSÕES:	90
7- BIBLIOGRAFIA.....	93

1- Introdução:

Ligas a base de platina preparadas empregando metais nobres encontram diversas aplicações além da fabricação de eletrodos. Uma aplicação de interesse, a ser destacada, é o emprego da platina e de suas ligas no preparo de catalisadores suportados em matrizes inertes (alumina, SiC, carvão, asbesto) [1-4]. Catalisadores do tipo alumina recoberta com platina têm sido empregados na química do refino da gasolina [1].

Uma prática comum nas indústrias que utilizam catalisadores é o preparo de novos substratos metálicos incorporando a este, outros elementos químicos. Dentre os elementos empregados neste processo estão o Re, Ir, Pd (grupos VII e VIII B), Cr (VI B), Ga (III A), etc. Estes elementos têm como função atuarem de modo a prolongar o tempo de vida dos catalisadores e imprimirem 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 subsuperficiais (primeira subcamada) de forma a modificar as propriedades do catalisador através de um processo de interação eletrônica, porém, mantendo a platina exposta como superfície catalisadora [1].

Além das aplicações industriais, anteriormente apresentadas, para as diferentes ligas de Pt, as ligas a base de Rh vêm sendo tentativamente empregadas, para o preparo de pontas para STM [5,6], por apresentam uma dureza superior à da platina, porém, mantendo as características da mesma quanto a baixa reatividade. Esta liga também vem sendo empregada na fabricação de sensores para equipamentos de Análise Térmica [7] e na confecção de substratos para processos catalíticos, como por exemplo; catalisador no processo

de produção de NH_3 , em plantas industriais empregando médias e baixas pressões [8].

Um problema constante e de acentuada importância nos processos catalíticos é a presença de certos íons metálicos, potencialmente ativos, que interagem quimicamente com catalisador alterando as propriedades catalíticas do mesmo, apresentando um caráter de envenenamento da superfície catalítica.

Dentre uma série de elementos químicos que atuam como agentes de envenenamento pode-se destacar o mercúrio [9,10], que se apresenta tanto na forma de poluição antropogênica quanto na forma de contaminação natural. A contaminação natural se deve ao ciclo biogeoquímico do mesmo, tendo a sua origem em algumas Bacias como por exemplo a bacia do Rio Negro [11] e algumas regiões lacustres [12].

O mercúrio se apresenta como o principal contaminante de metais nobres e de suas ligas metálicas, isto devido a sua alta reatividade com os mesmos.

Assim, um problema comum a todos os exemplos citados anteriormente refere-se ao envenenamento e à ação corrosiva do mercúrio sobre estes metais ou ligas. Estudos recentes relativos a ação do Hg, presente no ambiente atmosférico, sobre o protótipo de massa padrão (composição: Pt-Ir 90:10 % (m/m)), demonstraram que esse protótipo está sujeito à rápida formação de uma monocamada de Hg, quando exposto ao vapor deste metal, com a subsequente difusão do Hg para as subcamadas do substrato metálico, permitindo a adsorção de uma nova monocamada de Hg. Ficou demonstrado que a quantidade de Hg adsorvida não tende a um limite imediato, porém, continua crescendo como função da raiz quadrada do tempo; podendo este crescimento perdurar por um período de 10 a 600 anos [13].

Por outro lado, o mercúrio 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, PdHg₄, PtHg₄, Pd₂Hg₅, etc., cuja formação inibe o processo de catálise. Para o sistema Pd-Pt 90:10% (m/m) - carbono, a formação dos compostos mercúrio-substrato passa a ser detectado 15 minutos após o início do processo [9].

Devido a estes e outros fatores, nosso laboratório tem investigado as reações em estado sólido entre o Hg e os substratos laminares de Rh [14-16], Ir [19;20] e Pt [19;20] puros e suas ligas, Pt-Ir [20;22;23] e Pt-Rh [20;24;27]. Resultados experimentais, empregando-se as técnicas termoanalíticas (TG/DTA, DSC*), associadas a técnicas de análise de superfície e química (*imagens SEM, microanálise por EDX, obtenção de mapas de elementos do substrato e do Hg, difratometria de raios X, espectrometria de absorção atômica, com geração de vapor frio, e emissão atômica em plasma induzido em argônio*) evidenciaram a formação de amálgama de mercúrio, a presença de compostos intermetálicos Hg-substrato e a presença do Hg nas subcamadas do substrato.

Paralelamente aos estudos termoanalíticos, foram conduzidos estudos eletroquímicos, para a eletrodeposição e remoção do Hg, empregando a técnica da voltametria cíclica como técnica complementar. Os resultados da voltametria cíclica permitiram, para os substratos de ródio e irídio puros, sugerir a formação de compostos de caráter covalente a partir da correlação entre a separação de picos (ΔE) e a diferença dos valores da função-trabalho para o metal do substrato e o Hg ($\Delta\phi = \phi_M - \phi_{Hg}$) [18;19;28]. Tal sugestão foi possível pelo fato dos picos presentes na região anódica, referentes à oxidação dos compostos intermetálicos formados, apresentarem um considerável desvio (positivo) da relação linear esperada para a relação $\Delta E \times \Delta\phi$, na

condição de interação unicamente de caráter físico (interações de curta distância). Para o sistema Rh-Hg foi possível, a partir das técnicas de análise de superfície, a caracterização do composto intermetálico RhHg_2 como sendo o principal produto formado sobre o substrato, após a remoção do Hg.

Os resultados da análise térmica, obtidos para o sistema Rh-Hg permitiram a realização de um estudo detalhado do processo de dessorção térmica do Hg presente no substrato de Rh. Nesse estudo, ao final de cada etapa da curva de perda de massa foram obtidas imagens SEM, realizadas microanálises por EDX e o mapeamento de superfície para os elementos Hg e Rh, bem como a confirmação da presença do Hg nas subcamadas do Rh **[14-16]**.

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. A presença de Hg nas subcamadas do Ir foi evidenciada a partir da verificação de um acentuado aumento na rugosidade da superfície do Ir quando da dessorção térmica do Hg **[19;20]**.

A formação de amálgama entre platina e mercúrio é fato descrito e bem explorado na literatura como demonstrado anteriormente **[11;29-33]**. 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 **[34]**. Esta indicação está baseada em dois fatores: 1) A não solubilização do Ir pelo mercúrio (não há formação de fases para os 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) **[19;20]**.

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 **[11,20-24,26-28,31,33]**. A presença destes compostos em suspensão na fase volume do Hg, proporciona distorções quando se estudam os processos de eletrodos, porém, a literatura considera que não há formação de amálgama entre o mercúrio e a liga de Pt-Ir **[34]**.

Os substratos de platina pura e de sua liga Pt-Ir 80:20% (m/m) foram investigados a partir das técnicas de análise térmica associada às técnicas de análise de superfície **[20-23]**. 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 nas quais:

- 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 interface complexa o substrato não exhibe as concentrações de Pt e Ir da fase volume, apresentando-se enriquecida em Ir. O enriquecimento em irídio deve, possivelmente, estar associado a um processo de segregação do Ir, durante a etapa de solubilização e transporte da Pt para o seio do Hg volumétrico **[24]**. A presença desta região enriquecida em Ir dá origem a uma barreira de

difusão. Esta barreira atuaria dificultando a difusão do Hg para as subcamadas do substrato e, desta forma, impedindo a remoção da Pt da matriz do substrato para a região do Hg volumétrico [24].

Ligas a base de Rh, por outro, lado apresentam uma característica muito própria, pelo fato deste metal apresentar uma reatividade química intermediária frente ao Hg quando comparado à Pt e ao Ir, puros. Desta forma, considerando-se esta característica e as aplicações desta liga, o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) merece uma abordagem mais profunda com referência às reações que se processam no estado sólido, seu mecanismo, a caracterização dos produtos formados, o efeito causado pelo aumento do teor de Rh na matriz de Pt e a possibilidade do Rh apresentar o efeito de barreira de difusão à penetração do Hg; como observado para o Ir, na liga de Pt-Ir 80:20 %, (m/m).

2. Objetivos:

2.1. Objetivos Específicos:

Este trabalho teve como objetivo o estudo das reações no estado sólido na interface da liga de Pt-Rh, de composição 70:30%, frente ao mercúrio eletrodepositado. Foi, também, objeto deste trabalho:

- 1- o estudo da deposição e redissolução do Hg na superfície do substrato metálico, utilizando a técnica de voltametria cíclica;
- 2- preparar e caracterizar as possíveis fases intermetálicas (PtHg, PtHg₂; PtHg₄; RhHg₂) formadas sobre a matriz de Pt-Rh, de modo a complementar os resultados apresentados para os sistema anteriormente estudados;
- 3- estudar o efeito causado pelo aumento do teor de Rh na matriz de Pt;
- 4- estudar o efeito da dessorção térmica e da remoção eletroquímica do Hg sobre as características físicas do substrato.

2.2. Objetivos Gerais:

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

3. Materiais, reagentes e equipamentos utilizados:

3.1. Materiais.

- Foram empregados fios cilíndricos de Pt:Rh 70:30 wt% com diâmetro de 0,508 mm e 10 cm de comprimento, Alfa AESAR, Johnson Matthey Company.
- Suspensão de alumina AROTEC, <0,3 μm ;
- "Parafilm" " M" "NOVIX 2-10" 'IWAKI Clinical test Ware' para a vedação e isolamento dos contatos elétricos na montagem dos eletrodos.
- Célula eletroquímica que permitia a troca de solução matriz de compartimento único com capacidade para 10 mL, tendo uma tampa de vidro esmerilhada com cinco entradas, sendo: a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo auxiliar; c) eletrodo de referência; d) entrada de gás na solução; e) entrada de gás acima da solução.

3.2. Equipamentos:

- Potenciostato ECOCHIMIE PGSTAT 10, interfaceado com um computador do tipo PC, compatível com a linha IBM e programa de aquisição e tratamento de dados GPES3
- Para o estudo da morfologia, da microanálise da superfície e do mapeamento do Hg sobre a superfície das lâminas posterior à dessorção térmica foi empregado um microscópio eletrônico JEOL JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE tendo acoplado um microanalisador NORAN;

- Para a obtenção dos difratogramas de raios X foi empregado um difratômetro marca SIEMENS, modelo D5000.
- Para o tratamento de desconvolução dos dados obtidos por voltametria cíclica foi empregado o programa para o tratamento de dados disponíveis no GPES3 e para o tratamento dos dados de difratometria de raios X foi empregado o programa AFPAR [35]; (geração das fichas referentes ao protótipos para os sistemas PtHg, PtHg₂, PtHg₄, RhHg, Pt, Rh e Hg.
- Para medir a massa das lâminas foi utilizada uma balança analítica eletrônica Mettler M3;
- Para a lavagem do material foi empregado um banho de ultrassom Ultrasonic Cleaner UNIQUE USC 1450.
- Para o estudo de análise térmica das lâminas foi utilizado uma termobalança METTLER, TG50, e módulo de calorimetria Exploratória Diferencial DSC 25, acoplados a uma unidade controladora TC-15.
- Espectrômetro de plasma de Argônio Induzido, Spectroflame-Modula, Spectro Company.

3.3. Reagentes:

- EXTRAN MA 02 neutro (Merck) 5% (v/v) foi empregado para a lavagem da célula.
- HNO₃ 50%(v/v) foi utilizado para a lavagem das lâminas de Pt-Rh 70:30% (m/m) e eletrodo auxiliar de Platina.

- Solução de KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ - HNO_3 - $0,5\%(v/v)$, empregado como eletrólito de suporte
- HNO_3 $5\% (v/v)$ para a lavagem da célula eletroquímica e dos demais acessórios.
- Solução matriz de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $6,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; diluída conforme as necessidades de cada experimento, empregada nos processos de deposição eletroquímica de Hg e nos estudos de voltametria cíclica respectivamente.

4. Metodologia:

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

4.1.1. Lâminação, tratamento térmico, limpeza e montagem do eletrodo.

As lâminas de Pt-Rh 70:30% (m/m), foram confeccionadas a partir das lâminações sucessivas da liga Pt-Rh 70:30% (m/m) em formato de fio cilíndrico de 0,508 mm X 10 cm de comprimento. Para este procedimento, foi utilizado um laminador existente no departamento de Físico-Química do Instituto de Química UNESP, Câmpus de Araraquara.

Posteriormente primeiras fases da lâminação o fio segmentado em pedaços menores com o comprimento em torno de 4 cm, e procedendo-se o processo de lâminações sucessivas até a obtenção de uma espessura de 60 μm . Entre uma etapa e outra da laminação, as laminas eram recozidas em um bico e gás.

As lâminas resultantes, após serem limpas com éter etílico, para eliminar a gordura aderida às mesmas, foram submetidas a banho de ultra-som em solução aquosa de HNO_3 50% (v/v) por 45 minutos, em intervalos de 15 minutos, para a limpeza das mesmas. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada de qualidade Milli-pore durante 30 minutos (dois intervalos de 15 minutos com troca de água).

Posteriormente a limpeza as lâminas passaram por um processo de recozimento, efetuado em mufla EDGCON 3P, por aquecimento lento entre a temperatura ambiente até aproximadamente 1100 °C, sob fluxo constante de N_2 . As amostras eram mantidas à temperatura de 1000 °C e atmosfera de N_2 por 8 horas. Conduziu-se o resfriamento lentamente até a temperatura ambiente, sob atmosfera de N_2 .

Após o tratamento térmico, foi efetuada, a limpeza das lâminas com éter etílico, para remoção da provável presença de gordura, proveniente do manuseio da lamina. Após este procedimento, foi

realizado, ainda; a limpeza das lâminas com HNO_3 50%, em banho de ultra-som por um período de 45 minutos com 3 intervalos de 15 minutos e posteriormente duas lavagens com água milli-Q. Esta etapa foi realizada com o objetivo de eliminar prováveis óxidos formados durante o processo de tempera. Após a secagem em fluxo de nitrogênio, as lâminas foram armazenadas em frascos de vidro lacrados, sob atmosfera de N_2 .

4.1.2. Limpeza da célula eletroquímica:

A célula eletroquímica (**Figura 1**) foi primeiramente lavada com água deionizada de qualidade Milli- Q, com o auxílio de um frasco lavador. Posteriormente, as partes da célula foram mergulhadas em uma solução de EXTRAN 5% e submetidas a banho de ultra-som durante um período de 45 minutos, divididos em intervalo de 15 minutos cada, com a finalidade de eliminar qualquer resíduo de gordura que pudesse estar aderido à célula eletroquímica. Repetiu-se o procedimento anterior, trocando a solução de EXTRAN por HNO_3 5% (v/v). A seguir a célula foi imersa em água deionizada e foram realizadas três lavagens de 15 minutos cada com a troca de água no final de cada lavagem.

4.1.3. - Construção dos eletrodos:

Os eletrodos foram montados fazendo-se uso de um contato elétrico do tipo jacaré, isolando-se os contatos e parte da lâmina com “parafilm” (cerca de dois milímetros abaixo do contato elétrico) para evitar a penetração da solução.

A superfície isolada da lâmina foi utilizada como região de controle para a comparação com a região onde foi depositado o mercúrio, durante as etapas de análise de superfície.

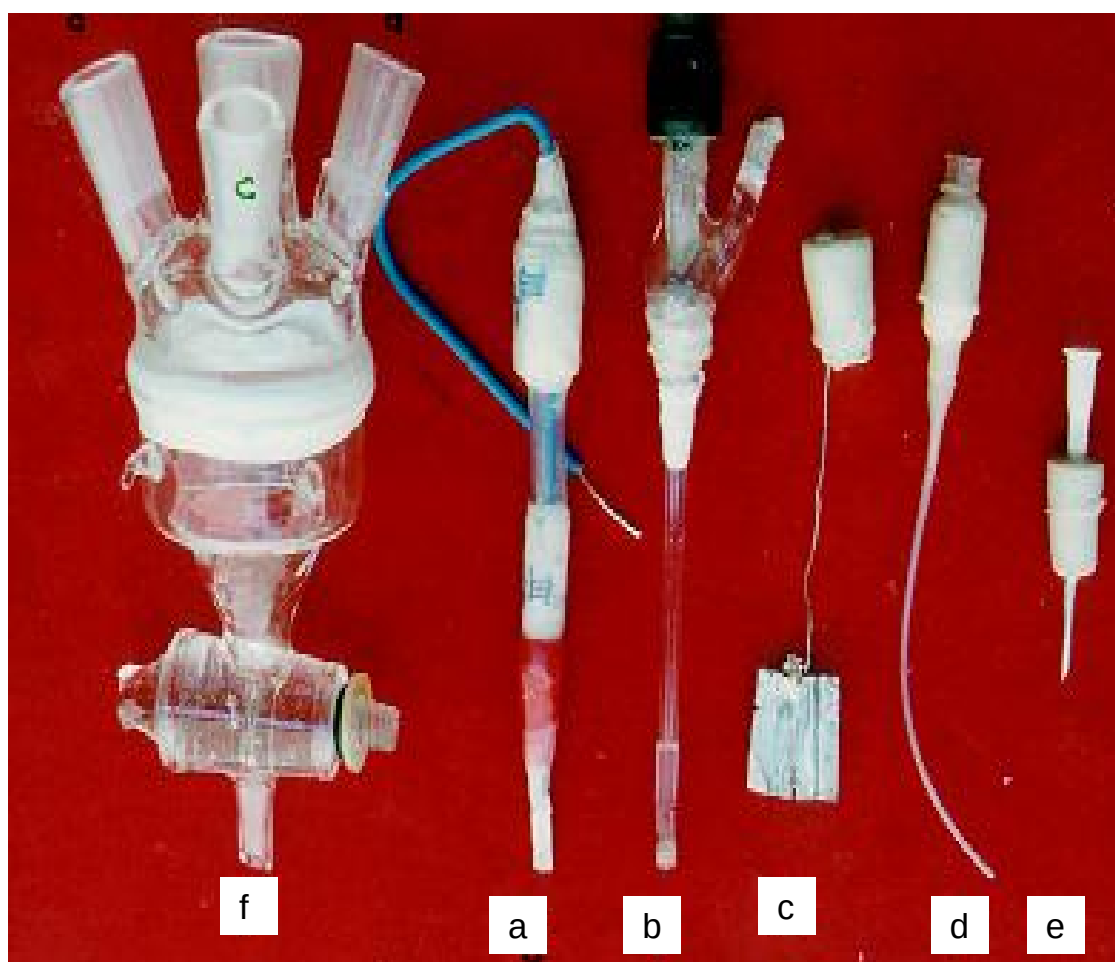


Figura 1: Célula Eletroquímica a) eletrodo de trabalho (Pt-Rh 70:30% (m/m)); b) eletrodo de referência (Ag/AgCl/KNO₃(saturado); c) eletrodo auxiliar (platina); d) Entrada de N₂ na solução; e) entrada de N₂ acima da solução; f) saída de gás com selo d'água

4.2. Obtenção dos dados analíticos:

4.2.1. Montagem da célula eletroquímica:

A célula eletroquímica da **Figura 1** foi montada, e as juntas da mesma, foram vedadas com “Parafilm” para evitar a entrada de oxigênio na solução de trabalho. Foi utilizado N_2 como gás inerte, e um sistema de comutação que permitia alterar o local de inserção do gás, sob ou sobre líquido. Com a finalidade de se evitar contra-fluxo de ar, e a contaminação do sistema com produtos presentes na atmosfera do laboratório, a saída do gás era imersa em um selo d’ água.

Anterior a todos os experimentos eletroquímicos. Foi realizada a desaeração do sistema, durante um intervalo de aproximadamente 20 minutos, anterior ao início do experimento. Durante a execução do experimento foi mantida ainda uma atmosfera positiva de N_2 a fim de evitar a entrada de oxigênio. Foram utilizados 10 mL de solução KNO_3 1,00 mol L^{-1} , HNO_3 , 0,5% (v/v) como eletrólito de suporte e a solução matriz de $Hg_2(NO_3)_2$ $6,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} , como solução de trabalho.

4.2.2. Tratamento da superfície do eletrodo.

Foi realizado o tratamento de envelhecimento potenciodinâmico, para todos os eletrodos laminares utilizados. As condições experimentais empregadas foram: $E_i = E_f = 0,50$ V, $E_{inv.1} = -0,15$ V, $E_{inv.2} = 1,37$ V, $v = 1$ Vs $^{-1}$. Foi realizado um voltamograma repetitivo de 1000 ciclos a finalidade de minimizar as tensões mecânicas da superfície dos eletrodos (envelhecimento potenciodinâmico) e obter um voltamograma cíclico constante para o eletrodo de Pt-Rh 70:30% (m/m), na presença do eletrólito de suporte empregado. De acordo com as **Figura 2a e 2b**, é possível observar uma mudança significativa no perfil do voltamograma ciclo (VC).

Posterior ao preparo dos eletrodos os mesmos eram limpos empregando um jato de água, fino, direcionado ao corpo não condutor

do eletrodo, de modo que a água escoava sobre a lâmina removendo a solução do eletrólito de suporte.

A **Figura 3** apresenta a imagem SEM obtida para uma lâmina submetida à limpeza como descrito acima. A figura revela, ver detalhe, juntamente com resultados de microanálise por EDX (não apresentado) a presença de cristais de KNO_3 , proveniente da solução do eletrólito de suporte.

