

EDILSON MILARÉ

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E TERMOANALÍTICO
DOS SISTEMAS Ir/Hg e Pt-(30%)Ir/Hg**

Tese apresentada ao Instituto de
Química – UNESP – Campus de
Araraquara, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Química

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni

Araraquara

2004

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. ASSIS VICENTE BENEDETTI

PROF. DR. LUIS ALBERTO AVACA

PROF. DR. NELSON RAMOS STRADIOTTO

PROF. DR. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS

PROF. DR. ZEKI NAAL

DADOS CURRICULARES

EDILSON MILARÉ

Endereço

Rua Carlos Del Nero, 635 – Jardim Paulistano.

CEP: 13564-420 – São Carlos – SP

emilare@terra.com.br

Dados Pessoais

RG: 21.311.238 SSP-SP

CPF: 16391727856

Nascimento: 07 de março de 1975

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: Ortigueira – PR

Estado Civil: casado

Filiação: João Milaré e Luzia Garcês Milaré

GRADUAÇÃO:

Curso de LICENCIATURA em Química no período de 1995 a 1999, no Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – IQ – UNESP – Campus de Araraquara

PÓS-GRADUAÇÃO:

MESTRADO em química com qualificação em 02/07/2001 e passagem direta para o DOUTORADO, no Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – IQ – UNESP – Campus de Araraquara.

TRABALHOS PUBLICADOS OU EM VIAS DE PUBLICAÇÃO

Revistas Internacionais

- CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SOLID STATE REACTION OF MERCURY WITH PURE RHODIUM. E. Milaré, F. L. Fertoni, M. Ionashiro, A. V. Benedetti, *J. Thermal Anal. Cal.*, 59 (2000) 617.
- CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SOLID-STATE REACTIONS OF MERCURY WITH PURE NOBLE METALS. PART 2: MERCURY-IRIDIUM SYSTEM. F. L. Fertoni, E. Milaré, A. V. Benedetti, M. Ionashiro, *J. Therm. Anal. Cal.*, 67 (2002) 403.

- INFLUENCE OF OXIDE DEPOSITION BY REPETITIVE CYCLIC VOLTAMMETRY AND CONTROLLED POTENTIAL IN REACTIVITY OF Ir WITH Hg. E. Milaré, E. Y. Ionashiro, Y. Maniette, A. V. Benedetti, F. L. Fertonani, *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 69.
- CONTRIBUTION TO THE STUDY OF Ir ELECTRODES IN AQUEOUS SOLUTION OF $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$ E $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3/\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. E. Milaré, E. Y. Ionashiro, A. V. Benedetti, F. L. Fertonani. *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 155.
- THERMAL ANALYSIS AND ELECTROCHEMICAL STUDY OF Hg REACTIONS ON Pt-Ir ALLOY ELECTRODE. PART II: Pt-(30%)Ir/Hg. E. Milaré, J. R. Turquetti, A. V. Benedetti, F. L. Fertonani. *A ser submetido*.
- COMPARATIVE STUDY BETWEEN Rh/Hg AND Ir/Hg SYSTEMS USING THERMAL ANALYSIS AND ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES. E. Milaré, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, A. V. Benedetti. *A ser submetido*.
- CONTRIBUTION TO THE ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE SOLID STATE REACTION OF MERCURY WITH PURE RHODIUM. E. Milaré, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, A. V. Benedetti. *A ser submetido*.

Revistas Nacionais

- ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE METÁLICA DA LIGA DE Pt-Rr_(30%) COM MERCÚRIO ELETRODEPOSITADO. E. Y. Ionashiro, E. Milaré, G. R. Souza, M. Ionashiro, F. L. Fertonani. *Revista de Iniciação Científica*, 2 (2001) 365.