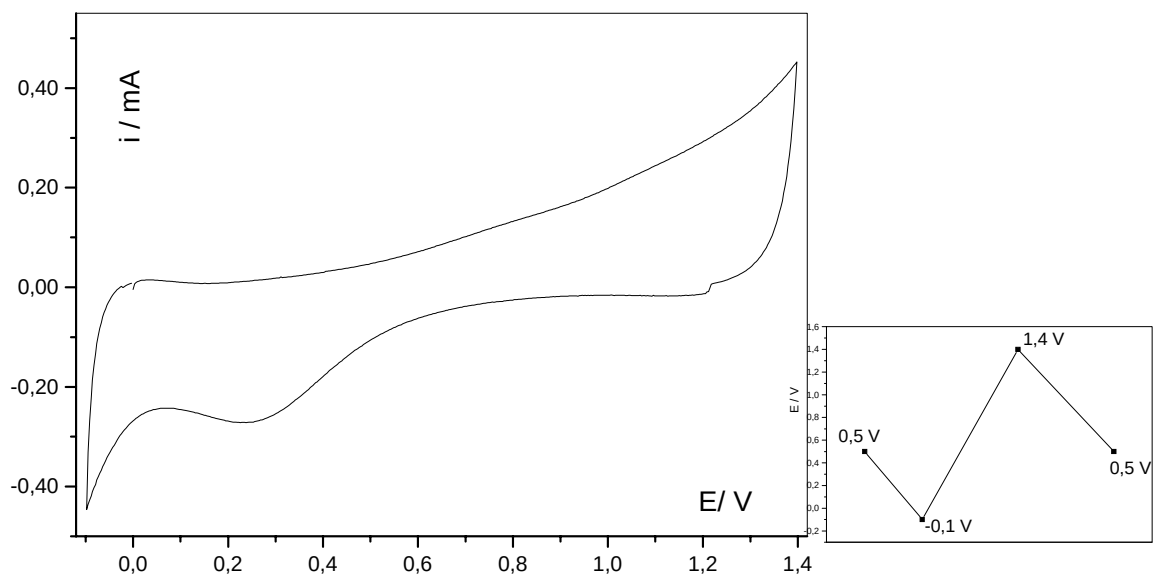
Desta forma, passou-se a efetuar a limpeza das lâminas, posteriormente aos procedimentos eletroquímicos, lavando-as por imersão em béquer contendo H_2O de qualidade Milli-Q, repetindo-se o procedimento por 3 vezes, trocando-se a água, para a remoção completa de íons provenientes do eletrólito de suporte.

4.3. Voltametria Cíclica

4.3.1. Metodologia 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de deposição e de redissolução do Hg

Foram obtidos voltamogramas cíclicos exploratórios para o seguinte intervalo de perturbação de potenciais: $E_{\text{inicial}} = E_{\text{final}} = 0,50\text{V}$; $E_{\text{inv.1}} = -0,6\text{V}$; $E_{\text{inv.2}} = 1,15\text{ V}$; $v = 50\text{ mVs}^{-1}$, $C = 0,30\text{ mmol L}^{-1}$. Foi escolhido o potencial de $0,50\text{ V}$ para o início da varredura; pois neste potencial, não se observa nenhum evento de oxidação ou redução de qualquer espécie presente no sistema. Foram preparadas duas amostras, interrompendo a varredura na região anódica para os potenciais $E = 0,18$ e $1,10\text{ V}$. As amostras foram, posteriormente, encaminhadas para as análises de superfície.

a)



b)

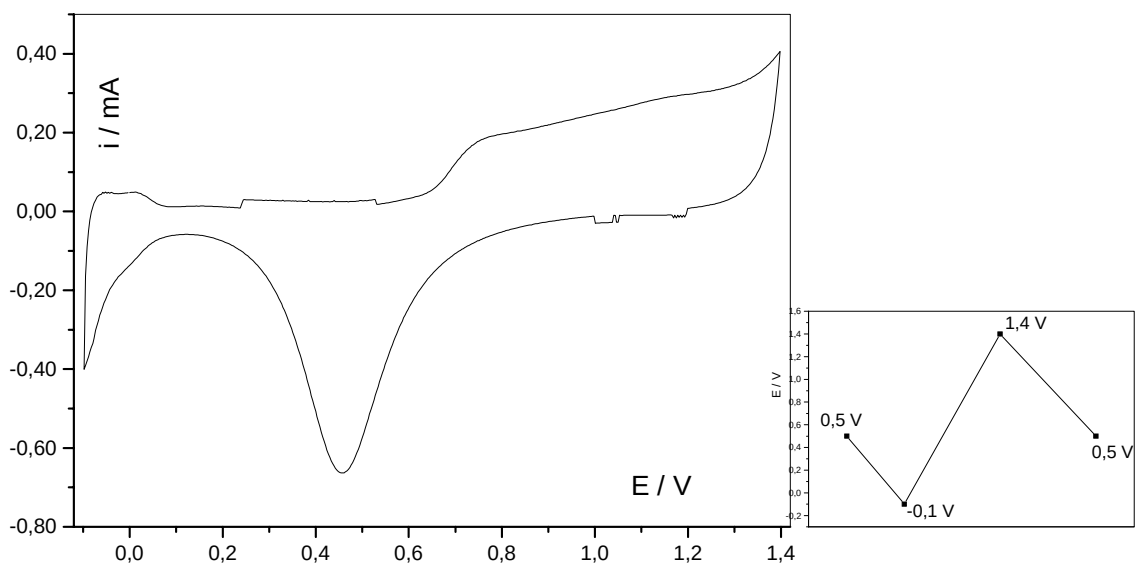
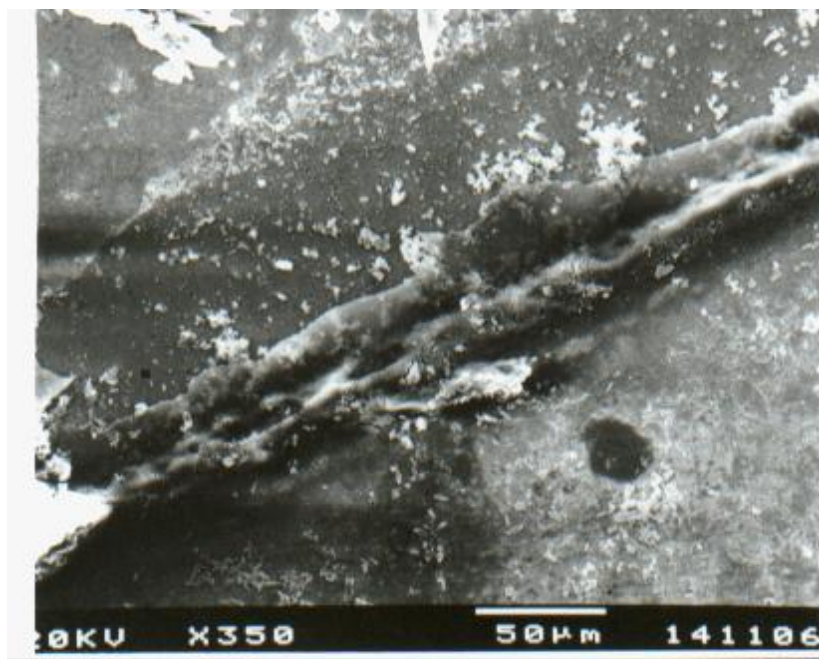


Figura 2: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-Rh 70:30% (m/m). ($A_g = 18 \text{ mm}^2$), em solução de KNO_3 , $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, ajustado com HNO_3 . $E_i = E_f = 0,5 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,1 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,4 \text{ V}$, $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$: a) primeiro ciclo ($E_{\text{ca}} = 0,55 \text{ V}$); b) milésimo ciclo ($E_{\text{ca}} = 0,52 \text{ V}$). $T = (25 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

A)



B)

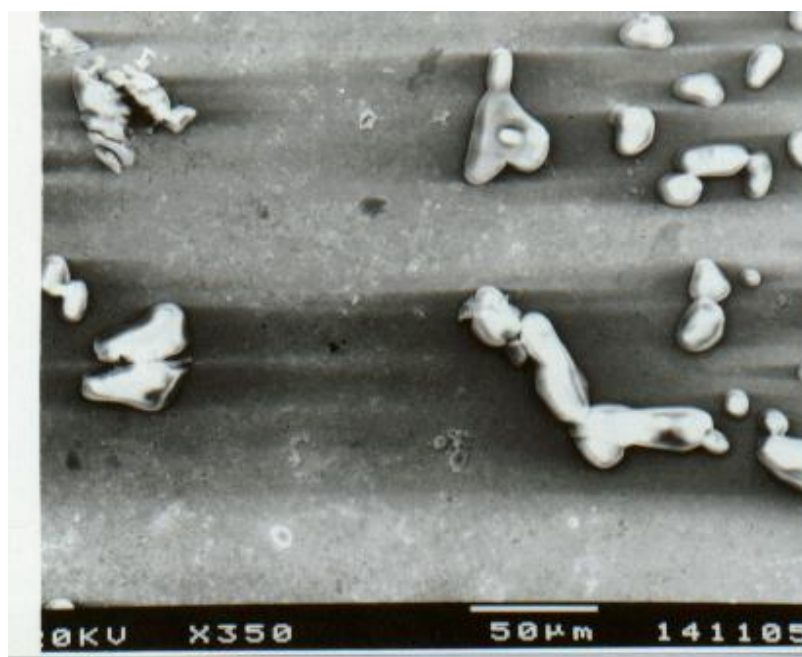


Figura 3: Imagens SEM da superfície dos eletrodos laminares de Pt-Rh(30%) obtidas após a deposição e remoção eletroquímica do Hg: a) visão geral da superfície da lamina; b) detalhe, apresentando cristais de KNO_3 sobre a superfície. Energia do feixe: 20 kV; ampliação: 350X.

4.3.2. Metodologia 2: Estudo eletroquímico da influência do $E_{inv.1}$ seguido de eletrólise a potencial controlado, sobre os picos de redissolução do Hg presentes na região anódica do voltamograma

Foram obtidos voltamogramas cíclicos empregando uma concentração fixa de Hg(I) ($1,40 \text{ mmol L}^{-1}$), procedendo-se com a inversão da varredura para diferentes valores de $E_{inv.1} = 0,17; 0,086; -0,028; -0,18; -0,26 \text{ V}$. Durante a varredura catódica, a varredura era interrompida no valor de $E_{inv.1}$, e o sistema mantido neste potencial por um intervalo de tempo de 240 s (4 min). Este procedimento foi executado para o seguinte programa de perturbação de potenciais: $E_{inicial}=E_{final}= 0,50\text{V}$; $E_{inv.1}= \text{variável}$ (com eletrólise a potencial controlado, por 240 s (4 min)); $E_{inv.2}=1,15 \text{ V}$; $v= 25 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.3. Metodologia 3: Estudo eletroquímico da influência do avanço do potencial de corte (para a condição de $I= 0 \text{ A}$) sobre os picos de redissolução dos compostos intermetálicos, durante varredura anódica

Foram obtidos os voltamogramas cíclicos em solução de Hg(I), $1,12 \text{ mmol L}^{-1}$, empregando cortes de potenciais (E_{λ}) durante a varredura anódica para os seguintes valores de $E_{\lambda} = 0,28; 0,40; 0,48; 0,59; 0,80; 0,91 \text{ V}$. Tais valores de potenciais eram aplicados por um intervalo de tempo suficiente para satisfazer a condição $I= 0 \text{ A}$, e subseqüentemente retomava-se a varredura. Foi empregado o seguinte programa de perturbação de potenciais: $E_{inicial}=E_{final}= 0,50\text{V}$; $E_{inv.1}= -0,56$; $E_{inv.2}= 1,15 \text{ V}$; $v= 25 \text{ mV s}^{-1}$. Lâminas provenientes destes experimentos com cortes de potenciais em $E_{\lambda} = 0,18$ e $1,10 \text{ V}$, foram encaminhadas para a análise de superfície. As lâminas foram acondicionadas em atmosfera de N_2 enquanto aguardava-se a realização das análises de superfície.

4.3.4. Metodologia 4: Deposição eletroquímica do Hg(0) Sobre a superfície do substrato metálico, para posterior análise térmica e estudo eletroquímico do filme fino de Hg, com troca da solução matriz.

O depósito de Hg sobre a superfície do eletrodo. No eletrólito de suporte (10 mL) foi adicionado 3,75 mL de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $6,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, ($C_{\text{Hg(I)}}^{\text{Final}} = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$) para o estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m). Foi utilizado o intervalo de: $E_i = E_f = 0,5 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,40 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,55 \text{ V}$, e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, sendo realizados diversos ciclos até a estabilização do sistema. A partir daí foi realizado uma pausa no potencial em: $E_{\text{dep.}} = -0,003 \text{ V}$, durante a varredura reversa anódica, com um tempo de depósito, $t_d = 15$ minutos, sob agitação constante, empregando-se o gás N_2 . Para cada eletrodeposição, foi feita a troca da solução matriz, de modo a sempre repetir a condição inicial a fim de se garantir um depósito equivalente para todos os eletrodos laminares utilizados. As lâminas contendo Hg eletrodepositado, foram então, armazenadas em frascos de vidro, sob atmosfera, de N_2 .

4.3.5. Metodologia 5: Estudo Eletroquímico dos Eletrodos de Filmes Finos de Intermetálicos preparados por voltametria cíclica e por remoção térmica parcial do Hg

1- A partir dos eletrodos obtidos na **Metodologia 4**, foi realizado o experimento para obtenção dos voltamogramas cíclicos característicos dos prováveis compostos intermetálicos formados. Primeiramente, o Hg(0) foi removido por via eletroquímica em solução do eletrólito de suporte, empregando o seguinte programa de potenciais apresentado no item 1 $E_i = -0,5 \text{ V}$; $E_{\text{corte}} = 0,2 \text{ V}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, procedendo-se o corte de potencial a $0,2 \text{ V}$ para a condição de $I = 0$. Então, após a troca

de matriz, e limpeza da célula foi obtido o voltamograma cíclico característico dos compostos intermetálicos presentes no substrato de Pt-Rh, empregando o programa de perturbação de potenciais: $E_i = -0,5$ V; $E_{inv.1} = 1,100$ V; $E_{inv.2} = E_{final} = -0,5$ V

2- Para uma segunda amostra, foi realizada a remoção térmica do Hg(0), através da técnica termogravimétrica (TG) para o intervalo de temperatura de 30 a 120 °C, com isoterma a 120°C por 10 min, razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, atmosfera de N₂ (vazão de 150 mL min⁻¹) e cadinho de alumina. Posterior à remoção térmica do Hg(0), foi obtido o voltamograma cíclico correspondente a oxidação dos compostos intermetálicos presentes sobre o substrato de Pt-Rh. Os voltamogramas foram obtidos em solução de eletrólito de suporte, empregando o programa de perturbação de potenciais apresentados no item 1. As amostras preparadas por via eletroquímica e térmica foram armazenadas em frascos sob atmosfera de N₂, para posterior análises de superfícies.

4.3.6. Tratamento de dados empregando a metodologia da desconvolução:

Para o tratamento de desconvolução dos dados obtidos por voltametria cíclica foi empregado o programa GPES3. Foram deconvoluídos todos os voltamogramas cíclicos obtidos a partir da **metodologia 1**. Para o ajuste das curvas foi levado em conta o conhecimento prévio dos sistemas Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [21;29] e Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [21;23;24] e Rh-Hg [16, 17], Pt-Hg [21;23] e Ir-Hg [18;20;33] puros. Foram deconvoluídos os picos presentes no ramo anódico, com a finalidade de se observar o comportamento dos picos E, F com o avanço controlado dos potenciais catódicos para valores mais negativos (**Metodologia 4.3.2.**). A metodologia de desconvolução foi utilizada também para determinar a dependência ou

interdependência entre os picos E, F e G dos voltamogramas cíclicos obtidos (**Metodologia 4.3.3**).

4.4. - Análise Térmica:

A análise térmica foi realizada para as amostras de Pt-Rh 70:30% (m/m) contendo o Hg eletrodepositado, obtidas a partir das amostras preparadas no item 4.3.4. As técnicas utilizadas foram: termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.4.1. Obtenção das curvas TG:

Anteriormente obtenção das curvas TG, foi realizado o procedimento de verificação das calibrações, da balança M3 – Mettler e do forno TG-50, conforme exige o sistema de qualidade em fase de implementação no laboratório de Análise Térmica, que consistiu em duas etapas: - verificação da condição de calibração da balança analítica (modelo: M3 - Mettler); - verificação da calibração da temperatura do forno (modelo: TG50 – Mettler).

Para a obtenção da curvas TG foi utilizado um cadinho de α -alumina, como suporte para os eletrodos laminares. O cadinho era previamente lavado com uma solução de mistura de ácidos: 1mL de HCl mais 2 mL de HNO₃. O cadinho era deixado nessa solução por um intervalo de tempo de 24 horas, posteriormente lavado com água Milli-Q, e flambado em chama de bico até ao rubro.

O cadinho resfriado era introduzido no compartimento de amostras do forno para a obtenção da linha de base; parte do procedimento de obtenção das curvas TG para as amostras.

O programa de temperatura utilizado para a obtenção das curvas TG foi elaborado empregando-se: - um intervalo de temperatura de

30°C até 900°C; - razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, atmosfera de dinâmica de N₂ empregando-se vazão de 150 mL min⁻¹.

As amostras eram manuseadas até obterem um formato em espiral, a partir disso, estas eram posicionadas no cadinho de tal forma que não houvesse contato com as paredes do mesmo, e que a parte inferior tivesse o menor contato possível com a lâmina, para aumentarmos a distribuição homogênea do calor sobre a lâmina.

Foram, então, obtidas curvas TG para a eliminação total e parcial do mercúrio eletrodepositado. A eliminação parcial foi conduzida interrompendo-se a varredura de temperatura ao final de cada etapa da curva TG e para temperaturas intermediárias em uma determinada etapa. As temperaturas intermediárias foram determinadas a partir da curva de dessorção total do Hg (**Figura 12**).

As lâminas obtidas ao final de cada etapa de preparo eram armazenadas em frascos de vidro sob atmosfera inerte, para posterior encaminhamento para análise de superfície.

4.4.2.- Obtenção das curvas DSC

Anterior à análise, foi realizado o procedimento de verificação das calibrações, do calorímetro DSC-25, conforme exige o sistema de qualidade em fase de implementação no laboratório de Análise Térmica. O processo de verificação da calibração foi constituído de três etapas:

1- verificação da calibração da função “Tau Lag”, que permite a linearização da resposta do conjunto de termopares do aparelho;

2- verificação da calibração do eixo da temperatura; 3- verificação da calibração do fluxo de calor, empregando o padrão In

As amostras empregadas na obtenção das curvas de DSC, (dimensões na ordem de 18 mm²), após o processo de eletrodeposição do Hg(0), foram dobradas na forma de espiral, e posicionadas verticalmente no cadinho de alumínio, de tal forma que não houvesse

contato entre o eletrodo laminar e as paredes do cadinho. O posicionamento da amostra no cadinho de alumínio foi efetuado de modo que não houvesse contato direto entre o fundo do cadinho e a amostra. Para tal, o fundo do cadinho foi recoberto com um filme homogêneo de alumina (10 mg). A alumina sofreu um tratamento prévio, tendo sido aquecida ao rubro em bico de gás.

Posteriormente o cadinho era posicionado na célula de DSC, e o experimento realizado com o cadinho aberto. O cadinho não foi selado, pois o Hg evaporado, em contato com a tampa de Alumínio, causava uma reação fortemente exotérmica, encobrendo o sinal do processo de dessorção dos compostos intermetálicos formados entre o substrato e o mercúrio.

O programa de temperatura utilizado para a obtenção das curvas DSC foi elaborado empregando-se: - um intervalo de temperatura de 30°C até 600°C; - uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹; - atmosfera de dinâmica de N₂ empregando-se uma vazão de 150 mL min⁻¹.

4.5. Preparo das amostras para a Análise de superfície:

4.5.1. Imagens SEM, mapeamento de elementos, microanálise por EDX

Os eletrodos laminares, provenientes das análises térmica e de Voltametria Cíclica, para a remoção total ou parcial do mercúrio, foram submetidos a estudos de superfície, através das técnicas de microscopia eletrônica (imagem SEM), microanálise por EDX e mapeamento de elemento químico (Mapping).

As amostras foram fixadas na superfície do porta amostra, com extremo cuidado, empregando-se um adesivo, condutor. Uma vez fixadas as amostras, o porta amostras foi posicionado no compartimento de amostras do microscópio e ajustadas as condições

gerais para as análises: - energia do feixe (imagens SEM, microanálise e mapeamento) – 20 ou 30 kV; ampliações: 150X a 3.500X; tempo de aquisição (microanálise) – 100 s.

4.5.2. Preparo das amostras para Difratometria de Raios X:

Com o objetivo de caracterizar os possíveis compostos intermetálicos formados foi empregada a técnica de difratometria por raios X, para as amostras submetidas aos tratamentos térmico e de voltametria cíclica.

As amostras foram posicionadas em um suporte de amostra de vidro em forma de disco. As amostras foram posicionadas no centro do suporte de amostra, e fixadas com uma base de esmalte, a qual não apresentava reflexões na região de 2θ investigada. em relação à análise de raios X. Os difratogramas foram obtidos empregando, um difratômetro SIEMENS, modelo D5000 com radiação de $K\alpha_{Cu} = 1.54184$ Å, com um passo de $0,005^\circ$, cobrindo a faixa de ângulo de incidência (2θ) de 4° a 70° .

4.6. Análise Química:

As amostras provenientes da voltametria cíclica e análise térmica foram preparadas para a análise química. O ataque as lâminas foi realizado em balões volumétricos de 10 mL, e foi realizado com uma mistura de ácidos, 1 mL de HNO_3 concentrado, mais 5 gotas de HCl concentrado. Os balões volumétricos foram mantidos em banho de ultra-som por intervalos de 5 minutos até se totalizar 20 minutos. Entre cada intervalo, o sistema foi mantido em repouso por intervalos de 10 minutos, sem a aplicação do ultra-som, para evitar o aquecimento do sistema e conseqüentemente a perda de Hg.

Após este tratamento foi adicionado aos balões volumétricos 1 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,01% (m/v) como conservante, para evitar a perda de Hg(I), e o volume do balão completado com H_2O Milli-Q.

5. Resultados e Discussões:

5.1.- Voltametria Cíclica:

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

A **Figura 4** apresenta o voltamograma cíclico obtido empregando a **metodologia 1**. A partir desta figura é possível verificar a presença de 2 picos no ramo catódico, picos B, com um ombro A e pico C, que podem ser atribuídos como: A - deposição de Hg à subpotencial (UPD) [36]; pico B - deposição efetiva do Hg (redução do Hg(I) a Hg(0)); e pico C - formação de prováveis compostos intermetálicos (conforme sugerido por Arvia e colaboradores [37]). Verifica-se, ainda, que o pico C apresenta um ombro, pico C', que pode ser indicativo da formação de um segundo composto, provavelmente de Rh, do tipo $RhHg_2$, e/ou de Pt, do tipo $PtHg_4$, $PtHg_2$ ou $PtHg$, cuja caracterização será apresentada mais adiante.

Analisando-se, ainda, a **Figura 4**, considerando-se o ramo anódico, verifica-se que o mesmo apresenta um conjunto de picos superpostos, dando origem a quatro picos (**D, E, F, G**), podendo tais picos serem atribuídos à: pico **D** - oxidação de Hg volumétrico a Hg(I); pico **E** - atribuído a oxidação do mercúrio depositado na condição de sub-potencial (em correspondência com o pico **A**); picos **F** e **G** - presença de compostos covalentes ($PtHg$, $PtHg_2$, $RhHg_2$) provenientes da reação em estado sólido entre os elementos do substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) e o Hg eletrodepositado [20;22;26;28;36].

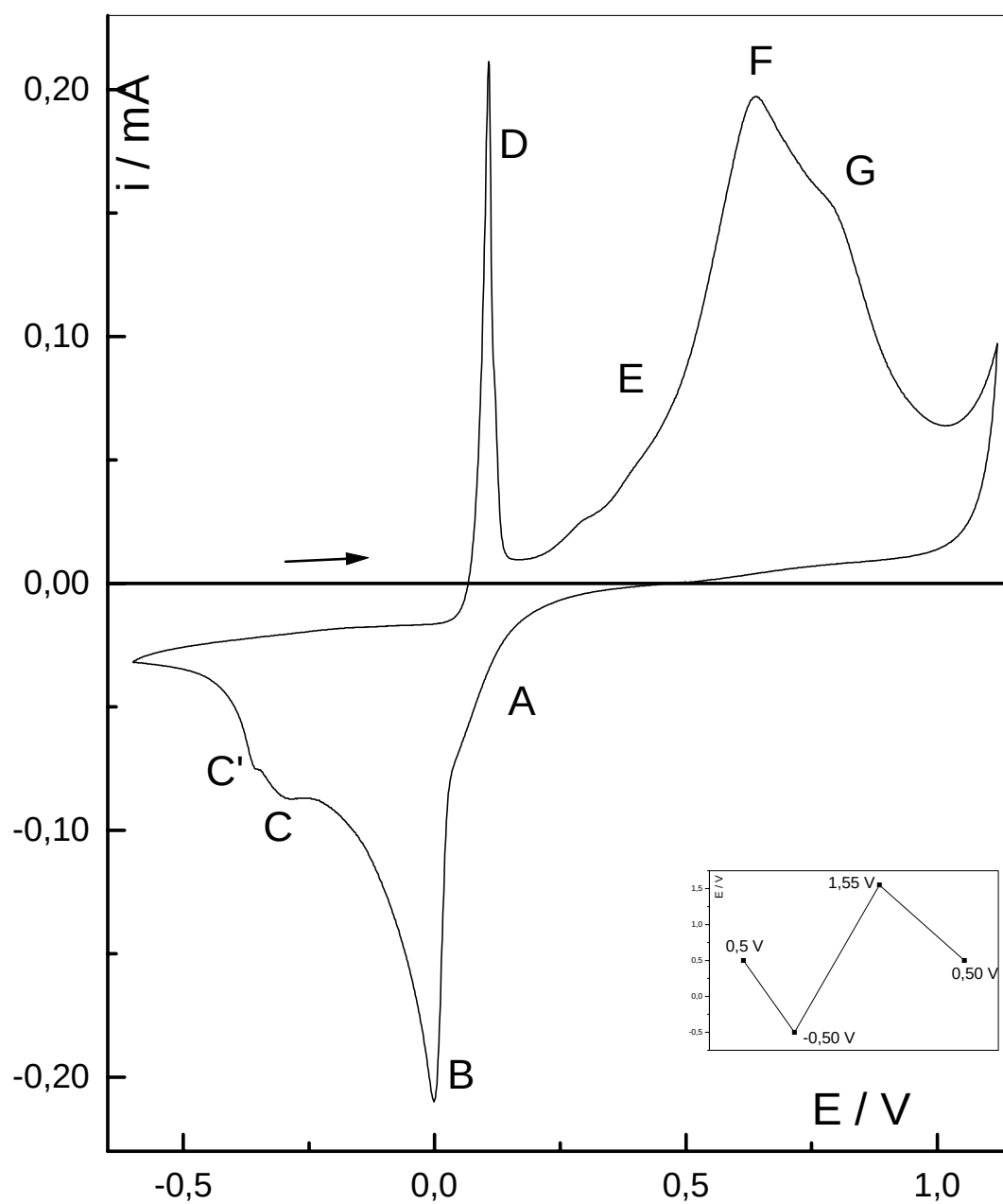


Figura 4: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt-Rh_(30%) ($A_g = 18 \text{ cm}^2$), em solução de Hg(I), $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, KNO_3 , $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, ajustado com HNO_3 , $E_i = E_f = 0,5 \text{ V}$, $E_{\text{inv.1}} = -0,5 \text{ V}$, $E_{\text{inv.2}} = 1,55 \text{ V}$. $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

O pico **E**, como citado anteriormente, foi correlacionado a oxidação do pico **A** (**Figura 5**) que é referente a deposição de Hg volumétrico sobre a condição de subpotencial. A desconvolução dos picos **A** e **B** presentes no ramo catódico, posterior a subtração do branco (voltamograma obtido na ausência do Hg(I)), permitiu a determinação da área do pico **A** e o cálculo da razão entre as cargas dos picos **A** e **E** (**E**, obtido da desconvolução dos picos do ramo anódico do voltamograma cíclico da **Figura 4**). A razão entre as cargas apresentou um valor $Q_A / Q_E \cong 1$, o que sugere que o pico E está relacionado, pelo menos em um primeiro momento, à remoção do Hg depositado na condição de UPD (pico **A**).

Uma comparação do voltamograma cíclico apresentado na **Figura 4**, com aqueles obtidos para o sistema Rh-Hg [15;16] e Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [20;28] revela um comportamento eletroquímico, por parte do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, muito semelhante ao observado para o sistema do Rh-Hg. O sistema Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg, por sua vez, apresenta um comportamento eletroquímico característico ao do sistema Pt-Hg [20;22].

A semelhança observada entre os perfis dos voltamogramas sugere portanto que, com o aumento do teor do modificador, ródio, na matriz de Pt o substrato passa a apresentar uma maior resistência a ação do mercúrio.

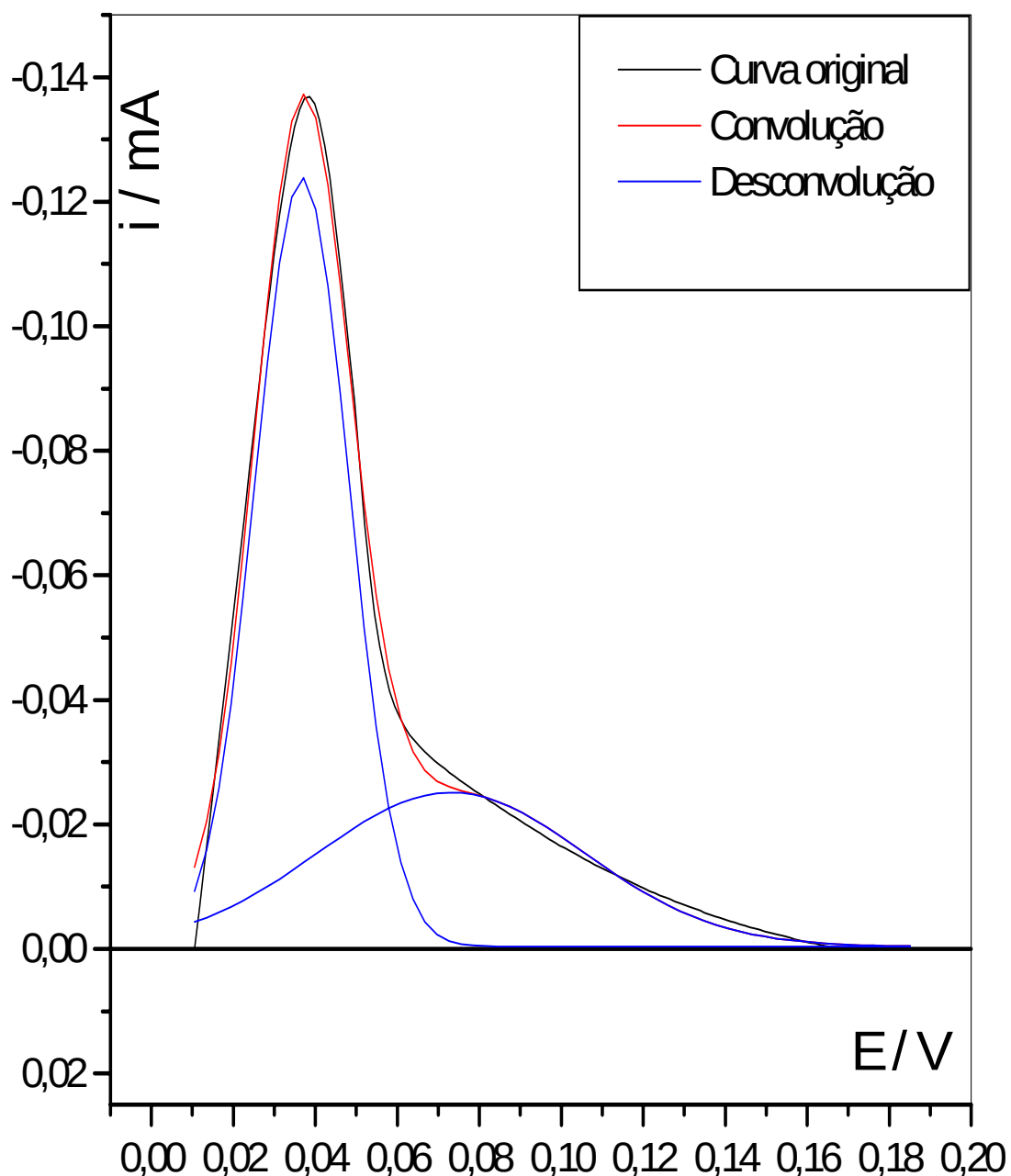


Figura 5: Deconvolução dos picos A e B, presentes na região catódica do voltamograma cíclico apresentado na Figura 6, para a 6ª reversão, evidenciando a deposição de Hg na condição de UPD (Pico A).

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

A **Figura 6**, apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo laminar de Pt-Rh 70:30% (m/m), em solução aquosa de Hg(I) ($1,12 \text{ mmol L}^{-1}$) para o processo de deposição e redissolução do Hg (**metodologia 2**). O programa de potenciais aplicado permitiu interromper-se a varredura catódica em diferentes valores de potencial de inversão ($E_{\text{inv.}}$), promovendo-se para cada valor de $E_{\text{inv.}}$ uma eletrólise a potencial controlado. A eletrólise foi mantida por um período de tempo de 240 s, a partir do qual era dada seqüência à varredura reversa.

Observa-se a partir desta figura, para os voltamogramas iniciais, a presença dos picos E, F e G com uma predominância do pico F sobre os demais (E e G) (verificar desconvolução, **Figura 7**, curva a). Com o avanço das interrupções da varredura, seguida de eletrólises a potencial controlado, sobre a região dos picos C e C', verifica-se o aparecimento e o concomitante incremento do pico G. Com a intensificação do pico G observa-se a sobreposição dos picos E e F. Como sugerido anteriormente [26], o pico G poderia estar sendo formado às custas do pico F.

Entretanto, com o avanço do $E_{\text{inv.1}}$ sobre C e C' observa-se o aumento das correntes dos picos G e E (**Figura 6**) levando a sobreposição dos picos E, F e G. Esta sobreposição, associada ao aumento da carga do pico D, dificulta a interpretação dos voltamogramas.

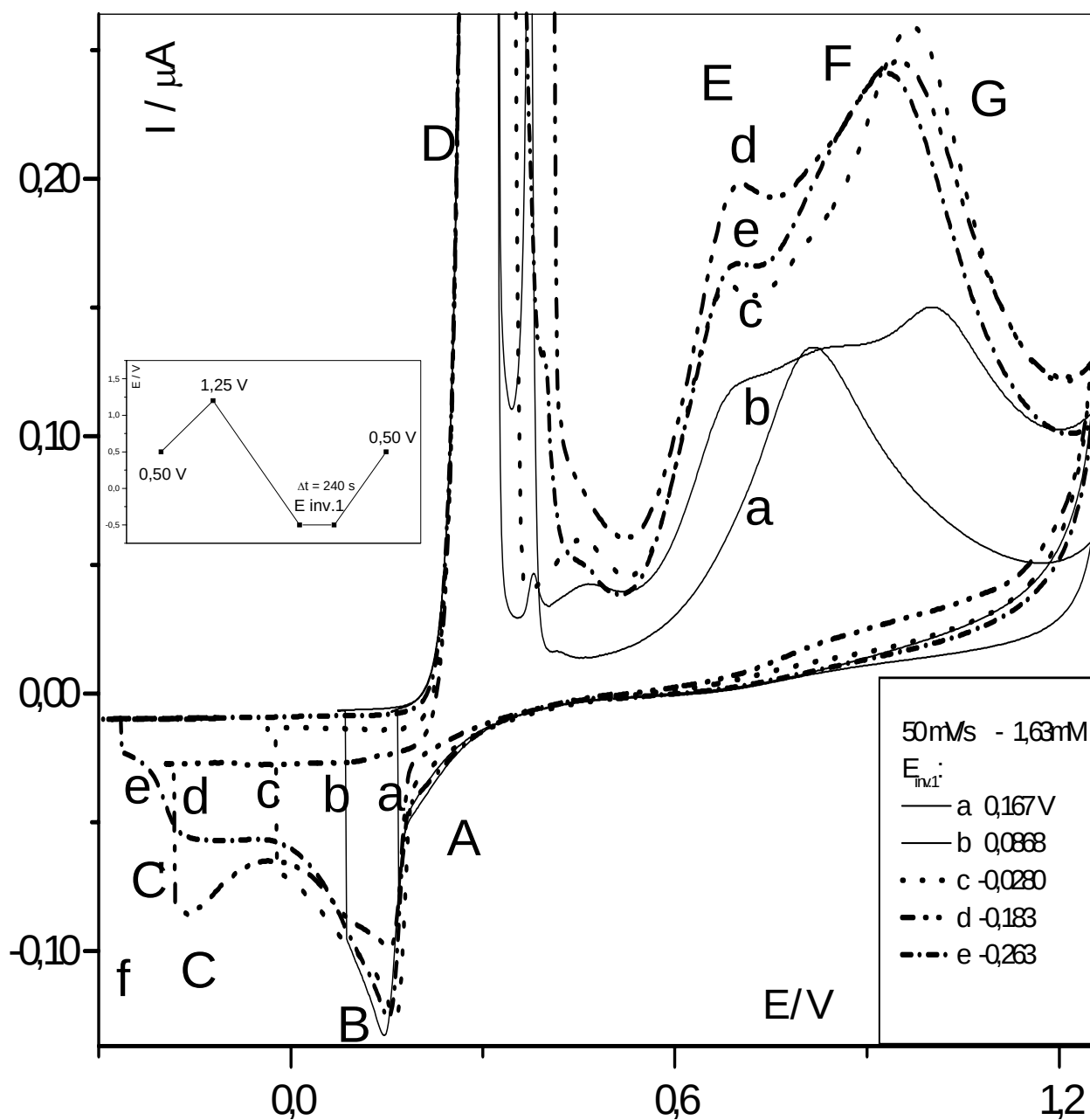


Figura 6: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do avanço do $E_{\text{inv.1}}$ ($0,12 \leq E_{\text{inv.1}} \leq -0,60 \text{ V}$) sobre a região de depósito de Hg. $C_{\text{Hg}} (\text{l})_{\text{fixa}} = 1,12 \text{ mmol L}^{-1}$; $v = 25 \text{ mV / s}$; $T = (25 \pm 1)^\circ \text{ C}$.

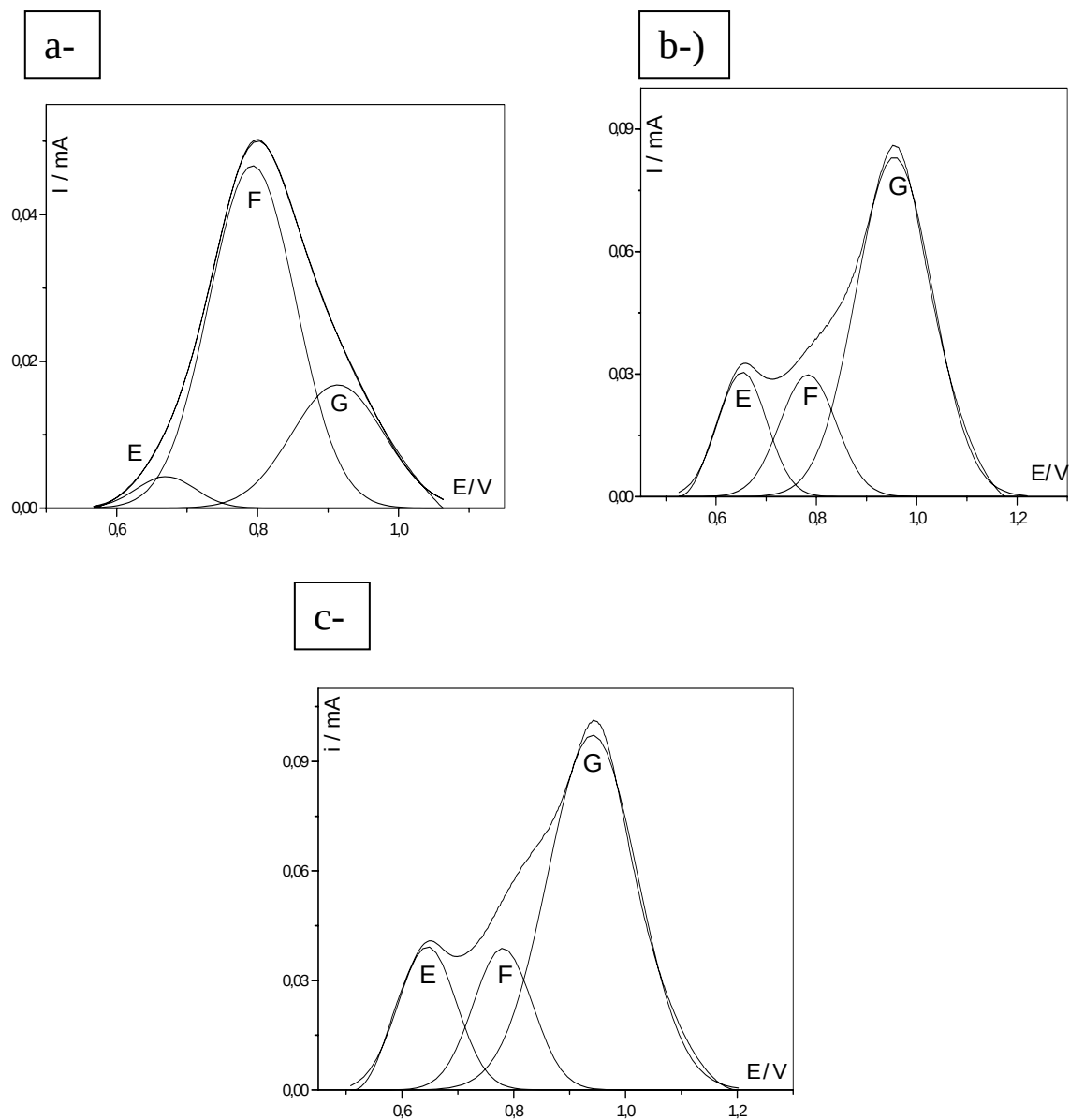


Figura 7: deconvoluções dos picos E, F e G, do voltamograma cíclico apresentado na Figura 6. $C_{\text{Hg(II)}} = 6 \text{ mMol L}^{-1}$; 25 mV / s . $E_{\text{inv.1}}$: a) $-0,0634 \text{ V}$; b) $-0,167 \text{ V}$; c) $-0,260 \text{ V}$.

Para facilitar a interpretação e o entendimento dos voltamogramas da **Figura 6** os picos presentes na região anódica foram desconvoluídos (Picos E, F e G). Os voltamogramas e o resultado das desconvoluções estão apresentados na **Figura 7**, para alguns potenciais de inversão ($E_{inv.} = -0,063; -0,17; -0,26$ V).

Os respectivos valores de carga ($Q / \mu\text{C cm}^{-2}$), obtidos para os picos desconvoluídos (picos E, F, G), foram apresentados em um gráfico como função do potencial de inversão e estão representados na **Figura 8**.

A Figura 8 revela um aumento na carga do pico G com o avanço do $E_{inv.}$, alcançando um máximo de carga, $Q = 5,9 \text{ mC cm}^{-2}$, definindo um patamar onde este valor se estabiliza. Simultaneamente o pico F passa por um valor de mínimo de carga, $Q = 1,2 \text{ mC cm}^{-2}$, situação para a qual a carga do pico E apresenta seu valor máximo, $Q = 1,4 \text{ mC cm}^{-2}$. O potencial para estes valores de máximo e mínimo de cargas está ao redor do $E_{inv.1} = -0,160$ V.

Uma breve comparação dos valores das cargas obtidas anteriormente para os picos E, F, G, da **Figura 8**, com os valores de carga observados a partir da **Figura 3**, picos E, F, G da referência [26], obtidos na ausência da etapa de pré-eletrólise, permite verificar:

- 1- um aumento considerável da carga do pico G, de $Q = 1,3$ (**Figura 3**) para $Q = 5,9 \text{ mC cm}^{-2}$ (**Figura 8**);
- 2- uma considerável diminuição da carga obtida para o pico F (**Figura 8**, $Q = 1,2 \text{ mC cm}^{-2}$; **Figura 3**, $Q = 3,0 \text{ mC cm}^{-2}$);
- 3- um valor de carga muito próximo para o pico E (**Figuras 8**, $Q = 1,4 \text{ mC cm}^{-2}$; **Figura 3**, $Q = 1,7 \text{ mC cm}^{-2}$).