TRABALHOS APRESENTADOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS:

Em âmbito internacional:

- E. Milaré, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, A. V. Benedetti "PREPARACION Y CARACTERIZACION DE MICROELECTRODOS DE MERCÚRIO DEPOSITADO SOBRE EL RÓDIO", *XIII Congresso SIBAE*, (1998) 140.
- E. Milaré, E. Y. Ionashiro, A. V. Benedetti, F. L. Fertonani. "INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA REPETITIVA OU POTENCIAL CONTROLADO NA REATIVIDADE DO Ir COM Hg", *XV Congresso SIBAE (2002)*, editoração eletrônica.
- E. Y. Ionashiro, E. Milaré, G. R. Souza, F. L. Fertonani "ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E TÉRMICO NA INTERFASE PtRh_(30%)/Hg", *XV Congresso SIBAE (2002)*, editoração eletrônica.
- F. L. Fertonani, E. Milaré, A. V. Benedetti, E. Y. Ionashiro. "CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DOS ELETRODOS DE Ir EM MEIO DE KNO₃/HNO₃ E KNO₃/HNO₃/Hg(I)", *XV Congresso SIBAE (2002)*, editoração eletrônica.
- E. Milaré; J. R. Turquetti, F. L. Fertonani. "CONTRIBUTION TO THE ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE BEHAVIOR OF Pt-Rh15% WITH ELECTRODEPOSITED Hg", *54° Congresso ISE (International Society of Electrochemistry) (2003)* editoração eletrônica.

Em âmbito nacional:

- E. Milaré, M. C. Romanato, "FOCALIZANDO CONCEPÇÕES QUE CONFORMAM PRÁTICAS NO ENSINO DE CIÊNCIAS", *IX Congresso de Iniciação Científica da UNESP (1997)*.
- E. Milaré, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, A. V. Benedetti, "ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Rh/Hg e Ir/Hg EMPREGANDO-SE A TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA" *X Congresso de Iniciação Científica da UNESP (1998)*.
- E. Milaré, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, A.V. Benedetti, "ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Rh/Hg E Ir/Hg EMPREGANDO-SE O MÉTODO DA DECONVOLUÇÃO AOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS" *XI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, (1999) 70*.

- E. Y. Ionashiro, E. Milaré, G. R. Souza, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, “ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE METÁLICA DA LIGA PtRh_(30%) COM Hg ELETRODEPOSITADO”, *XII Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, (2000) 98.
- G. R. Souza, E. Y. Ionashiro, E. Milaré, F. L. Fertonani, “ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO DO SISTEMA Ir/Hg: UMA ABORDAGEM TERMOANALÍTICA E ELETROQUÍMICA”, *XII Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, (2000) 101.
- Encontro de Educação – APEOESP 1996 (40 horas) FCL – UNESP – Campus de Araraquara.
- E. Milaré, L. S. Lourenço, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, A. V. Benedetti, “ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E TERMOANALÍTICO DO SISTEMA Rh/Hg” *XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, (1999) 419.
- E. Milaré, M. Ionashiro, A. V. Benedetti, F. L. Fertonani, “ESTUDO COMPARATIVO DOS SISTEMAS Rh/Hg E Ir/Hg EMPREGANDO-SE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E TERMOANALÍTICAS” *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, (2001) 250.
- E. Milaré, F. L. Fertonani, A. V. Benedetti, M. Ionashiro, “PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROELETRODOS DE MERCÚRIO ELETRODEPOSITADO SOBRE O RÓDIO” *I Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*, (1998) 75.
- F. L. Fertonani, E. Milaré, A. V. Benedetti, M. Ionashiro, “ESTUDO TERMOANALÍTICO E ELETROQUÍMICO DO SISTEMA Ir/Hg” *II Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*, (2000) 189.
- G. R. Souza, E. Milaré, I. A. Pastre, F. Gessner, A. P. P. Cione, F. L. Fertonani, “ESTUDO ELETROQUÍMICO DE SISTEMAS ESTRUTURADOS ARGILA CORANTE”, *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, (2001) 376.
- E. Y. Ionashiro, E. Milaré, G. R. Souza, F. L. Fertonani, M. Ionashiro, “ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE METÁLICA DA LIGA PtRh_(30%)/Hg”, *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, (2001) 289.
- E. Milaré, E. Y. Ionashiro, A. V. Benedetti, F. L. Fertonani ”ESTUDO TERMOANALÍTICO E ELETROQUÍMICO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE Ir NA REATIVIDADE DA Pt FRENTE AO Hg ELETRODEPOSITADO. PARTE I: PtIr_(30%)/Hg”. *III Congresso Brasileiro de Análise Térmica*, (2002), 14.
- E. Y. Ionashiro, G. R. de Souza, E. Milaré, F. L. Fertonani “ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE Rh NA REATIVIDADE DA