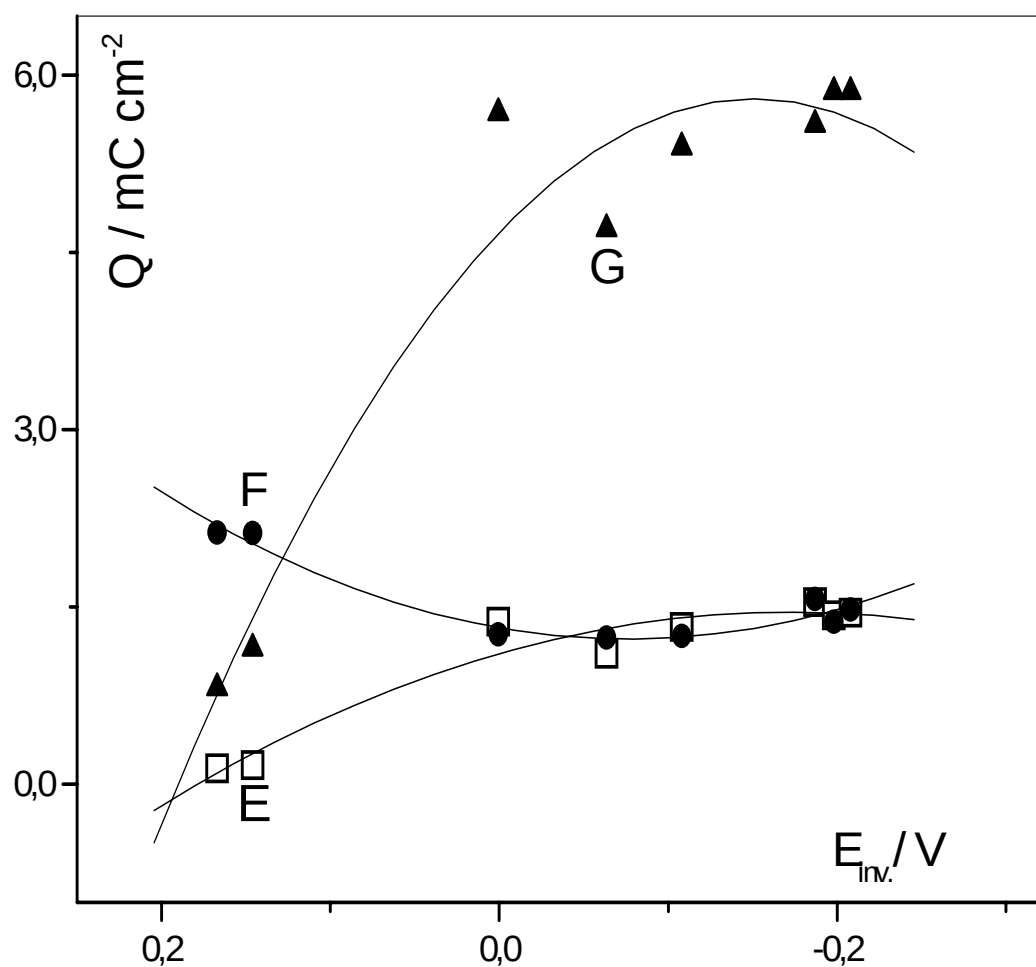


Figura 8: Correlação entre a carga ($Q / \text{mC cm}^{-2}$) como função do $E_{\text{inv.1}} / \text{V}$. Os valores de Q foram obtidos a partir da deconvolução dos picos E, F, G, dos voltamogramas cíclicos da Figura 4, e apresentados na (Figura 5)

Desta forma, o aumento de aproximadamente 5 vezes na carga do pico G é resultado da aplicação da etapa de eletrólise a potencial controlado. Este aumento está relacionado ao crescimento preferencial da espécie PtHg_2 , caracterizada a partir dos resultados de difratometria de raios X (descritos no **item 5.4.3**). Tais resultados, também, revelaram a ausência da espécie PtHg_4 , anteriormente encontrada para os substratos de Pt pura e suas ligas de Pt-Rh 90:10% (m/m), Pt-Ir 80:20% (m/m).

5.1.3. Estudo do comportamento eletroquímico da influência do avanço do potencial de corte (E_λ , para a condição de $I = 0$ A) sobre os picos de redissolução dos compostos intermetálicos, durante varredura anódica.

Na **Figura 9** estão representados os resultados de uma série de experimentos de voltametria cíclica realizados com o objetivo de verificar o efeito do avanço do potencial de corte (E_λ), sobre os picos de oxidação do mercúrio, durante a varredura anódica, para a condição de $I = 0$ A (**Metodologia 3, item 4.3.3**).

Na **Figura 9** curva a) estão representados o voltamograma da região anódica sem corte e os respectivos picos desconvoluídos (picos I, E, F, G). Nas curvas b) a d) estão representados os voltamogramas desconvoluídos referentes aos valores de corte de potenciais, $E_\lambda = 0,28$ V; 0,48 V; 0,59 V. Os picos anódicos E a G foram atribuídos em conformidade com o **item 5.1.1**, exceto para o pico I que foi atribuído à remoção da espécie Hg (I), gerada pelo pico D, adsorvido sobre o novo substrato.

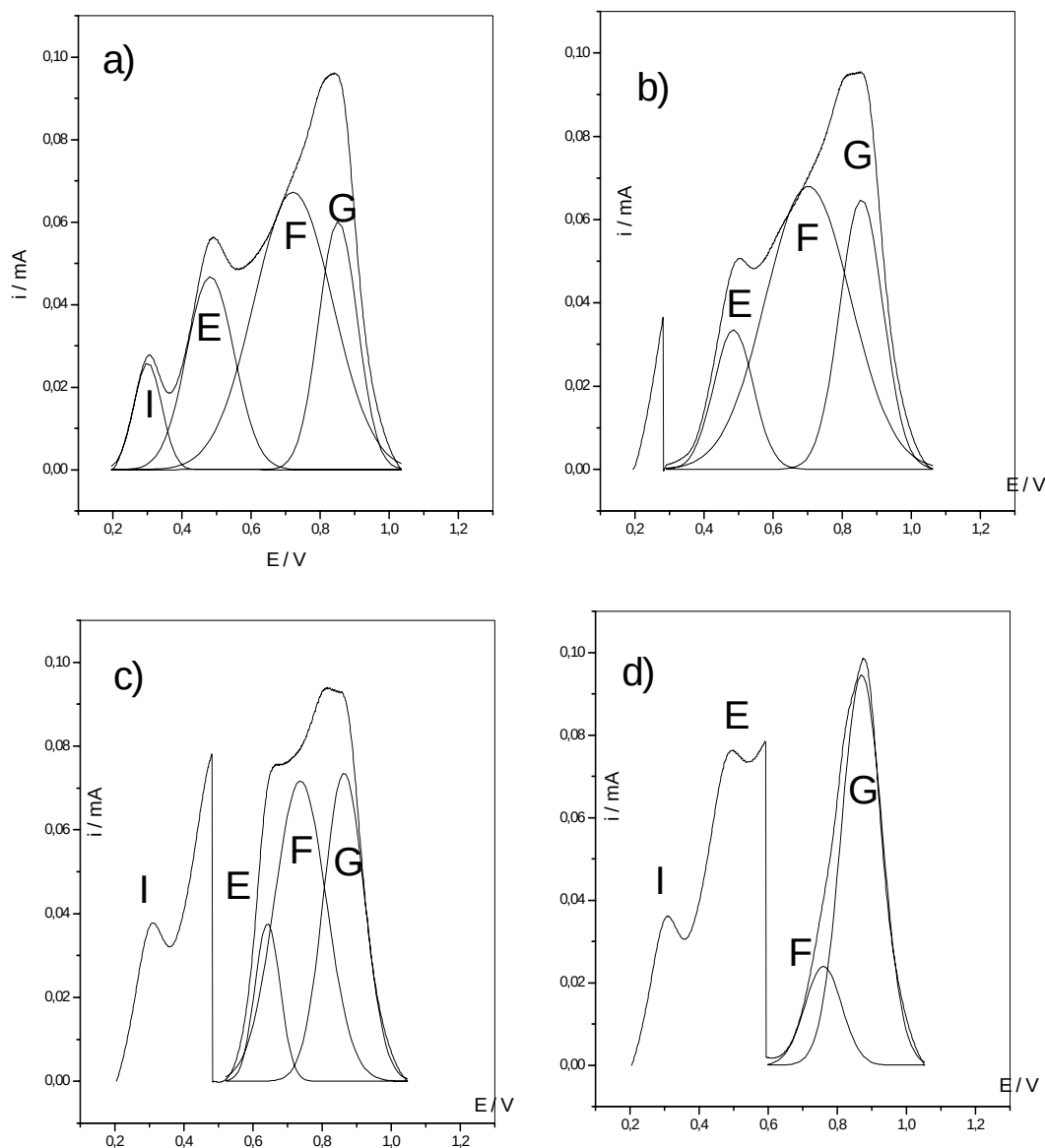


Figura 9: Deconvoluções dos voltamogramas cíclicos posterior a aplicação do E_λ , para a condição de $I = 0$ A: a-) deconvolução do voltamograma sem aplicação de E_λ ; b) $E_\lambda = 0,28$; c) $E_\lambda = 0,48$; d) $0,59$ V.

Observando-se as curvas desconvoluídas e os valores das densidades de carga Q (**Tabela I**), em comparação com as cargas dos picos apresentados na curva a), verifica-se que, com o avanço do E_λ (0,28 V) sobre o pico I, ocorre uma diminuição de 32,7 % da carga do pico E. Da mesma forma, o avanço do E_λ (0,48 V) sobre o pico E (antes de atingir o E_p^a), leva a uma redução significativa da carga deste pico (redução de 51,7 %). Concomitantemente, para o E_λ (0,48 V), foi observada uma redução de 30,1 % da carga do pico F. Este fato sugere, em concordância com observações anteriores, uma possível interdependência entre os picos E e F, o que já havia sido constatado a partir da correlação $Q \times E_{inv.1}$ da **Figura 3** da referencia [26].

É importante observar que, com o aumento do E_λ (0,59 V) na **Figura 8d**, ocorre a oxidação completa do Hg presente em E e a carga do pico F é reduzida em 83,4 %. Por outro lado, observa-se que a carga do pico G aumenta com o avanço de E_λ .

Desta forma, considerando-se a carga inicial do pico G, (**Figura 8b**), e a carga obtida após a aplicação do E_λ (0,59 V) (**Figura 8d**), verifica-se um aumento de 62,0 % do valor da carga do pico G com relação à sua carga inicial. O aumento da carga do pico G poderia, num primeiro momento, estar associado à oxidação simultânea do resíduo de F, ainda não oxidado totalmente. No entanto, o valor adicional causado pelo resíduo do pico F seria da ordem de 15 %, o que não condiz com o aumento observado de 66,0 %.

Entretanto, é possível que este aumento na carga de G esteja relacionado ao fato do eletrodo não ter sido polido entre uma medida e outra (por problemas técnicos). Desta forma, com o aumento do número de ciclos é esperado um aumento na carga dos picos.

Tabela I: Cargas referente aos picos E, F, G, e valores de perda ou ganho de Q expressos em percentagem, como função do avanço do E_λ . As cargas foram calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos deconvoluídos, apresentados na Figuras 10.

Pico E_λ/V		Carga (Q)			% de perda(-)ganho(+) de Q		
cortes		E	F	G	E	F	G
b	0,28	910,0	3986	1926	-32,7	+ 9,06	+20,6
c	0,48	652,0	2556	2066	-57,4	-30,1	+29,4
d	0,60	-	608,0	2658	-	-83,4	+66,4
a *	-	1352	3655	1597	-	-	-

*Deconvolução do voltamograma sem aplicação do E_λ

5.1.4. Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos de mercúrio preparados sobre o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) por via Térmica e Eletroquímica.

As **Figuras 10 e 11** apresentam as regiões anódicas dos voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se a **metodologia 4**. Este experimento teve a finalidade de obter o perfil IxE do voltamograma cíclico dos compostos intermetálicos depositados sobre a superfície da lâmina, após a remoção do Hg(0) (ver **Figura 4, Pico D**).

Os eletrodos para os quais o Hg(0) foi removido eletroquimicamente (observa-se a ausência do pico D) mostraram para o primeiro ciclo (**Figura 10, curva a**) a presença de um pico de oxidação em 0,95 V (Pico G), acompanhado de um ombro em 0,80 V (Pico F). O aparecimento de um segundo pico, de menor intensidade, em 0,60 V (Pico E), foi observado a medida em que foram realizados ciclos sucessivos (**Figura 10, curva b e c**). A presença destes picos, picos F e G, sugere a formação de pelo menos 3 compostos intermetálicos (possivelmente: PtHg, PtHg₂ ou RhHg₂) presentes na superfície do substrato, sendo que o composto referente ao pico G apresenta-se em maior quantidade com relação ao composto presente em F. Por outro lado, o pico E, presente para os demais ciclos refere-se a presença de Hg metálico depositado na condição de UPD.

Para os eletrodos onde o Hg(0) foi removido termicamente ($T_f = 160^\circ\text{C}$, com isoterma a 160°C por 10 min) os voltamogramas cíclicos apresentam um perfil IxE semelhante àqueles obtidos para os eletrodos preparados por oxidação eletroquímica, como pode ser observado a partir da **Figura 11 curvas a-d**.

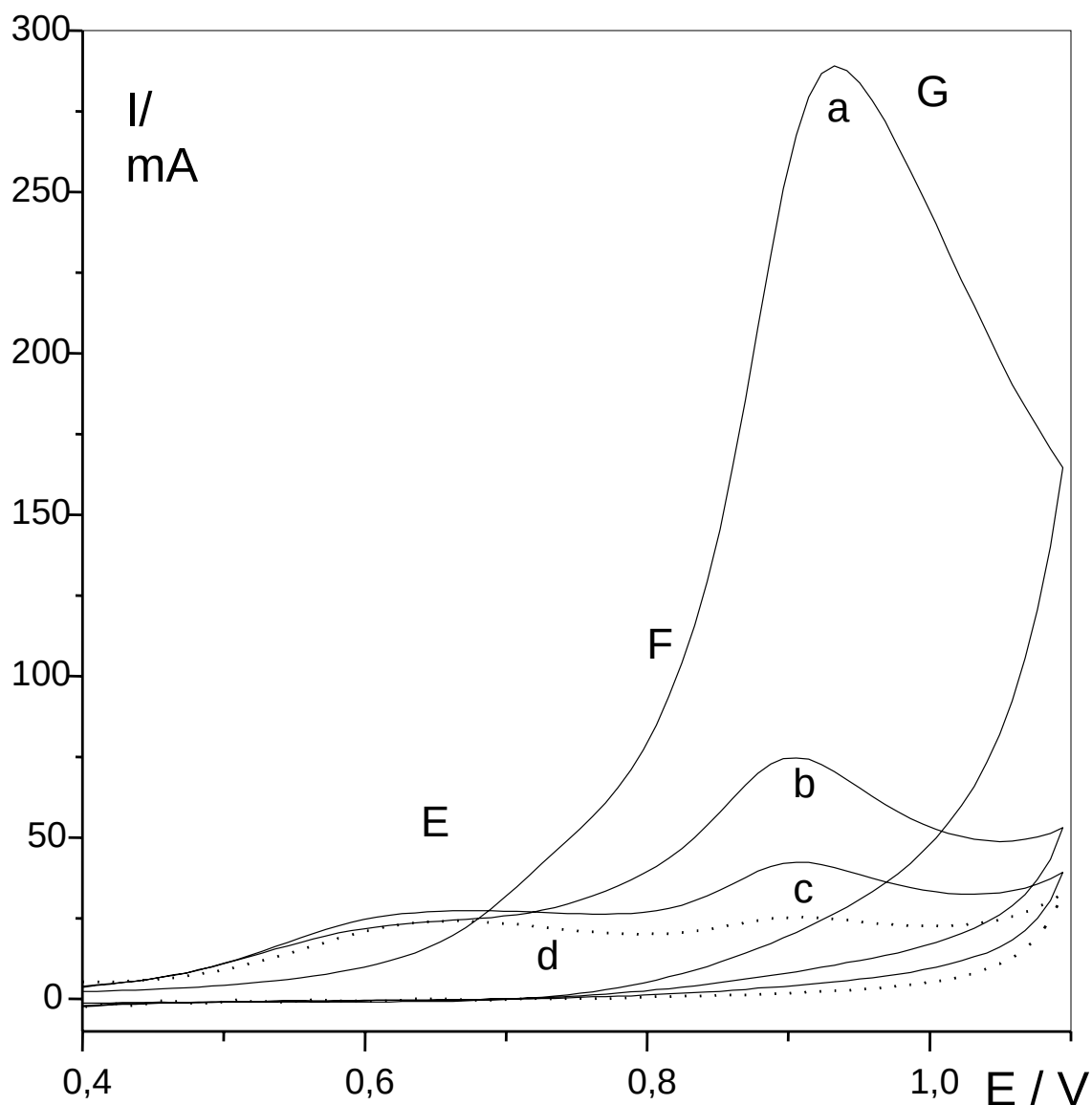


Figura 11: Voltamogramas Cíclicos dos picos oxidação dos compostos intermetálicos formados: para a remoção parcial do Hg, por via térmica, (aquecimento até 160°C com isoterma de 10 minutos)

$E_{\text{inicial}} = 0\text{V}$; $E_{\text{inv.1}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{inv.2}} = 1,10\text{V}$; $E_{\text{final}} = -0,4\text{V}$. $v = 5\text{mVs}^{-1}$. a) Primeiro ciclo voltamétrico; b) segundo ciclo voltamétrico; c) Terceiro ciclo voltamétrico; d) Quarto ciclo voltamétrico. $A_g = 0,12\text{ cm}^2$.

Os picos F e G, para esta figura, apresentam E_p^a em 0,94 e 0,80V, respectivamente, para o primeiro ciclo. Para os ciclos subsequentes **(b-d)** desaparece o pico em 0,80 V predominando o pico E, presente a 0,65V.

Assim, considerando o perfil IxE observado anteriormente **(Figura 9 curvas a-d)** poder-se-ia sugerir que o filme presente sobre a superfície do substrato tratado por via térmica apresenta uma composição semelhante àquela do substrato preparado por via eletroquímica, em termos dos intermetálicos formados.

Os resultados da difratometria de raios X **(item 5.4.3.1)** permitiram a identificação dos compostos intermetálicos PtHg₂, PtHg e RhHg₂, presentes para os substratos preparados pelas metodologias eletroquímica e térmica, sendo que o PtHg₂ e PtHg aparecem em ambos os casos como as fases de ocorrência principal sobre o substrato.

É importante observar que os voltamogramas cíclicos apresentados anteriormente, quando comparados àqueles obtidos para o sistema Rh-Hg **[15;16]**, onde há a ocorrência somente da fase RhHg₂ (evidenciada a partir dos difratogramas de raios X), apresentam perfis IxE muito semelhantes, sugerindo que o sistema em estudo apresenta as características do modificador (Rh) em contrapartida ao metal base da liga (Pt).

5.2. Análise Térmica (TG, DSC)

5.2.1. Estudo Termogravimétrico (TG) do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) -Hg

A **Figura 12, curva 1**, apresenta a curva obtida para o processo de dessorção térmica do mercúrio eletrodepositado no substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) .

A curva TG sugere a perda de massa em três etapas:

- 1- a primeira etapa, de cinética rápida, ocorre no intervalo de temperaturas entre 30 e 170° C, correspondendo a uma perda de massa de 86,34%, da massa de Hg depositado, e foi atribuída a eliminação do Hg volumétrico na forma de vapor;
- 2- a segunda etapa de perda de massa, de cinética lenta, corresponde a perda de 8,87%, ocorrendo no intervalo de 170 a 270 °C, e foi atribuída à decomposição térmica dos compostos intermetálicos depositados sobre o substrato após a remoção do Hg volumétrico (PtHg, PtHg₂ e RhHg₂, confirmados por difratometria de raios X (**item 5.4.3.2**);
- 3- a terceira etapa, de cinética lenta, ocorre no intervalo de 270 a 900 °C, com uma perda de massa de 4,37%, e atribuída a remoção térmica do mercúrio difundido para as subcamadas do substrato, confirmado, através dos resultados de microanálise por EDX (**Item 5.4.1.2.**) e mapeamento dos elementos, realizados para amostras preparadas interrompendo-se a curva TG para diferentes valores de temperatura no intervalo de 270 a 900 °C.

Na **Figura 12, curva 2**, observa-se um ganho de massa para a última etapa da curva TG, no intervalo de temperaturas de 310 a 720 °C.