MATRIZ DE Pt FRENTE AO Hg ELETRODEPOSITADO.” *III Congresso Brasileiro de Análise Térmica*, (2002), 9.

- G. R. de Souza, E. Y. Ionashiro, E. Milaré, F. L. Fertonani “TERMOGRAVIMETRIA (TG) APLICADA AO ESTUDO DA REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DO Hg COM A Pt”. *III Congresso Brasileiro de Análise Térmica* (2002), 12.
- E. Milaré, E. Y. Ionashiro, A. V. Benedetti, F. L. Fertonani “ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS REAÇÕES DO MERCÚRIO COM O SUBSTRATO DE PtIr_(30%)”. XIII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - 2002), 195.
- J. R. Turquetti, E. Milaré, E. Y. Ionashiro e F. L. Fertonani “ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA Pt-Rh_(15%)/Hg” XIII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - 2002), 235.
- J. R. Turquetti, A. B. S. Moitinho, E. Milaré, E. Y. Ionashiro, F. L. Fertonani. “ESTUDO TÉRMICO E ELETROQUÍMICO DO SISTEMA Pt-Rh15% - Hg”. *43º Congresso Brasileiro de Química*

DEDICO ESTE TRABALHO AOS MEUS AMORES:

Minha amada imortal FERNANDA

O fruto do nosso amor VINÍCIUS

E aos meus amados pais JOÃO E LUZIA

“TUDO VALE A PENA SE A ALMA NÃO É PEQUENA” (Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui minha profunda gratidão a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste meu sonho:

- Primeiramente, a Deus por permitir que eu contasse com o apoio de pessoas tão importantes na minha caminhada.
- Prof. Assis Vicente Benedetti pela eficiente e mui valiosa orientação e paciência nas discussões. Contigo aprendi que a quantidade dos dados obtidos não é tão importante como sua qualidade e a interpretação que se pode ter deles.
- Prof. Fernando Luis Ferttonani pela valiosa co-orientação, por ter acreditado no meu potencial para desenvolver este trabalho e pela presteza e eficiência na hora de iluminar meus passos, certamente alguém a quem devo este título.
- Prof^a. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo por ter acreditado em mim em um momento que nem eu mesmo acreditava muito, me ajudar em meus primeiros passos no mundo científico e que muito me ajudou na escolha da minha profissão: Professor.
- Profs. Maria Helena Galvão Frem Dias da Silva e Mauro Carlos Romanatto por terem acreditado em mim sem me conhecer e concedido minha primeira bolsa de estudos.
- Aos amigos dos Departamentos de Química Analítica e Físico-Química a quem muito devo e não ousou aqui citar nomes por não correr o risco de esquecer de alguém especial.
- Aos meus pais, João e Luzia, muito mais que meu crescimento físico agradeço minha formação moral e espiritual. Se não fosse o incentivo de vocês e a crença que punham em mim acho que não teria chegado até aqui.
- À Fernanda, esposa e companheira, pelos momentos de convívio, por tanto apoio, paciência e auxílio no norte da minha vida. Meus pais me ensinaram a andar, mas com você eu descobri que a estrada é mais agradável e o fardo nem tão pesado assim.
- Ao Vinicius, perdoa-me, meu filho, pela falta de carinho nos primeiros dias de tua vida.
- Às demais pessoas que de longe ou perto estiveram presentes e contribuíram na minha caminhada.
- À FUNDUNESP, ao CNPq/PIBIC e à FAPESP pelo suporte financeiro indispensável.