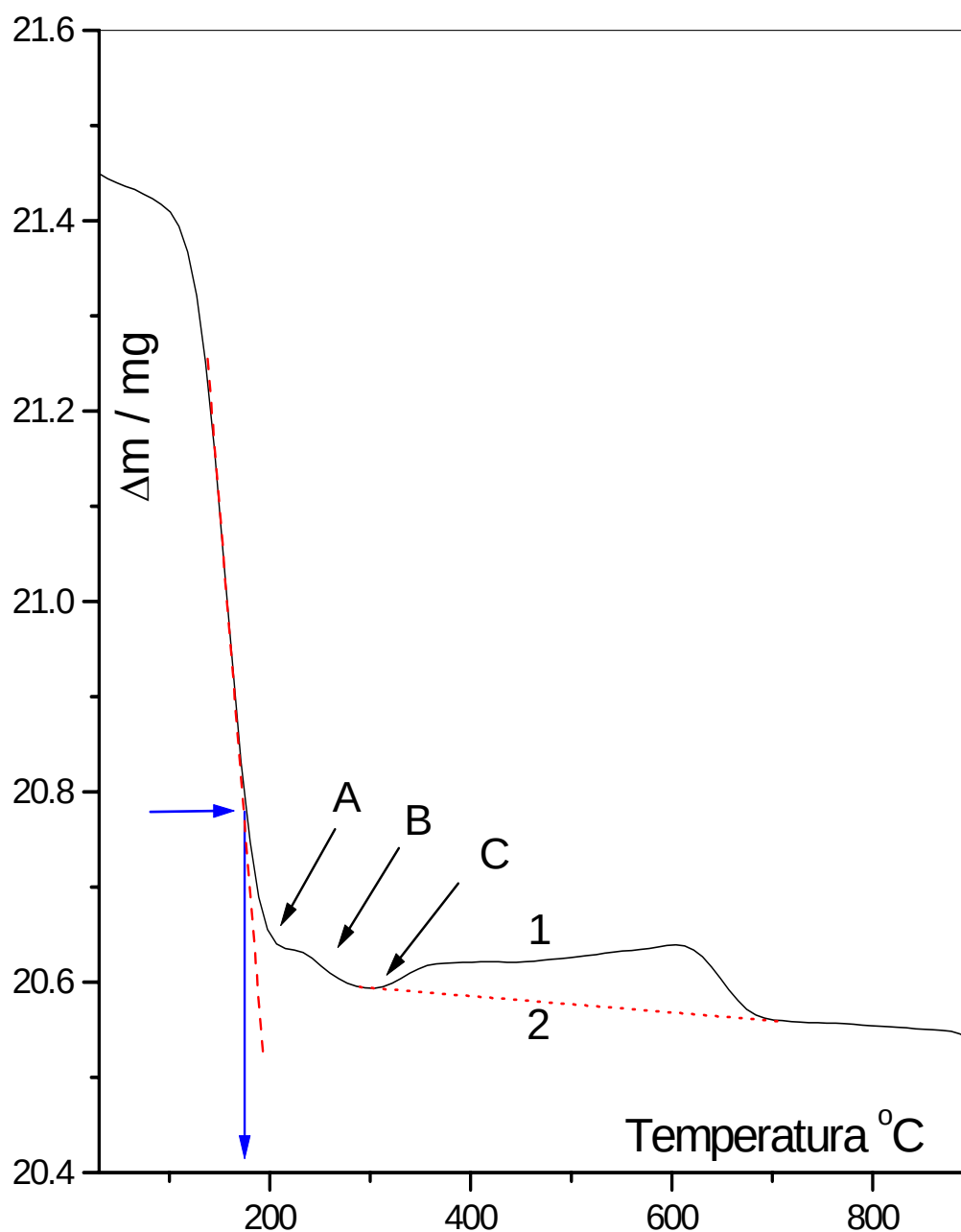


Figura 12: Curvas Provenientes da Termogravimetria: Curva termogravimétrica de 30°C até 900°, razão de aquecimento de 10°C: A) 170°C; B) 250°C C) 300°C. 1) Curva com a presença do gás oxigênio; 2) curva na ausência de oxigênio.

Este ganho de massa foi atribuído a formação de óxidos de mercúrio e óxido de platina e ródio, confirmado a partir de resultados obtidos da difratometria de raios X. A formação dos respectivos óxidos foi causado pela contaminação do N₂ devido a presença de oxigênio do ar, incorporado ao sistema por contaminação.

A formação do óxido está associada a dois fatores, o aumento considerável da rugosidade do substrato (causado pela ação e remoção do mercúrio a baixas temperaturas) e a liberação lenta do mercúrio das subcamadas do substrato (para altas temperaturas 300-900 °C). O aumento da rugosidade e a liberação lenta do Hg das subcamadas devem atuar cinergicamente para favorecer a adsorção do gás (O₂) e disponibilizar lentamente o Hg e demais metais do substrato para a reação de formação dos óxidos.

Outro aspecto importante, revelado a partir da curva TG (curva **1**) para o final da primeira etapa de perda de massa, 170 °C, é a presença de uma mudança na cinética da reação de evaporação do Hg.

Esta mudança na cinética de evaporação poderia ser atribuída a remoção de um filme de Hg líquido aderido a superfície do substrato, porém, não sendo devida a interações metálicas características do mercúrio volumétrico.

A presença do filme de mercúrio, em sua forma metálica, foi confirmada a partir dos resultados de imagens SEM (**Figura 21a, item 5.4.2.3.**) e da técnica de mapeamento de elementos químicos (**Figura 21 b, Item 5.4.2.3**). Filmes de mercúrio mantidos por interações de caráter físico, tais como interações de curta distância (Van der Waals, etc.), foi discutido anteriormente nos estudos de voltametria cíclica para explicar a presença do pico E (vide **Figura 7, item 5.1.2.**).

Outro aspecto importante é observado quando se compara a curva TG da **Figura 12** (sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg) com as curvas TG apresentadas na literatura para os sistemas Pt-Rh 90:10%

(m/m)-Hg **[28]**, Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg **[23]** e para os sistemas Rh_{puro}-Hg **[18]** e Pt_{puro}-Hg **[22]**.

A citada comparação revela que:

- 1- as curvas TG para os sistemas Pt-Ir 80:20% (m/m), Pt-Hg e Rh-Hg puros apresentaram três etapas no processo de dessorção térmica do Hg, estando em concordância com o observado para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg;
- 2- para os substratos de Pt-Ir e da Pt pura ocorre a presença do intermetálico PtHg₄ ao final da primeira etapa da curva TG, tendo sido a segunda etapa da curva atribuída a decomposição térmica do composto PtHg₄ em Pt + Hg_(vapor) e a última etapa a remoção do Hg difundido para as subcamadas do substrato **[22]**;
- 3- para o sistema Rh-Hg, apenas o composto intermetálico RhHg₂ foi constatado ao final da primeira etapa da curva de perda de massa, tendo sido a segunda etapa atribuída à decomposição térmica do intermetálico RhHg₂ em Rh + Hg_(vapor) e a última etapa atribuída à remoção do Hg presente nas subcamadas do substrato **[38,39]**;
- 4- para o sistema da Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg, diferentemente do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, a curva TG apresentou quatro etapas durante o processo de dessorção térmica do Hg eletrodepositado, tendo sido caracterizadas as espécies RhHg₂ e PtHg₄, constituindo uma solução sólida, para o final da primeira etapa de perda de massa (remoção do mercúrio volumétrico). A segunda etapa, por sua vez, foi atribuída a decomposição térmica do PtHg₄ a PtHg₂. A formação do intermediário PtHg₂, ao final da segunda etapa foi atribuída ao fato do RhHg₂, presente na solução sólida inicial estar atuando como uma barreira de difusão ao calor e, considerando o fato de ambas as espécies possuírem estrutura cristalina

semelhante, estar estabilizando o intermediário formado (PtHg_2) [28].

Assim, considerando o descrito anteriormente, a ausência de PtHg_4 e a presença do intermetálico RhHg_2 sobre a superfície do substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, constatadas pela difratometria de raios X, para o final da primeira etapa da curva TG (**Figura 12**) sugere que a formação preferencial do PtHg_2 está sendo induzido pela semelhança cristalográfica entre as espécies PtHg_2 e RhHg_2 .

Resultados obtidos recentemente para o sistema Pt-Ir 70:30 % (m/m)-Hg [40] empregando a técnica análise térmica (TG) e de difratometria de raios X, revelaram, para o final da primeira etapa da curva TG a ausência do intermetálico PtHg_2 , o que está em concordância com os resultados obtidos para os sistemas da Pt pura e Pt-Ir 80:20% (m/m).

Desta forma, os resultados obtidos para o sistema Pt-Ir corroboram com a sugestão feita anteriormente de que a formação preferencial do composto intermetálico PtHg_2 no sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, está relacionado às semelhanças cristalográficas entre os protótipos RhHg_2 e PtHg_2 .

5.2.2. Estudo empregando a calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg

Na **Figura 13** está representada a curva DSC obtida para a dessorção do Hg eletrodepositado sobre o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m). A análise desta figura revela a presença de um único pico endotérmico, de pequena intensidade, no intervalo de temperatura de 100 a 230 °C, com pico a 170 °C.

O pico presente a 170 °C foi atribuído à dessorção térmica do Hg volumétrico e a decomposição térmica dos compostos intermetálicos formados (superposição das etapas).

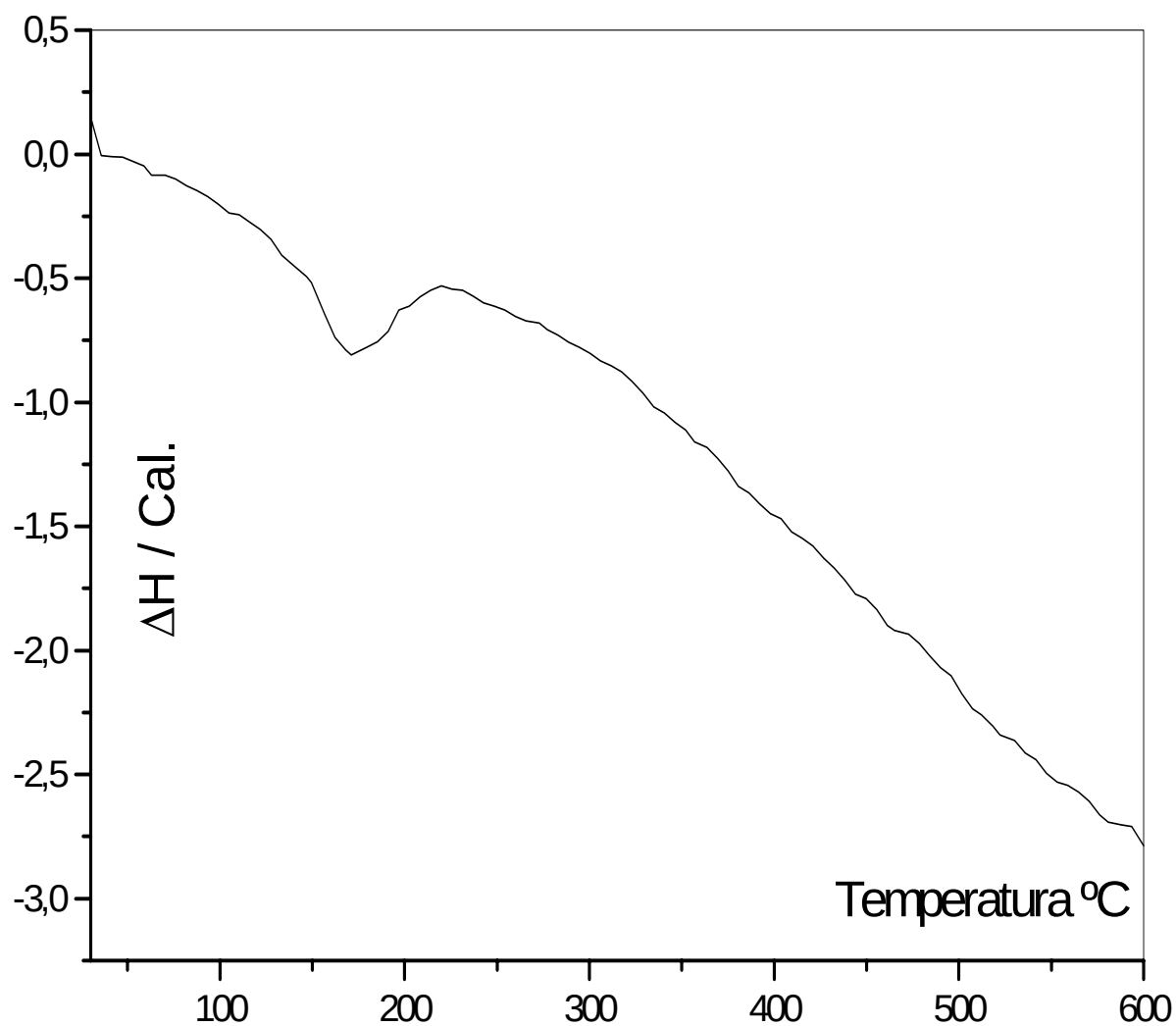


Figura 13: Curva DSC obtida para a remoção térmica do Hg eletrodepositado sobre o eletrodo laminar de Pt-Rh_(30%). Intervalo de temperatura: 30°C a 600 °C; razão de aquecimento de 5 °C/min; atmosfera dinâmica de N₂ (150 mL/min); cadinho de alumínio.

Por outro lado, a endoterma observada no intervalo de 230 a 600 °C foi, preliminarmente, atribuída a dessorção do mercúrio presente nas subcamadas do substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m).

Estes resultados estão em correspondência com a curva TG da **Figura 12**, exceto pela superposição dos eventos de remoção do mercúrio volumétrico e de decomposição térmica dos intermetálicos.

A superposição dos eventos, possivelmente, ocorreu devido à massa de mercúrio volumétrico presente, ser relativamente maior do que a massa dos intermetálicos o que desloca o primeiro evento sobre o segundo e ao fato de ter sido empregado um filme de alumina muito espesso, o que diminuiu significativamente a sensibilidade da medida.

5.3. Análise Química

A **Tabela II** mostra os resultados de análise química, obtidos para as amostras preparadas por remoção eletroquímica (interrupção da varredura em 0,80 V e 1,10 V) e remoção térmica do Hg (remoção parcial: 120, 170 e 900 °C).

A análise do branco revelou a presença de Pt, Hg e Rh abaixo do limite de detecção. Os resultados da análise química, independente do processo de remoção do Hg, revelaram a presença de Pt, Rh e Hg nas soluções ácidas, o que reflete uma maior suscetibilidade dos substratos após a ação do Hg. Tal susceptibilidade foi atribuída à diferença de tamanho atômico entre o Hg e os átomos do substrato [22].

Os resultados da análise química apresentam-se em concordância com aqueles obtidos a partir da microanálise por EDX, e com os resultados obtidos a partir do mapeamento de elementos químicos. Entretanto é importante ressaltar que os resultados do mapeamento de elementos químicos e da microanálise por EDX revelaram um enriquecimento em Pt sobre o substrato, o que é confirmado através da análise química.

Tabela II: **Resultados das análises químicas, realizados para as amostras de PtRh_{30%}, para as condições de remoção eletroquímica do Hg para diferentes intervalos de potenciais, e para diferentes temperaturas finais de aquecimento.**

Amostra	Massa da amostra (mg)	Massa Pt (µg/mg)	Massa Rh (µg/mg)	Massa (Hg) (µg/mg)
V.C. 0,8 V	10,483	6,14	-	4,21
V. C. – 1,1V	21,918	5,17	-	2,568
120°C	22,001	30,4	7,18	2104
170°C	12,816	6,56	-	16,46
900°C	20,487	6,52	-	-

Fica, então, evidente a partir da Tabela II, quando são comparados os resultados de voltametria cíclica e de análise térmica para a eliminação do Hg volumétrico, que para a temperatura de 170°C, (**Figura 21**), ocorre um aumento da solubilidade do substrato no Hg, causado pela ação do calor, o que favorece um ataque mais efetivo ao substrato, quando comparado ao sistema estudado por voltametria cíclica.

Para temperaturas superiores a 170 °C, situação para a qual o Hg (0) está ausente, os resultados obtidos para a Pt são cinco vezes menores do que o observado para as temperaturas de 200 e 900 °C, e da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos para as amostras preparadas por via eletroquímica.

No entanto, os resultados da análise química obtidos para a Pt e para o Rh (**Tabela II**) estão em discordância com os resultados obtidos para os sistemas Pt_{pura}-Hg e suas ligas ((Pt-Rh 90:10% (m/m)-Hg [22,28] e Pt-Ir 80:20% (m/m)-Hg [20,22]), preparadas por dessorção térmica. Para estes sistemas verificou-se um acréscimo da concentração dos íons da matriz na solução ácida, para as amostras tratadas no intervalo de 150 a 300 °C, seguida de uma diminuição da concentração no intervalo de 400 a 900 °C, revelando que para estes sistemas ocorre o aumento da solubilidade do Hg no substrato com o aumento da temperatura, para o intervalo de 150 a 300 °C.

O comportamento apresentado para o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) poderia ser explicado como resultante do aumento do teor de ródio na matriz de Pt. Assim, com o aumento do teor de Rh, o substrato passa a apresentar um comportamento característico do substrato de Rh puro, como observado anteriormente a partir dos estudos de voltametria cíclica, diminuindo a reatividade do sistema e minimizando a difusão do Hg para as subcamadas do substrato.

5.4. Análise de Superfície

5.4.1. Microanálise por EDX

5.4.1.1. Substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) preparado por remoção eletroquímica do Hg.

As amostras preparadas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico, foram submetidas à microanálise por EDX, para a caracterização da presença do Hg.

O equipamento disponível permite apenas uma análise qualitativa, não permitindo inferir acerca do estado de oxidação ou mesmo da ocorrência de fases distintas presentes nas amostras [38, 41, 42].

A **Figura 14** mostra os espectros de EDX obtidos para o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) empregado como branco e para amostras obtidas após a remoção eletroquímica do Hg para os diferentes valores de E_λ (**Figura 9**). Os resultados da microanálise permitiram a constatação da presença do Hg para todas condições experimentais exceto para o branco e a diminuição do teor de Hg com o aumento do potencial anódico.

Um aspecto importante a ser observado a partir da **Figura 14c** (remoção eletroquímica total do Hg) é a relação entre as alturas das raías de Pt e de Rh, com as raías presentes no branco.

As raías de platina e de ródio apresentam um aumento significativo em suas intensidades, sendo que as raías de Pt apresentaram-se aproximadamente 1,5 vez mais intensa do que a raía do Rh. Este fato sugere um enriquecimento da superfície do substrato em Pt em conjunto com um aumento da quantidade de Rh, como consequência da desestruturação do substrato pela ação do Hg, o que está de acordo com os resultados do mapeamento dos elementos (**item 5.4.2.1.**) e da análise química (**Item 5.3**), (**Tabela II**), uma vez que

anteriormente à ação do Hg não se observa Pt acima do limite de detecção.

Este enriquecimento do substrato em Pt frente ao Rh deve estar associado ao fato da solubilidade da Pt no Hg ser consideravelmente superior à solubilidade do Rh. Assim, seria possível esperar uma maior reatividade da Pt frente ao Hg.

Por outro lado o aumento na intensidade das raias de Rh, no EDX, poderia ser explicada considerando a baixa solubilidade do Rh no mercúrio. Devido a esta baixa solubilidade os átomos de Rh poderiam ser segregados com a maior parte dos átomos de Rh permanecendo abaixo da camada enriquecida em Pt.

A presença do ródio segregado atuaria então, como uma barreira física à difusão do Hg para as subcamadas do substrato, num efeito semelhante ao observado para o sistema de Pt-Ir **[20, 22]**.

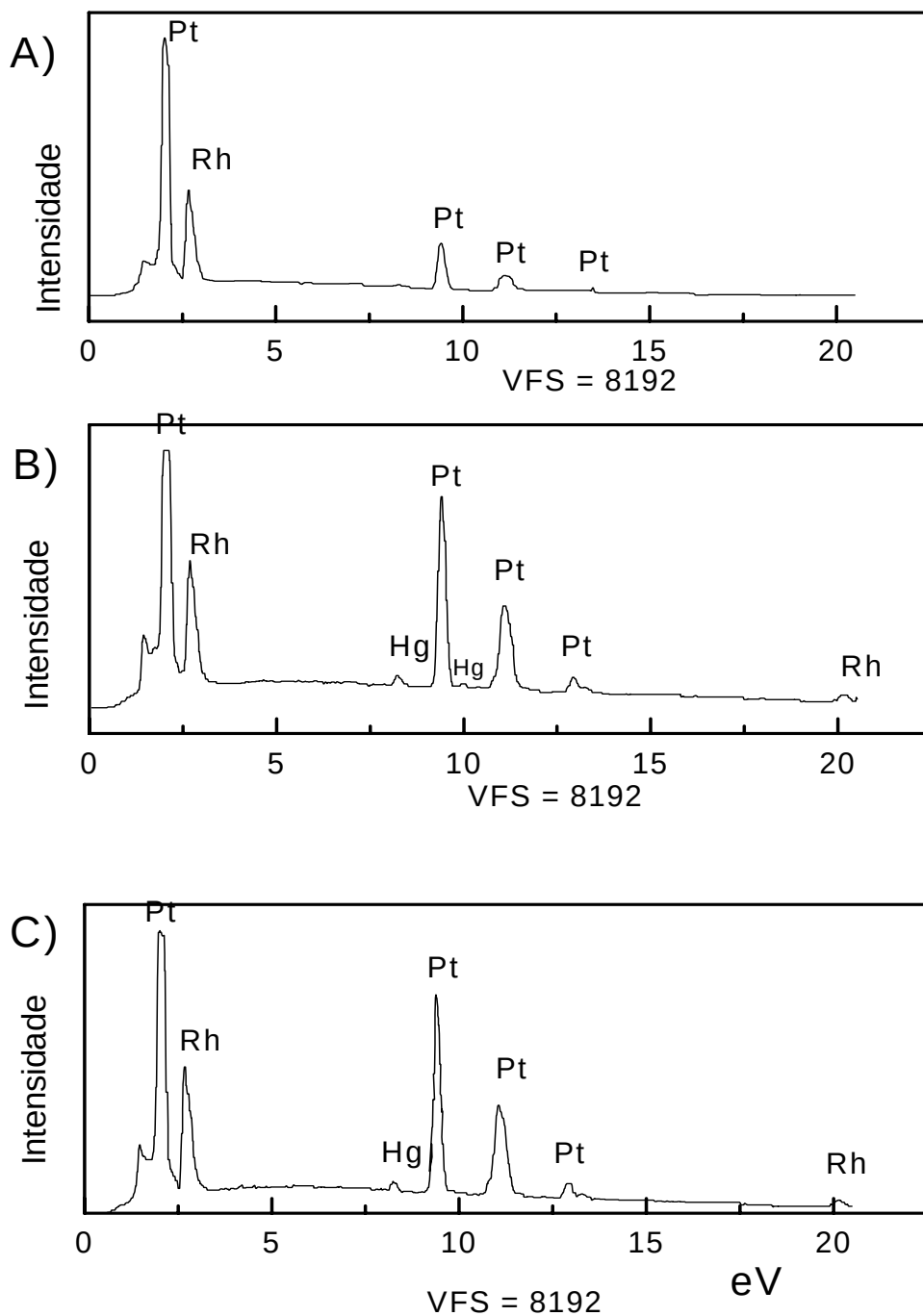


Figura 14: Espectros de EDX realizados para as seguintes amostras:

- a) branco
- b) remoção do mercúrio volumétrico; $E_{\lambda} = 0,18 \text{ V}$, para $I = 0 \text{ A}$.
- c) remoção do mercúrio volumétrico e das espécies Hg-substrato; $E_{\lambda} = 1,10 \text{ V}$, para $I = 0 \text{ A}$.

5.4.1.2- Substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) preparada por dessorção térmica do Hg

As amostras preparadas a partir da remoção térmica do Hg volumétrico foram sistematicamente submetidas a análise elementar por EDX e estão representadas nas **Figuras 15-17**.

A **Figura 15** apresenta os resultados da microanálise por EDX obtidos a partir da lâmina aquecida até a temperatura de 170°C para a remoção do Hg volumétrico, restando apenas a presença do filme de Hg(0), retido por interações de curta distância. A **Figura 15a** foi obtida para a superfície do grão e a **Figura 15b** para a região intergrãos. A figura revela que as raias características do Hg são muito mais intensas para a superfície do grão quando comparadas com aquelas obtidas para a região intergrãos.

Este resultado é concordante com as observações feitas a partir dos resultados da microscopia eletrônica (**Item 5.4.2.; Figura 21a**) que revela a presença do filme de Hg presente sobre os grãos, e dos mapas do elemento (**Figura 21b**).

Na **Figura 16** está representado o EDX obtido para o substrato após a remoção completa do Hg líquido, final da primeira etapa da curva TG, T= 200°C. A figura revela que não há uma diferença significativa entre as intensidades das raias do Hg, para a superfície do grão (**Figura 16a**) e contorno do grão (**Figura 16b**), mostrando uma remoção preferencial do Hg presente na superfície do grão quando comparado com o EDX, obtido para as amostras aquecidas até a temperatura de 170°C (**Figura 15**).

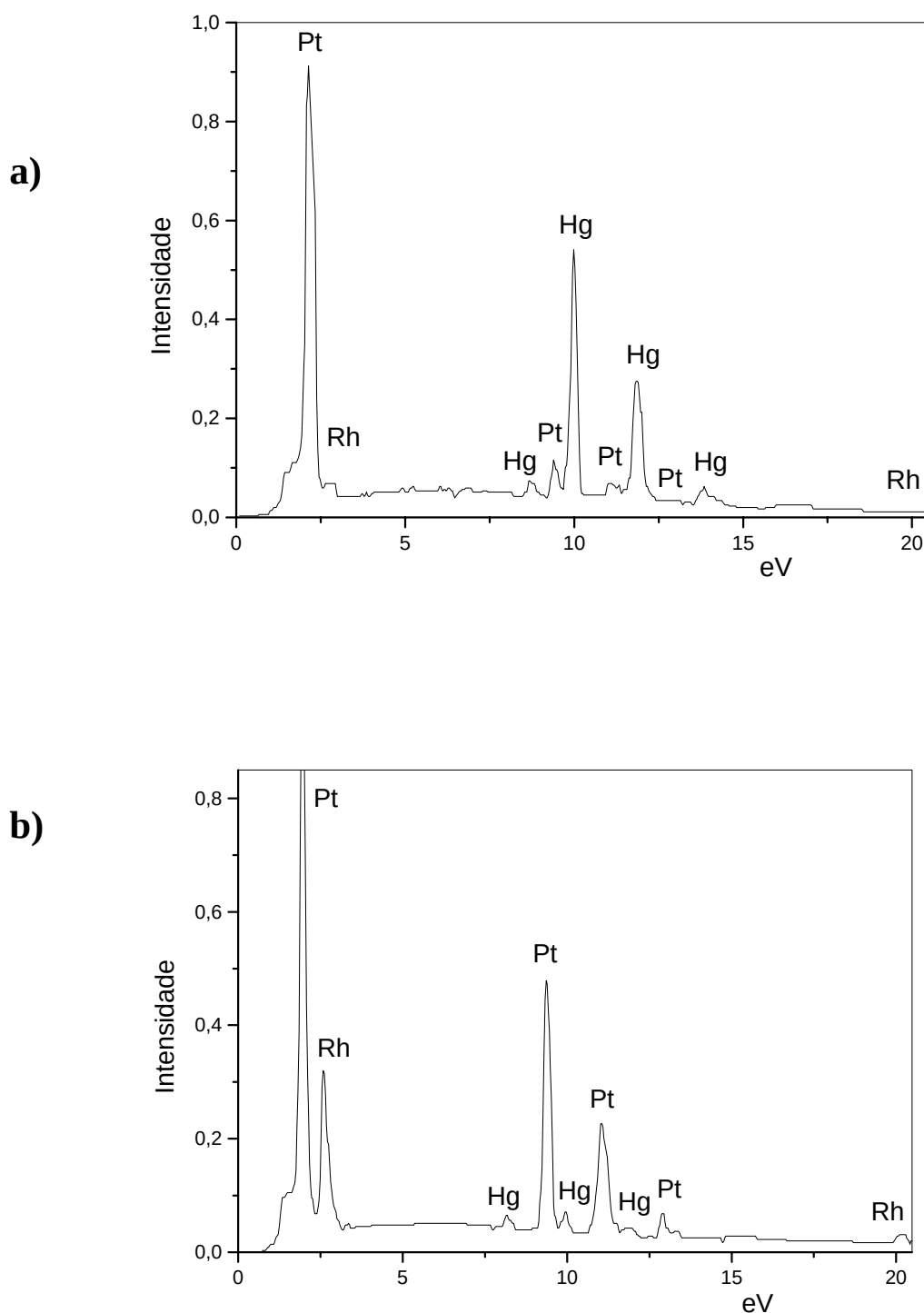
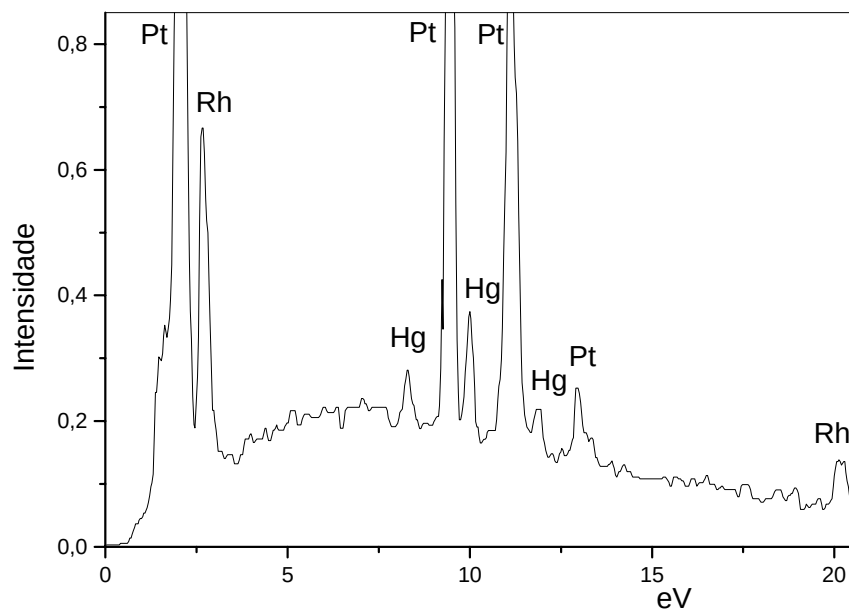


Figura 15: Microanálise por EDX, obtida para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) , contendo Hg eletrodepositado e removido parcialmente, pelo aquecimento da amostra até a temperatura de 170°C (**Figura 10**): Energia do feixe: 30 kV; tempo de aquisição: 100;s: a) superfície do grão; $K\alpha = 0,45$ keV; VFS = 4096 b) região do contorno de grãos; $K\alpha = 0,19$ keV; VFS = 4096.

a)



b)

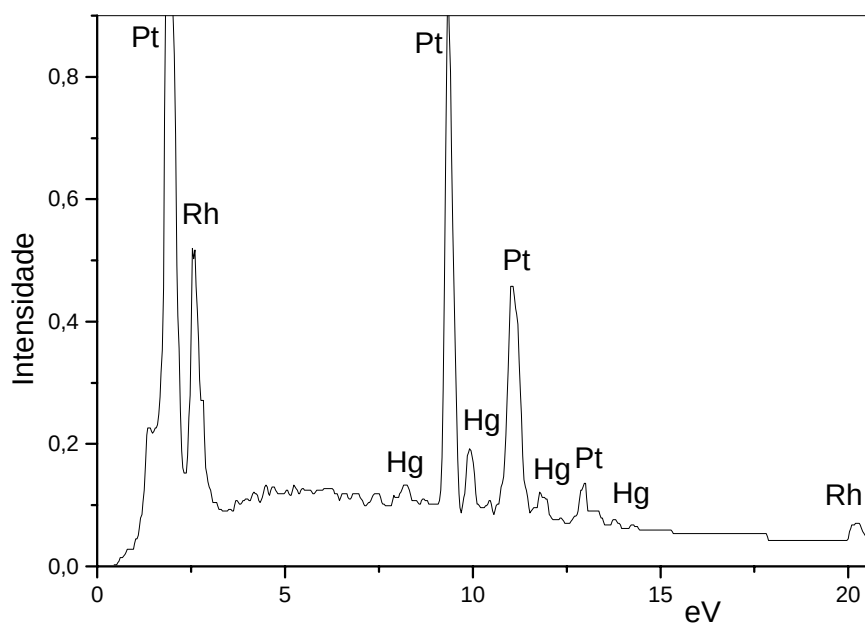


Figura 16: Microanálise por EDX, obtida para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m), contendo Hg eletrodepositado e removido parcialmente pelo aquecimento da amostra até a temperatura de 200°C: Energia do feixe: 30 kV; tempo de aquisição: 100 s. (a) superfície do grão VFS = 2048; b) região do contorno de grãos VFS = 2048

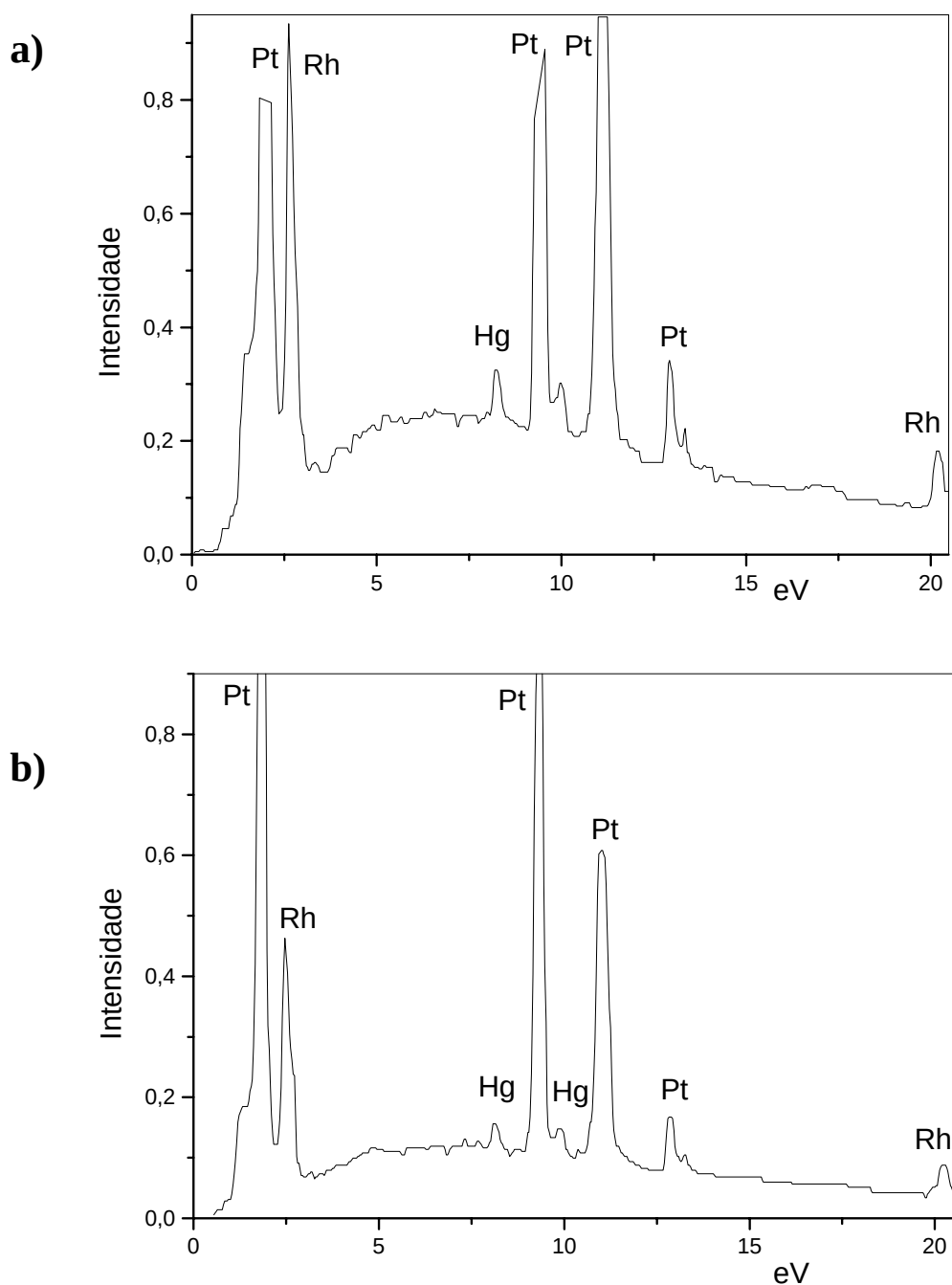


Figura 17: Microanálise por EDX, obtida para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m), contendo Hg eletrodepositado, aquecida até a temperatura de 300°C: Energia do feixe: 30 kV; tempo de aquisição: 100 s (a) superfície do grão; VFS= 1024 b) região do contorno de grãos VFS= 2048

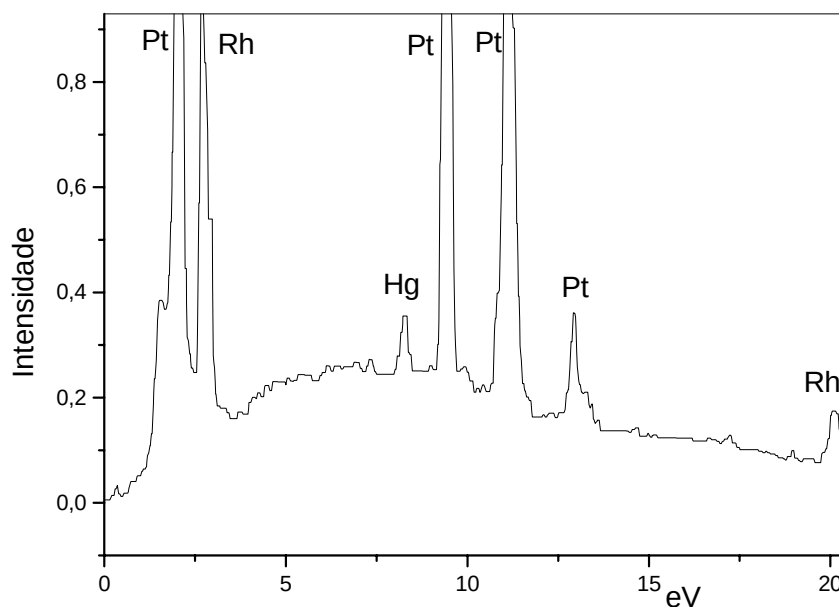
Os resultados da microanálise por EDX para a amostra aquecida até a temperatura de 300°C, final da segunda etapa da curva TG, estão apresentados na **Figura 17**. A partir da comparação das **Figuras 17a e 17b**, pode-se observar para esta situação que as raiais do Hg apresentam a mesma intensidades, sugerindo a presença de quantidades semelhantes de Hg presentes na região intergrão e na superfície do grão, o que está de acordo com os resultados de mapeamento de elementos (**Figura 16 a e 16 b**), porém em menor quantidade quando comparada a temperatura de 200°C.

No entanto, há uma intensificação significativa das raiais da platina a 300°C quando comparada com os EDX obtidos a partir da lâmina do branco. Este fato sugere o enriquecimento da superfície do substrato em Pt em conjunto com o concomitante aumento da quantidade de Rh, porém em menor intensidade. Estes aumentos na intensidade dos picos da Pt e Rh são concordantes com o observado para os substratos preparados pela remoção eletroquímica do Hg. **(Item 5.4.1.1.)**

A **Figura 18** apresenta os resultados da microanálise por EDX obtida para a lamina aquecida até a temperatura de 900°C. Pode-se observar a partir desta figura que a presença do Hg no substrato estudado, está em conformidade com os resultados da análise química (**Tabela II**). Estudos anteriores também revelaram a presença de Hg para temperaturas elevadas (Pt, 500°C e Pt-Rh 90:10% (m/m) e Pt-Ir 80:20% (m/m) 800°C **[20,22,28]**).

Uma comparação da **Figura 18** com o resultados da microanálise de uma lamina branco (**Figura 14a**), revela o aumento no teor de Pt e Rh na superfície do substrato metálico, como observado para os substratos preparados pela dessorção eletroquímica do Hg. Tal comportamento reforça a afirmação anterior (**item 5.4.1.1.**), de que com a segregação do Rh, formaria uma barreira física de difusão ao Hg, em concordância com o observado para o sistema Pt-Ir **[20, 22]**

a)



b)

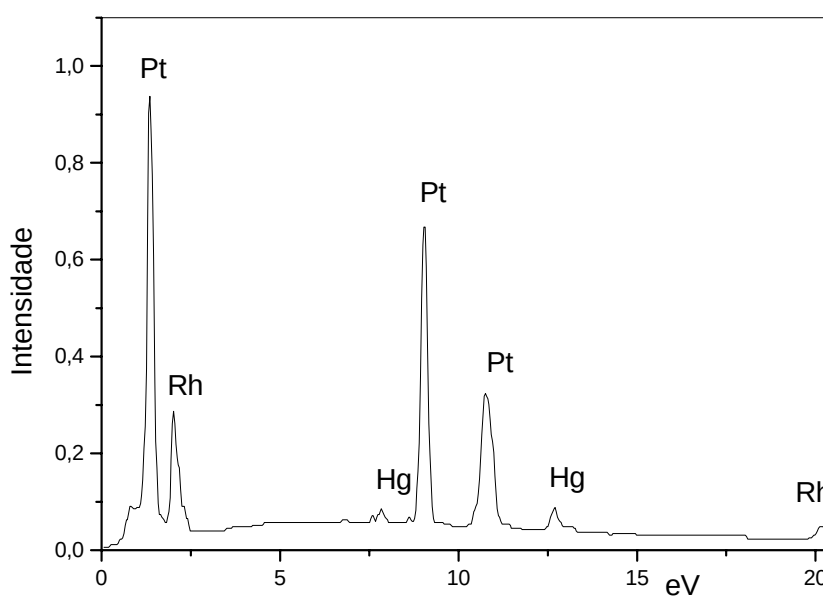


Figura 18: Microanálise por EDX, obtida para sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) , contendo Hg eletrodepositado e removido parcialmente, pelo aquecimento da amostra até a temperatura de 900°C: Energia do feixe: 30 kV; tempo de aquisição: 100 s. a) superfície do grão; VFS = 1024; b) região do contorno de grãos VFS = 4096.

5.4.2.- Microscopia eletrônica (Imagem SEM) e mapeamento de elementos químicos (Mapping) da superfície da liga Pt-Rh 70:30% (m/m) e do sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) - Hg:

5.4.2.1. Amostra de Pt-Rh 70:30% (m/m) na ausência de Hg (Branco)

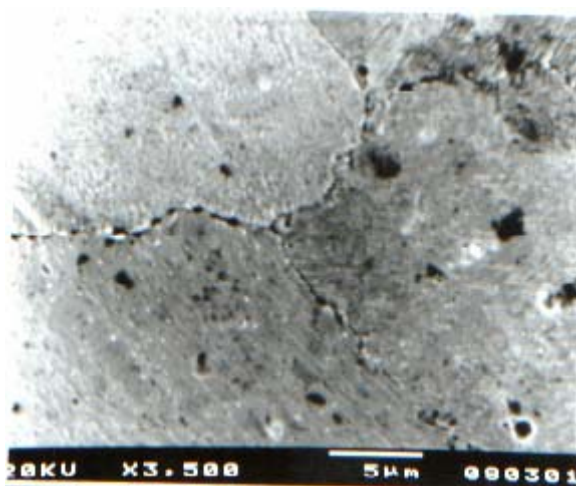
A **Figura 19** apresenta a imagem SEM e mapeamento dos elementos realizado para uma lamina branco. Podemos observar a partir da **Figura 19a** que a superfície do substrato metálico apresenta os contornos de grão bem definidos. O mapeamento dos elementos Pt e Rh (pontos preto indicam a presença do elemento em questão e os pontos brancos a ausência do mesmo) (**Figura 19b e 19c**) revelaram ainda que estes metais não se apresentam distribuídos de forma homogênea, havendo a formação de domínios de Pt e Rh sobre a superfície do substrato metálico (região em destaque na **Figura 19 c**).

5.4.2.2. Substrato preparado por remoção eletroquímica do Hg:

A **Figura 20** apresenta as micrografias obtidas para as amostras provenientes da **metodologia 1**, para o processo de remoção eletroquímica do Hg. A imagem SEM revelou uma superfície com rugosidade elevada e contornos de grãos melhor revelados, quando comparados à lamina do branco (**Figura 19a**).