RESUMO

Eletrodos laminares de Ir ou Pt-Ir_(30%) foram empregados como substratos para deposição eletroquímica de Hg, a partir de soluções contendo íons Hg(I), e remoção deste Hg por meio de voltametria cíclica (VC) ou térmica (termogravimetria / termogravimetria derivada - TG/DTG e calorimetria exploratória diferencial - DSC). A superfície dos eletrodos foi caracterizada empregando-se as técnicas complementares de análise: microscopia eletrônica de varredura (imagens SEM, microanálise por EDX e mapas de distribuição de elementos), microscopia eletrônica de transmissão (imagens TEM, microanálise por EDX e difração de elétrons), difratometria de raios X (XRD) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg mostram até 3 picos na região de varredura de potenciais decrescentes, que foram atribuídos a: deposição de Hg em regime de subpotencial (UPD); deposição de Hg volumétrico, e redução de óxidos. A curva de I-E para a varredura de potenciais crescentes mostra até 6 picos, dependendo do tratamento empregado, que foram atribuídos a: oxidação de Hg volumétrico a Hg(I); oxidação de Hg(I) a Hg(II); oxidação de Hg presente no filme sobre a superfície do substrato a Hg(II); oxidação de Hg presente na sub-superfície do eletrodo a Hg(II); formação de óxidos.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-Ir_(30%)/Hg mostram até 4 picos na varredura de potenciais decrescentes, que foram atribuídos a: deposição de Hg em regime de subpotencial (UPD) e redução de óxidos, concomitantemente; deposição eletroquímica de Hg volumétrico, e formação de produtos de interação Hg-substrato. Na varredura de potenciais crescentes a curva I-E mostra até 6 picos, dependendo do tratamento empregado, atribuídos a: oxidação de Hg volumétrico a Hg(I); oxidação de Hg presente no filme sobre a superfície do substrato a Hg(II); formação de óxidos e decomposição de compostos Hg-substrato, e decomposição de compostos intermetálicos.

A análise térmica apresentou resultado coerente com os obtidos nos estudos de voltametria cíclica, podendo-se correlacionar algumas etapas de remoção térmica do Hg a alguns picos dos voltamogramas cíclicos em ambos sistemas, tais como: remoção do Hg volumétrico; remoção de um filme de Hg adsorvido sobre o substrato (sistema Ir-Hg) ou decomposição de compostos intermetálicos (sistema Pt-Ir_(30%)/Hg); remoção de Hg presente nas subcamadas dos substratos.

Contrário ao observado para outros sistemas, as imagens SEM para o sistema Ir/Hg não revelaram contornos de grãos, mas sim um significativo aumento de rugosidade quando submetido à voltametria cíclica repetitiva em meio contendo Hg(I) ou à análise térmica. Os mapas mostram a distribuição homogênea do Hg sobre a superfície do substrato.

O sistema Pt-Ir_(30%)/Hg revela contornos de grãos apenas quando submetido à análise térmica, porém, a distribuição do Hg é homogênea por toda a superfície do substrato, contrário ao observado para a Pt pura ou liga Pt-Ir_(20%), estudados anteriormente. Foram identificados os compostos intermetálicos PtHg₄ e PtHg sobre a Pt-Ir_(30%).

A análise por XPS mostra a presença do Hg nas subcamadas do Ir, em maior ou menor quantidade e profundidade, permitindo que seja sugerida a formação de solução sólida IrHg.

A formação de óxidos foi sugerida para ambos substratos a partir da voltametria cíclica, e confirmada por meio da análise por XPS e XRD.