Uma comparação dos mapeamentos dos elementos Pt e Rh, realizados para uma lamina branco (**Figura 19a**) e para as amostras estudadas (**Figura 20b, 20c e 20d**), permite observar um considerável enriquecimento da superfície do substrato em Pt e um aumento considerável em Rh, após a remoção eletroquímica do Hg, como foi observado a partir dos resultados de microanálise por EDX.

a-)



b-)



c-)

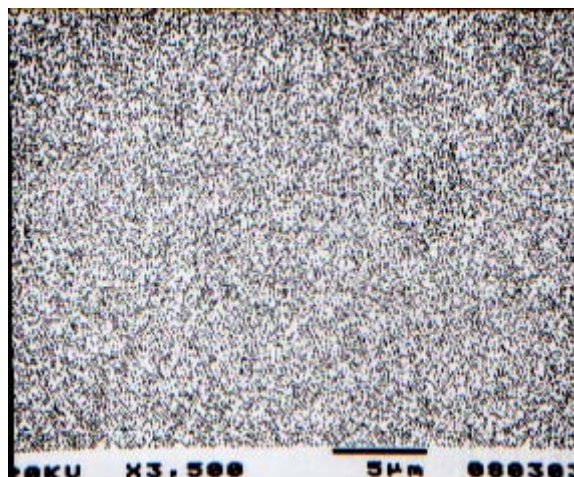


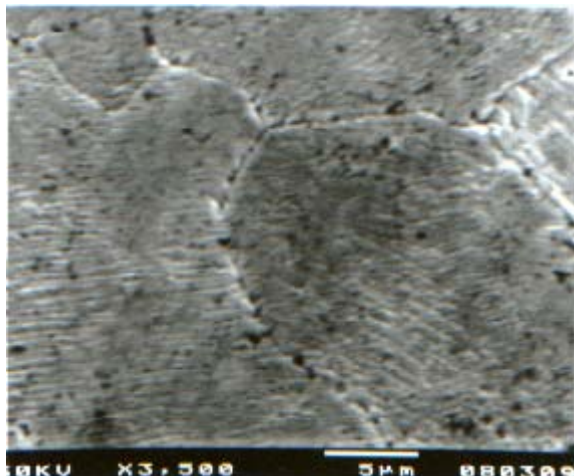
Figura 19: Imagem SEM e mapas dos elementos Pt e Rh obtidos para Lâmina de Pt-Rh_{30%} recozida (1100 ° C / 8 horas), utilizada como branco.

a-) Imagem SEM

b-) Mapeamento do elemento Pt;

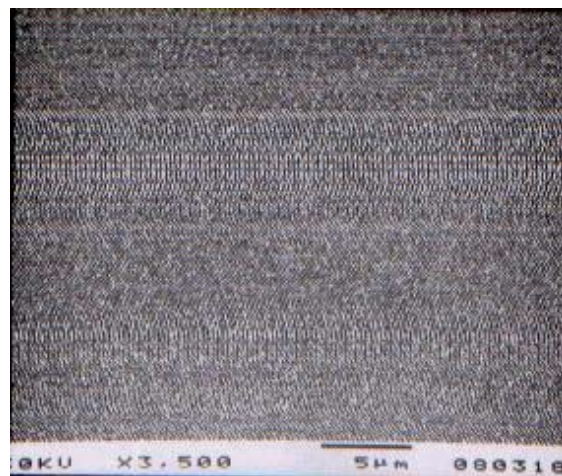
c-) Mapeamento do elemento Rh.

a-)

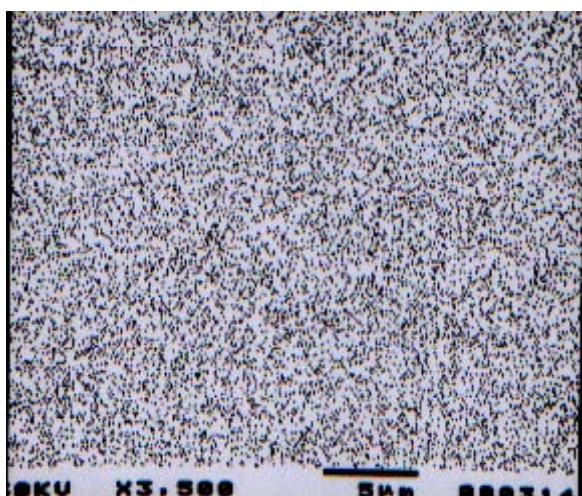


b-)

76



c-)



d-)

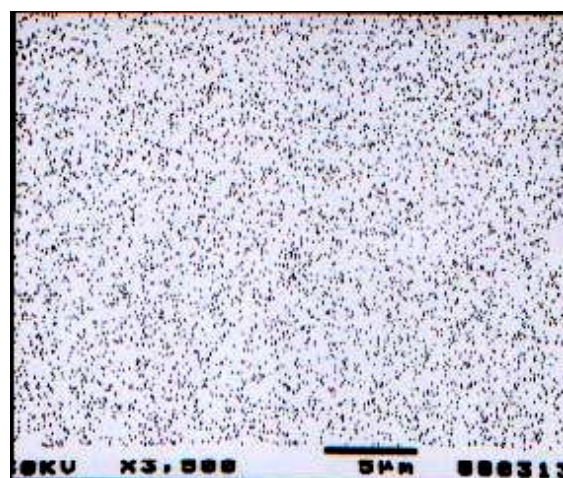


Figura 20: Imagens SEM e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg obtidos para o eletrodo laminar de Pt-Rh 70:30% (m/m) após a remoção eletroquímica do Hg volumétrico e dos compostos Hg-substrato para $E_{\lambda} = 1,10$ V; para a condição de $I = 0$ A.

a-) Imagem SEM

b-) Mapeamento de Pt

c-) Mapeamento de Rh

d-) Mapeamento de Hg

A presença de uma distribuição homogênea de Pt e Rh sobre a superfície do substrato metálico permite sugerir que tanto a Pt quanto o Rh, ródio em menor extensão, são solubilizados pelo Hg, e são posteriormente redepositados sobre a superfície durante o processo de remoção do Hg volumétrico (**Pico D**).

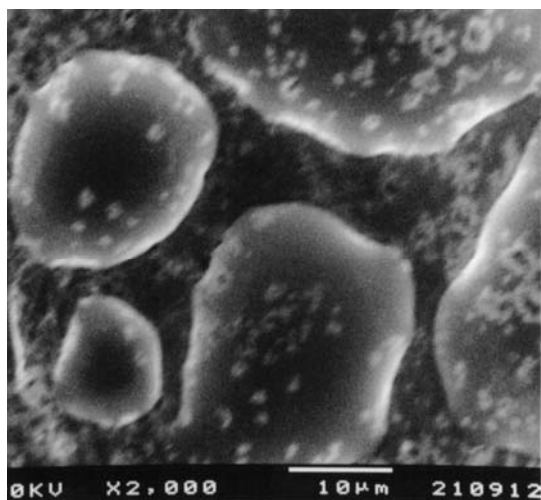
As **Figuras 20 a-d** permitem ainda sugerir que o ataque do Hg ao substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) ocorre de maneira uniforme sobre a superfície, não revelando um ataque preferencial ao grão (superfície) ou ao contorno de grão, como observado para os sistemas (Pt-Hg [20;21], Rh-Hg [15,16] e Pt-Rh 90:10% (m/m) -Hg [20,28].

Estes resultados permitem, portanto, sugerir que o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) é atacado pelo Hg, porém, em menor extensão quando comparado com o substrato de Pt ou Pt-Rh 90:10% (m/m) , devido ao aumento no teor de Rh na matriz de Pt

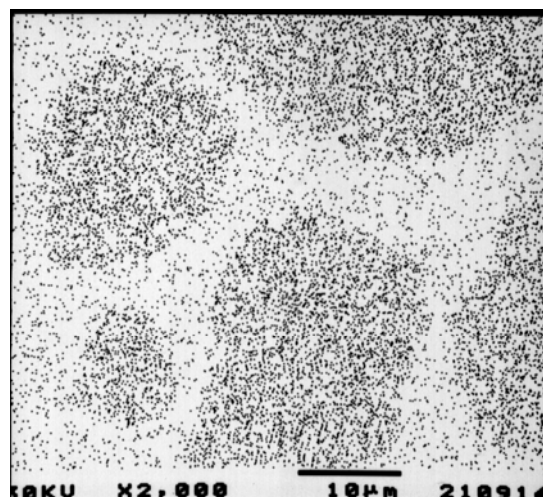
5.4.2.3. Amostras preparadas por dessorção térmica do Hg:

A **Figura 21** apresenta as imagens SEM obtidas para a situação onde a curva TG apresenta a mudança na cinética de evaporação do mercúrio, observada para a condição experimental: Aquecimento no intervalo de 30 -120 °C, a 5 °C/min, com a aplicação de uma isoterma a T= 120 °C, durante 10 minutos). A imagem SEM (**Figura 21a**) e o mapeamento de Hg (**Figura 21b**) revelam a presença de um filme de Hg (0) presente sobre a superfície do grão do substrato. Este mercúrio pode então ser relacionado ao filme de Hg(0), **pico E da Figura 4**, retido sobre o substrato por interações de curta distância.

a)



b)



c)

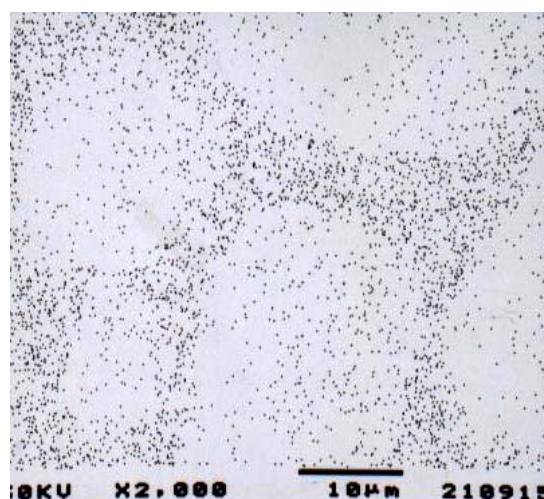
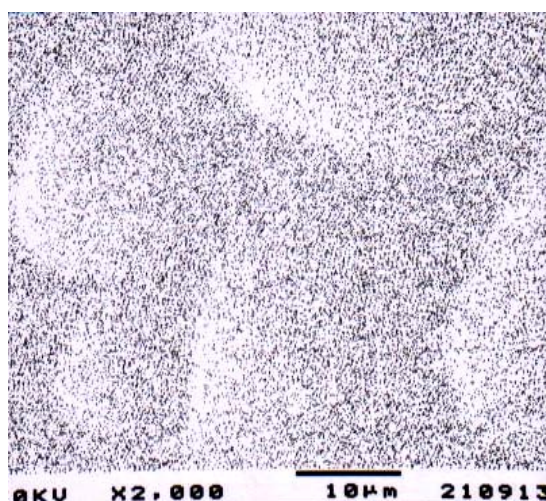


Figura 21: Imagem SEM e mapeamento de elementos, obtidos para o eletrodo laminar de Pt-Rh 70:30% (m/m) contendo Hg eletrodepositado e parcialmente removido. Amostra aquecida até a temperatura de 120°C; energia do feixe: 30 kV; ampliação 2000X:

a) Imagem SEM

b) Mapeamento de Hg

c) Mapeamento de Pt

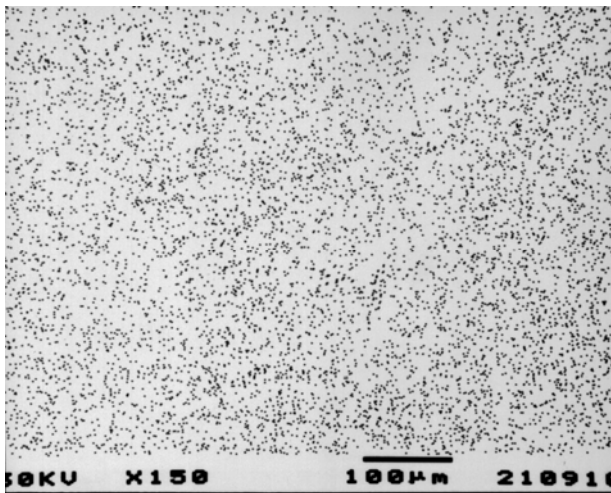
d) Mapeamento de Rh

Os resultados dos mapeamentos de Pt e Rh indicam a existência de átomos de Pt e de Rh solubilizados no filme de Hg (0) (**Figura 21c e 21d**). É importante ressaltar a existência de uma maior quantidade de Pt, presente no mercúrio, quando o resultado do mapeamento para Pt é comparado com o mapeamento para o Rh. Esta diferença, na quantidade relativa de Pt e Rh presente no filme de Hg, se deve principalmente a maior solubilidade da Pt no Hg frente ao Rh. A presença do Rh no Hg resulta na formação do composto intermetálico RhHg_2 que por sua vez, induz a formação do PtHg_2 , como discutido anteriormente (**Item 5.2.1.**)

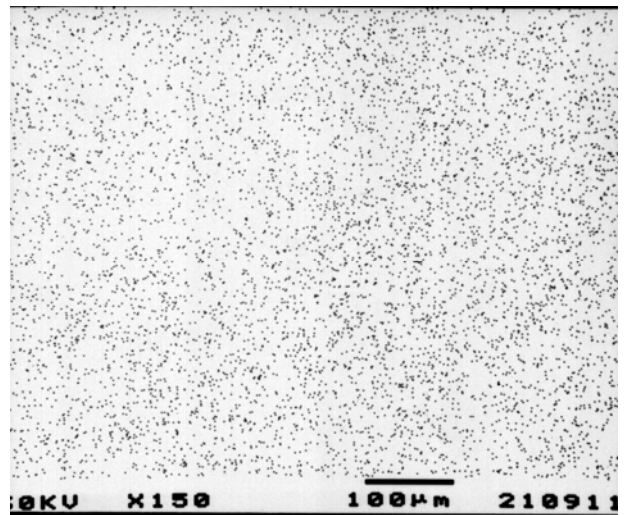
Para a temperatura de 200° C, final da primeira etapa da curva TG (**Figura 12a**), situação onde todo o Hg líquido foi evaporado, observou-se a presença de um filme de intermetálicos. A imagem SEM desta amostra (empregando o modo BEI, que permite a revelação de fases distintas sobre a superfície) revelou a presença de um filme escuro presente sobre a superfície (figura não apresentada).

O resultado do mapeamento para os metais Hg, Pt e Rh, obtidos para a temperatura de 200°C, indicou que estes metais se apresentam uniformemente distribuídos (**Figura 22a, 22b e 22c**), sugerindo a formação de um filme homogêneo. A presença desta distribuição homogênea, por sua vez, não permite a revelação dos contornos de grão da superfície; sugerindo a inexistência de ataque preferencial por parte do Hg.

a)



b)



80

c)

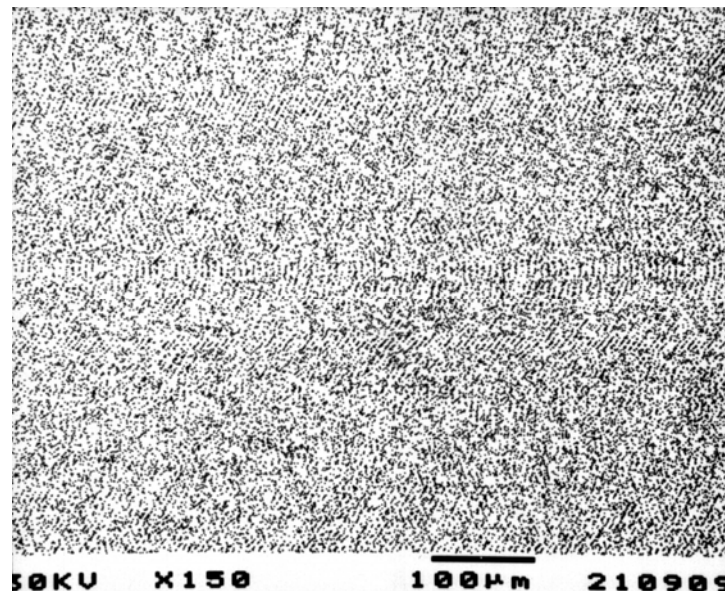


Figura 22: Conjunto de resultados de mapeamento de elementos, obtidos para o eletrodo laminar de Pt-Rh 70:30% (m/m) contendo Hg eletrodepositado e parcialmente removido. Amostra aquecida até a temperatura de 200°C; energia do feixe: 30kV; ampliação: 150X:

a) Mapeamento de Hg;

b) Mapeamento de Rh;

c) Mapeamento de Pt.

Tal situação poderia ainda, sugerir que os intermetálicos estariam sendo formados no seio do mercúrio volumétrico, durante o processo de aquecimento do sistema (30-170 °C), sendo os intermetálicos redepositados posteriormente, na forma de uma solução sólida, durante a etapa de evaporação do mercúrio volumétrico, semelhante ao proposto para o sistema Pt-Rh 90:10% (m/m) -Hg [21,29]. Esta solução sólida possivelmente é formada a partir da eliminação do Hg líquido, restando apenas os compostos intermetálicos PtHg₂ e RhHg₂, em concordância com os resultados de raios X (**item 5.4.3**).

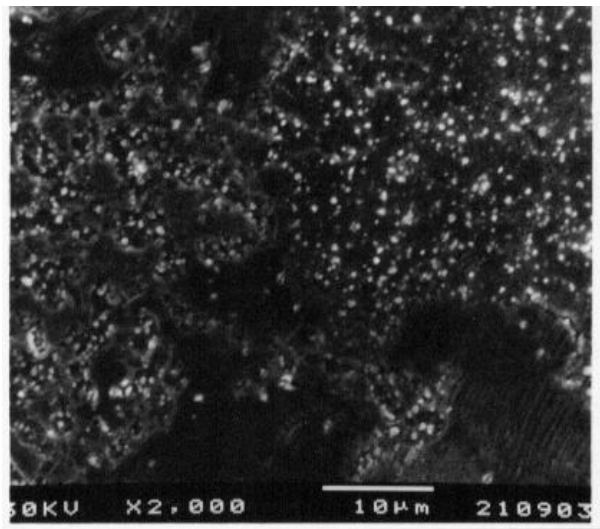
A imagem SEM obtida para a amostra aquecida até o final da segunda etapa da curva TG, T= 300 °C (**Figura 23a**) revela a presença de uma superfície rugosa, resultado da decomposição do filme de intermetálicos presente sobre a superfície da Pt-Rh 70:30% (m/m) .

Os mapas dos elementos Hg, Rh e Pt (**Figura 23b, 23c, 22d**) revelaram uma distribuição homogênea destes elementos sobre a superfície, porém, observa-se uma quantidade menor do elemento mercúrio.

De maneira geral, a superfície do substrato é enriquecida em platina, enquanto o teor de mercúrio diminui com o aumento da temperatura. Este fato está em concordância com os resultados obtidos a partir da microanálise por EDX, para este sistema (**Figura 17a e 17 b**), e para o sistema preparado por voltametria cíclica (**Figura 14**).