ABSTRACT

Laminar electrodes of Ir or Pt-(30%)Ir were used as substrates for electrodeposition of Hg from Hg(I)-containing solutions, and Hg removal, using cyclic voltammetry (CV) or thermal analysis (thermogravimetry / derivated thermogravimetry - TG/DTG and differential scanning calorimetry- DSC). The electrode surface was characterized using complementary techniques for surface analysis: scanning electron microscopy (SEM images, EDX microanalysis and mapping of elements), transmission electron microscopy (TEM images, EDX microanalysis and electron diffraction), X ray diffractometry (XRD) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The cyclic voltammograms of the Ir/Hg system shows at least 3 peaks in the cathodic potential scan, which were attributed to: underpotential deposition of Hg (UPD); bulk Hg deposition, and; reduction of oxides. In the anodic potential scan up to 6 peaks can be observed (depending on the treatment used), which were attributed to: bulk Hg oxidation to Hg(I); oxidation of Hg(I) to Hg(II); oxidation of Hg film formed on the substrate surface to Hg(II); oxidation of Hg from the sub-surface to Hg(II); the formation of oxides.

The cyclic voltammograms obtained for the Pt-(30%)Ir/Hg system show up to 4 peaks in the cathodic potential scan, which were attributed to: underpotential deposition of Hg (UPD) and the reduction of oxides, concomitantly; bulk Hg deposition, and; the formation of products of Hg-substrate interaction. In the anodic potential scan up to 6 peaks could be recorded (depending on the electrode treatment), which were attributed to: bulk Hg oxidation to Hg(I); oxidation of Hg film from the substrate surface to Hg(II); the formation of oxides and decomposition of intermetallic compounds formed by Hg-substrate interactions, and Hg removal from substrate and decomposition of Pt/Hg intermetallic compounds. The Hg was also deposited at an open-circuit potential on both substrates, therefore, it is very rare to have Hg-free substrates using Hg-containing solutions.

The thermal analysis corroborated the electrochemical results, and certain correlations between thermal mercury removal and current peaks of cyclic voltammograms for both systems could be observed, such as: removal of bulk Hg (first stage of TG curves); removal of the adsorbed Hg film from the substrate (Ir/Hg system) or decomposition of intermetallic compounds for the Pt-(30%)Ir/Hg system; removal of Hg from substrate sublayers (last stage of the TG curves).

Contrary to Pt and Pt-based alloys, the SEM images of the Ir/Hg surface did not reveal grain boundaries, however a significant increase of roughness was observed when the electrode was submitted to repetitive cyclic voltammetry tests in Hg(I)-containing solutions or to thermal analysis. The Hg mapping showed a homogeneous Hg distribution on the substrate

surface. The XPS analysis showed the presence of Hg in the sublayers of Ir, suggesting the formation of an Ir/Hg solid solution.

The Pt-(30%)Ir/Hg system revealed grain boundaries when submitted to thermal analysis, and a homogeneous Hg distribution on the electrode surface was observed, contrary to what was observed for pure Pt and Pt-(20%)Ir alloy. The following intermetallic compounds PtHg₄ and PtHg on Pt-(30%)Ir were identified.

The formation of iridium and mercury oxides on Ir, and iridium, platinum and mercury oxides on Pt-(30%)Ir alloy was suggested based on cyclic voltammetry and confirmed by XPS and XRD analysis.