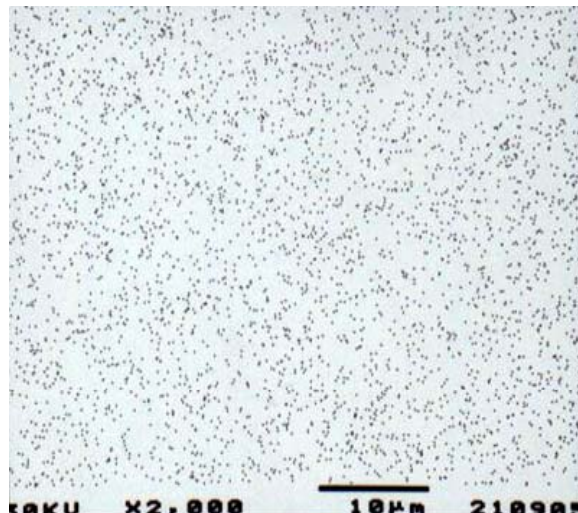
A imagem SEM obtida para a amostra aquecida até o final da última etapa da curva TG, T= 900°C (**Figura 24**) apresenta uma superfície com baixa rugosidade quando comparada a imagem SEM apresentada na **Figura 23a**, aquecida até 300°C. Porém, quando comparada a **Figura 19a (branco)** sua superfície ainda apresenta uma rugosidade consideravelmente superior.

a)

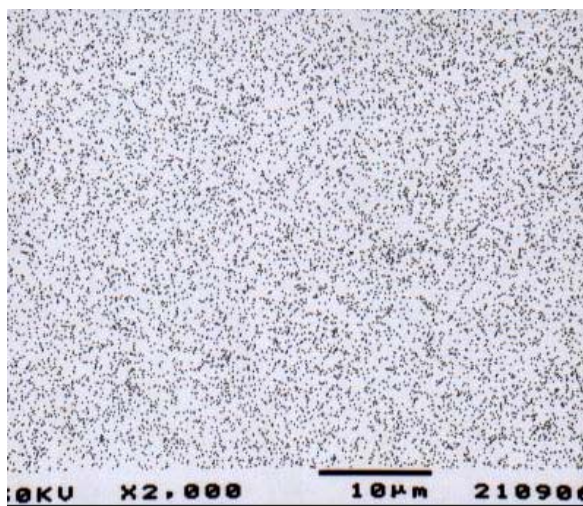


b)

82



c)



d)

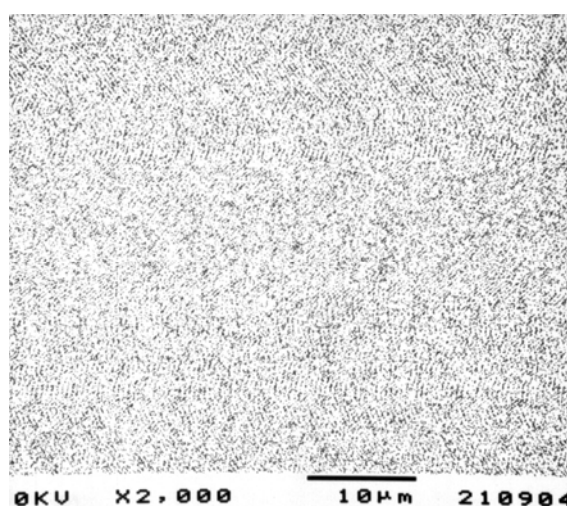


Figura 23: Imagem SEM e mapeamento de elementos, obtidos para o eletrodo laminar de Pt-Rh 70:30% (m/m) contendo Hg eletrodepositado e parcialmente removido. Amostra aquecida até a temperatura de 300°C; energia do feixe: 30 kV; aumento: 2.000X:

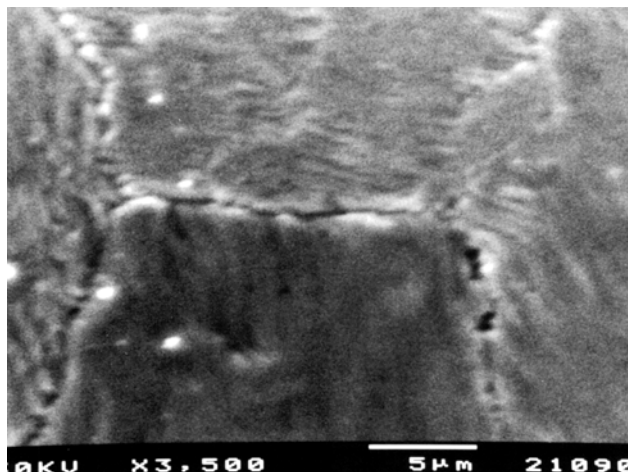
a) Imagem SEM

b) Mapeamento de Hg

c) Mapeamento de Pt

d) Mapeamento de Rh

a)



b)

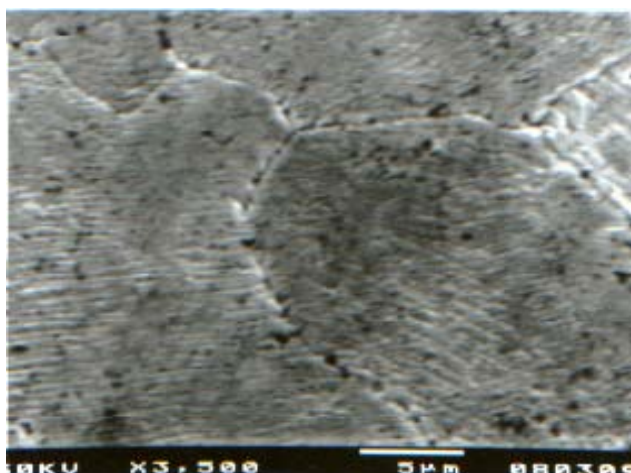


Figura 24 Imagens SEM obtidas para o eletrodo laminar de Pt-Rh 70:30% (m/m) contendo Hg eletrodepositado. Amostra aquecida até a temperatura de 900°C; energia do feixe: 30 kV; aumento: 3.500X:

- a) Imagem SEM da superfície do substrato, após a remoção térmica do Hg (30-900°C; razão de 5°Cmin⁻¹)
- b) Imagem SEM da superfície do substrato, após a remoção eletroquímica do Hg (1,10V)

Os resultados do mapeamento de elementos, para Pt, Rh e Hg, revelam o aumento da quantidade de Pt e do Rh, como esperado. Por outro lado o mapeamento para Hg confirma a presença de mercúrio, o que está em acordo com os resultados de EDX. Uma comparação entre as imagens SEM obtidas para a remoção do Hg por via térmica (**Figura 24a**) e eletroquímica (**Figura 24b**) revelou uma superfície consideravelmente mais atacada para a preparação realizada por via térmica.

5.4.3. Difratometria de Raios X

5.4.3.1. Substrato preparado por remoção eletroquímica do Hg

Foram obtidos os difratogramas de raios X para as amostras preparadas por remoção eletroquímica do Hg, para os potenciais de $E_{\lambda} = 0,18 \text{ V}$ e $1,10 \text{ V}$.

A amostra correspondente ao corte de potencial em $0,18 \text{ V}$, apresentou um conjunto de raiais correspondentes aos protótipos PtHg e PtHg₂. Para o mesmo substrato, ainda foram observadas pelo menos duas raiais referentes ao protótipo RhHg₂, além das raiais características do substrato. A **Tabela III** apresenta os valores de d experimental e d referente aos protótipos originais, para a amostra preparada para $E_{\lambda} = 0,18 \text{ V}$.

Os difratogramas de raios X obtidos para a amostra preparada para $E_{\lambda} = 1,10 \text{ V}$ não permitiram a identificação de compostos Hg-substrato, para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) -Hg. No entanto, a presença do Hg para esta situação foi detectada pela microanálise por EDX e confirmada pelos mapas de Hg. Deve-se observar que a técnica de microanálise por EDX fornece informações das subcamadas uma vez que a aceleração do feixe de elétrons empregada foi de 20 kV e 30 kV , em alguns casos, o que permitia uma penetração de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ no substrato [41,42].

Tabela III: Caracterização dos produtos formados posterior a oxidação do Hg volumétrico (pico D), para $E_{\lambda} = 0,18$ V. Valores de $2\theta_{\text{exp.}}$, $d_{\text{exp.}}$, e valores de d do protótipo original. Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha} = 1.5405$ Å; intervalo $2\theta = 4$ a 120° .

$2\theta_{\text{experimental}}$	$D_{\text{teórico}}$	$d_{\text{Experimental}}$	Composto
65,43	1,4237	1,4264	RhHg₂
70,50	1,3350	1,3357	Hg(0)
40,47	2,22589	2,2289	PtHg₂
68,61	1,36488	1,3678	PtHg₂
48,60	1,87129	1,8733	PtHg₂
107,05	0,95842	0,9587	PtHg₂
82,89	1,16487	1,1647	PtHg
105,85	0,96661	0,9662	PtHg
62,46	1,48492	1,4862	PtHg
87,16	1,11422	1,1183	PtHg
90,25	1,08881	1,1078	PtHg
103,11	0,98426	0,9843	PtHg

5.4.3.2. Substrato preparado por dessorção térmica do Hg.

Foram realizados difratogramas de raios X para as amostras provenientes da análise termogravimétrica (**item 4.4.1. Figura 12**) para o final de cada etapa de perda de massa, para as temperaturas de 120°C, 200°C e 900°C.

A amostras aquecidas até a temperatura de 120 e 200°C (correspondente ao final da primeira etapa de perda de massa da curva TG), respectivamente, apresentaram preferencialmente o composto PtHg₂ (**Tabela IV**), além das raia características do protótipo PtHg e RhHg₂. A **Tabela IV** apresenta os valores de d para o protótipo original e os valores de d experimental para os compostos intermetálicos presentes sobre o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m).

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras aquecidas até a temperatura de 900°C revelaram apenas as raia referentes aos substratos.

A remoção do Hg, com o aquecimento até a temperatura de 170°C, redepósita a Pt e o Rh solubilizados a partir da superfície do eletrodo, na forma de PtHg₂, RhHg₂. A presença do composto intermetálico de PtHg₄ não foi evidenciada. O fato de que as estruturas cristalinas do RhHg₂ e do PtHg₂ são semelhantes, permite supor que esteja havendo uma indução por parte do RhHg₂ para a formação preferencial do composto PtHg₂ nesta etapa, como discutido anteriormente.

Tabela IV: Caracterização dos produtos formados através da metodologia de dessorção térmica do Hg, temperatura de aquecimento: 170°C razão 5°Cmin⁻¹

¹. Valores de $2\theta_{\text{exp.}}$, $d_{\text{exp.}}$, e valores de d do protótipo original. Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha}$ = 1.5405 Å; intervalo 2θ = 4 a 120°.

$2\theta_{\text{experimental}}$	D teórico	$d_{\text{Experimental}}$	Composto
36,74	2.4435	2.4461	PtHg ₂
41,46	2.18553	2.1779	PtHg
42,45	2.12132	2.1294	Pt
53,24	1.72782	1.7205	PtHg ₂
46,95	1.9360	1.9352	PtRh
63,80	1.4550	1.4588	PtHg ₂
68,75	1.36488	1.3654	PtHg ₂
68,56	1.369	1.3687	PtRh

Foi obtido também o difratograma de raios X para uma amostra do substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m) mantido por três meses imerso em Hg(0), a temperatura ambiente. Este tratamento foi aplicado com a finalidade de evidenciar a formação de outras espécies que não o PtHg_2 , PtHg ou RhHg_2 , em concordância com os resultados da **Tabela V** estão representados os resultados de d para o protótipo original e os valores de d experimentais para os compostos intermetálicos presentes sobre o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m). O mercúrio volumétrico foi removido por via eletroquímica, imediatamente antes da obtenção do difratograma de raios X.

O difratograma de raios X desta amostra, apresentou as raiais dos compostos intermetálicos PtHg_2 e PtHg , sugerindo a formação preferencial do PtHg_2 , e, portanto, reafirmando que o aumento do teor de Rh na matriz da platina favorece a diminuição da reatividade do substrato como discutido anteriormente.

Tabela V: Caracterização dos produtos formados posterior a oxidação do Hg volumétrico (pico D), para $E_{\lambda} = 0,18$ V, para uma amostra exposta diretamente ao Hg(0) por um intervalo de 3 meses. Valores de $2\theta_{\text{exp.}}$, $d_{\text{exp.}}$, e valores de d do protótipo original. Radiação: $\text{Cu}_{K\alpha} = 1.5405$ Å; intervalo $2\theta = 4$ a 70° .

$2\theta_{\text{experimental}}$	$D_{\text{teórico}}$	$d_{\text{Experimental}}$	Composto
40,47	2.22589	2.2289	PtHg ₂
41,35	2.18553	2.1834	PtHg ₂
47,82	1.91000	1.9020	PtHg
49,99	1.82381	1.8244	PtO ₂
46,95	1.9360	1.9352	PtRh
65,39	1.42144	1.4272	PtHg ₂
68,50	1.369	1.3697	PtRh
68,68	1.36488	1.3666	PtHg ₂

6. Conclusões:

Os resultados de voltametria cíclica e análise térmica obtidos para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg mostraram um comportamento muito similar ao sistema Rh-Hg, mostrando que com o aumento do teor de Rh a matriz torna-se menos reativa.

Os valores de potenciais de pico de oxidação do Hg volumétrico (pico D), do Hg depositado na condição de UPD (pico E) e dos produtos de interação Hg-substrato (PtHg e PtHg₂; picos F e G respectivamente) ocorrem na mesma região de potenciais, para ambos os casos.

Os resultados de análise térmica apresentaram três etapas de perdas de massa consecutivas, para ambos os casos, sendo: a primeira referente a evaporação do Hg volumétrico e do Hg retido na superfície, na forma de filme, mantido por forças de curta distância; a segunda a decomposição térmica dos compostos intermetálicos formados, PtHg₂ e PtHg; e a terceira perda referente a remoção do Hg presente nas subcamadas do substrato metálico.

Considerando os resultados da análise térmica e da voltametria cíclica obtidos para o sistema Pt-Rh 70:30% (m/m)-Hg, foi possível sugerir uma correlação entre as etapas do processo de dessorção térmica e de oxidação eletroquímica do Hg eletrodepositado:

1. os picos D e E, atribuídos à oxidação do Hg(0) na superfície do eletrodo de trabalho, puderam ser correlacionados com a primeira etapa de perda de massa da curva TG.
2. os picos F e G, atribuídos à oxidação de compostos intermetálicos, foram correlacionados com a decomposição térmica dos intermetálicos PtHg e PtHg₂, segunda etapa da curva TG;
3. terceira etapa da curva TG relacionada com a remoção do Hg presente nas subcamadas do substrato metálico, não pode ser correlacionada a nenhuma etapa do voltamograma cíclico.

Neste contexto, foi possível, ainda, correlacionar, a partir da técnica de voltametria cíclica, a formação dos compostos intermetálicos (picos F, G) com a presença dos picos C e C' da região catódica dos voltamogramas cíclicos, visto que com a aplicação do E_{λ} por 240 s sobre a região, há um aumento significativo da carga do pico G, como sugerido anteriormente por Arvia et al.

Os resultados das análises de superfície empregando imagens SEM, associadas aos resultados da voltametria cíclica, da análise térmica e da análise química, revelaram:

1- o comprometimento do substrato metálico representado por um aumento da rugosidade e a conseqüente fragilização da superfície do substrato (susceptibilidade a ação de mistura de ácidos), causada pela ação do Hg e atribuída à diferença de tamanho atômico entre o Hg e os metais da liga;

2- a existência do filme de Hg retido no substrato por forças de curta distância, sugerido a partir dos voltamogramas cíclicos (Pico E) e confirmado a partir das imagens SEM, para o final da primeira etapa de perda de massa da curva TG;

3- que o efeito corrosivo do Hg sobre o substrato de Pt-Rh 70:30% (m/m), apresenta um intensidade muito menor quando comparado ao substrato de Pt-Rh 90:10% (m/m), aproximando-se ao observado para o substrato de Rh puro.

Os resultados do mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg e da microanálise por EDX revelaram:

1- a presença de filmes de mercúrio distribuídos de maneira homogênea sobre as superfícies preparadas pela remoção parcial do Hg, tanto térmica quanto eletroquímica;

- 2-** a ausência de um ataque preferencial a superfície e / ou a região de contorno de grão, para as amostras preparadas pelos métodos térmico e eletroquímico;
- 3-** um aumento do teor dos átomos de Pt e Rh, na superfície do substrato posterior a ação do Hg, sendo este aumento mais acentuado para as amostras submetidas ao tratamento térmico, quando comparado ao tratamento eletroquímico, como resultado do efeito da temperatura sobre a solubilidade dos metais da liga no Hg;
- 4-** a presença de Hg nas subcamadas do substrato metálico para temperaturas superior a 200 °C inclusive para a temperatura de 900°C, fenômeno não observado para as ligas de Pt (presença de Hg até 500°C) e Pt-Rh 90:10% (m/m) e Pt-Ir (presença de Hg até 800°C).

Os resultados de raios X permitiram evidenciar:

- 1-** A formação preferencial do composto PtHg_2 e a presença dos intermetálicos PtHg e RhHg_2 , para as amostras preparadas por via térmica, eletroquímica e para amostras de Pt-Rh 70:30% (m/m) mantidas por longo período de tempo em contato com o Hg;
- 2-A** ausência do composto intermetálico PtHg_4 , para todas as amostras investigadas.

O emprego das diferentes técnicas para o estudo e caracterização das superfícies e fases presentes no sistema Pt-Rh 70:30% (m/m) e o conhecimento prévios dos demais sistemas (Pt, Rh, Ir, puros, e Pt-Rh 90:10% (m/m) , Pt-Ir 80:20% (m/m) Pt-Ir 70:30% (m/m)) permitiram sugerir que a formação preferencial do composto PtHg_2 está sendo induzida pela presença do RhHg_2 , cuja estrutura cristalina é similar ao intermetálico PtHg_2 . e que possivelmente a segregação dos átomos de Rh devido a sua baixa reatividade, estaria atuando como uma barreira

de difusão do Hg para as subcamadas do substrato, da mesma forma que o observado para o substrato de Pt-Ir.

7- Bibliografia

1 JOYNER, R.W.; SHPIRO, E.S. Alloying in platinum-based catalysts for gasoline. **Catal. Lett.**, Amsterdam, v. 9, n. 3-4, p. 239-244, 1991.

2 KIZLING, M. B.; STENIUS, P.; ANDERSSON, S.; FRESTAD, A. Characterization and catalytic activity of silicon-carbide powder as catalyst support in exhaust catalysts. **Appl. Catal. B-Environ.**, Amsterdam, v. 1, n. 3, p. 149-168, 1992.

3 XUE, E.; SESHAN, K.; VANOMMEM, J. G.; ROSS, J. R. H. Studies on model reactions over a EuroPt-1 (Pt / SiO₂) catalysts. **Applied Catalysis B-Environ.**, Amsterdam, v. 2, n. 2-3, p. 183-197, 1993.

4 POIRIER, G. E.; HANCE, B. K.; WHITE, J. M. Scanning tunneling microscopy and auger-electron spectroscopy characterization of a model catalyst – rhodium on TiO₂ 9001. **J. Phys.-Chem.**, Birmingham, v. 97, n. 22, p. 5965-5972, 1993.

5 HEBEN, M. J. et. al. Preparation of STM tips for in situ characterization of electrodes surfaces. **J. Microsc.**, Oxford, v. 152, n. 3, p. 651-661, 1998.

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

7 CATÁLOGO do equipamento TA Instruments, Model SDT 2960, 1997. p. 3-5; 3-8.

8 FIERRO, J. L. F. G.; PALACIOS, J. M.; THOMAS, F. Characterization of catalyst and catchment gauzes used in medium-pressure and low pressure ammonia oxidation plants. **J. Mater. Sci.**, London, v. 27, n. 3, p. 685-691, 1992.

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

10 AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G.; PATON, J. Investigation of the poisoning of platinum group catalytic by thermal desorption. **Trans. Faraday Soc.**, Cambridge, v. 64, n. 10, p. 2856–2863, 1968.

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

12 WALLSCHLAGER, D. et. al. Estimating gaseous mercury emissions from contaminated floodplain soils to the atmosphere with simple field measurement techniques. **Air Water Soil Poll.**, Dordrecht, v. 135, n. 1-4, p. 39-54, 2002.

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

14 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V.; MELNIKOV, P. Preparacion e caracterizacion de microelectrodos de mercurio depositado sobre el rodio. In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUIMICA, 13., 1998, Viña Del Mar. **Resúmenes...** p. 140.

15 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...** p. 419.

16 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Contribution to the study of the solid state reaction of mercury with pure rhodium. **J. Thermal Anal. Cal.**, Dordrecht, v. 59, n. 3, p. 617-624, 2000.

17 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Emprego da técnica de deconvolução no estudo do comportamento eletroquímico dos sistemas Rh-Hg e Ir-Hg. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11. 1999, Botucatu. **Resumos...** p. 70.

18 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M. **Relatório enviado para apreciação junto à FAPESP**, 1., jul. 1999. PROCESSO 98/13253-2.

19 MILARÉ, E.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M. **Relatório enviado para apreciação junto à FAPESP** 2., dez. 1999. PROCESSO 98/13253-2.

20 FERTONANI, F. L. **Preparo e caracterização de filmes finos de mercúrio com substrato de platina, platina-irídio , platina ródio** 1996. 251 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

21 FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; MELNIKOV, P.; SANZ, F.; BENEDETTI, A. V. Preparacion y caracterizacion de micropeletrados de mercurio electrodepositado sobre pt y sus alecciones. In: CONGRESO IBEROAMERICANO, 12., 1996, Venezuela. **Resúmenes...** p. 416-417.

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

23 FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V.; SERVAT, J.; PORTILLO, J.; SANZ, F. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. **Thin Solid Films**, Laussane, v. 341, n. 1-2, p. 1-8, 1999.

24 BARLOW, M.; PLANTING, P. J.; Heterometallic phenomena in platinum-mercury system. **Z. Metallkd.**, Munich, v. 60, n. 4, p. 292, 1968.

25 LAHIRI, S. K.; GUPTA, D. A kinetic study of platinum-mercury contact reaction. **J. Appl. Phys.**, Woodbury, v. 51, n. 10, p. 5555-5560, 1980.

26 IONASHIRO, E. Y.; SOUZA, G. R.; MILARÉ, E.; IONASHIRO, M.; FERTONANI, F. L. Estudo das reações em estado sólido na interface Metálica Pt-Rh_{30%} com Hg eletrodepositado. **Rev. Inic. Cient.**, São Paulo, v. 2, n. esp., p. 365-375, 2000.

27 IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Thermogravimetry (tg) applied to the study of the reaction of mercury with platinum-rhodium alloy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 383, n. 1-2, p. 153-160, 2001.

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

29 KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. An iridium based mercury film electrode. 1-selection for substract and preparation. **J. Electrochem. Soc.**, Lausanne, v. 216, n. 1-2, p. 53-69, 1987.

30 HASSAN, M. Z.; UNTEREKER, D.F.; BRUCKENSTEIN, S. Ring-disk study of thin films on platinum. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 42, n. 2, p. 161-181, 1973.

31 AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G. Thermal dessorption of mercury from platinum surfaces. **Trans. Faraday Soc.**, Cambridge, v. 62, n. 526, p. 2922-2927, 1966.

32 MILARE; E. et. al. Solid-state reactions of mercury with pure noble metals - Part 2. Mercury-iridium system. **J. Therm. Anal. Calorim.**, Dordrecht, v. 47, n. 2, p. 403-409, 2002.

33 KEMULA, W.; GALUS, Z.; KUBLIK, Z. Influence of platinum in mercury on the mechanism of electrode reactions at the mercury electrode. **Natura**, London, v. 184, n. 4701, p. 1795-1796, 1959.

34 WELCHtER, C.; OSTERYOUNG, J. Voltametric characterization of small platinum-iridium based mercury film electrodes. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdan, v. 234, p. 275-284, 1990.

35 Complex des Programme, CNRS, France, 1990.

36 SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Estudo da eletrodeposição de metais em regime de subtensão. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 392-399, 1999.

37 SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. Complex processes related top early states of mercury electrodeposition on Pt electrodes. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 33, n. 8, p. 1031-1037, 1988.

38 LAWES, G. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis** (ACOL). New York: John Wiley and Sons, 1987.

39 POWDER Diffraction File PDF2, data base sets 1-44. Pensylvania: Jointer Committee on Powder Diffraction Standard-International Centre for Diffraction Data, 1988. 1 CD.

40 MILARÊ E.; IONASHIRO, E. Y.; BENNEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Estudo termoanalítico e eletroquímico da influencia do teor de Ir, na reatividade da Pt frente ao Hg eletrodepositado. Parte I: PtIr_(30%)-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3., 2002, Poços de Caldas. **Anais...** p. 14.

41 BERTHGE, H.; HEYDENREICH, J. (Eds). **Material science monographs:** electron microscopy in solid state physics. Amsterdam: Elsevier North Holland Biomedical Press , 1987. p. 175.

42 CHANDER, J. A. **X-ray microanalysis in electron microscope in:** practical methods on electron microscopy. 4th ed. Amsterdam: Elsevier North Holland Biomedical Press, 1987.