ABREVIACOES EMPREGADAS

VC – voltametria cíclica

VCR – voltametria cíclica repetitiva

FOPC – formação de óxidos em potencial controlado

UPD – deposição em regime de subpotencial

OPD – deposição em regime de sobrepotencial

TG – Termogravimetria

DTG – termogravimetria derivada

DSC – calorimetria exploratória diferencial

SEM – microscopia eletrônica de varredura

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

EDX – espectroscopia por dispersão de energia de raios X

XPS – espectroscopia fotoeletrônica de raios X

XRD – difratometria de raios X

AFM – microscopia de força atômica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	2
1.2. Algumas considerações sobre os metais do grupo da Pt e suas ligas	2
1.2.1 O sistema Ir/Hg.....	3
1.2.2 O sistema Pt/Hg.....	5
1.2.3 O irídio e suas interações com o mercúrio	6
1.2.4 A condição de UPD e a deposição de Hg sobre Ir.....	7
1.2.5. A presença de espécies oxigenadas e a condição de UPD. A influência do tratamento prévio do eletrodo.....	11
2.1. Preparo das lâminas de Ir e Pt-30%Ir	13
2.2. Preparo dos eletrodos.....	13
2.3. Limpeza da célula eletroquímica e seus componentes	13
2.4. Células eletroquímicas	13
2.5. Material	15
2.5.1. Instrumentos	15
2.5.2. Soluções e reagentes.....	16
2.5.3. Outros materiais.....	16
3. OBTENÇÃO DOS DADOS	17
3.1. Medidas eletroquímicas	17
3.1.1 Permeação de hidrogênio em Ir e Pt-30%Ir.....	17
3.1.2 Voltametria cíclica repetitiva (VCR) dos eletrodos laminares de Ir e Pt-30%Ir..	19
3.1.3 Obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte.....	19
3.1.4 Estudo do processo de deposição e dessorção eletroquímica do Hg.....	19
3.1.5 Varredura cíclica dos eletrodos de Ir e Pt-30%Ir e deposição de Hg para a análise térmica.	20
3.2. Termogravimetria / termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).	20
3.2.1 Calibração dos equipamentos	20
3.2.2 Obtenção das curvas	21
3.3. Preparo das amostras para a microscopia eletrônica de varredura (SEM)	21
3.4. Preparo das amostras para a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).	22
3.5. Obtenção dos difratogramas de raios X.....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Sistema Ir/KNO ₃ 1 mol L ⁻¹ (pH 1).....	23

4.1.1	Voltametria Cíclica Repetitiva (VCR)	23
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	28
4.1.3	Difratometria de raios X.....	29
4.1.4	Análise por XPS	30
4.2.	Sistema Pt-30%Ir/KNO₃ 1 molL⁻¹ (pH 1)	31
4.2.1	Voltametria Cíclica Repetitiva (VCR)	31
4.2.2	Difratometria de raios X.....	35
4.3.	Estudo do sistema Ir/Hg.....	36
4.3.1	Voltametria Cíclica.....	36
4.3.2	Influência da VCR em solução aquosa de KNO ₃ 1 mol L ⁻¹ (pH 1) sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o Ir.....	51
4.3.3	Influência da VCR em solução aquosa de KNO ₃ 1 molL ⁻¹ (pH 1) e Hg ₂ (NO ₃) ₂ sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o Ir.	57
4.3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura	59
4.3.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	61
4.3.3.3	Influência do tempo de armazenamento de um eletrodo de Ir submetido à VCR sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos	63
4.3.3.4	Difratometria de raios X.....	65
4.3.3.5	Análise por XPS	66
4.3.4	Influência da formação de óxidos em potencial controlado (FOPC) em solução aquosa de KNO ₃ 1 molL ⁻¹ (pH 1) 1 e Hg ₂ (NO ₃) ₂ sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o Ir.	68
4.3.4.1	Voltametria Cíclica Repetitiva	68
4.3.4.2	Estudo do efeito causado pela presença de um filme de óxido sobre o processo de UPD	73
4.3.4.3	Estudo da influência da presença de um filme de óxido sobre o processo de OPD	77
4.3.4.4	Difratometria de raios X.....	85
4.3.4.5	Análise por XPS	85
4.3.5	Comparação entre os resultados obtidos por voltametria cíclica repetitiva (VCR) e formação de óxidos em potencial controlado (FOPC) sobre o eletrodo.....	89
4.3.6	Análise Térmica.....	92
4.3.6.1	Microscopia eletrônica de varredura	94
4.3.6.2	Difratometria de raios X.....	96
4.3.7	Análise final acerca do sistema Ir/Hg.....	97
4.3.8	Conclusões sobre os estudos com Ir	101
4.4.	Estudo do sistema Pt-30%Ir/Hg.....	102
4.4.1.	Voltametria Cíclica.....	102
4.4.1.1	Influência da VCR em meio de KNO ₃ , pH 1 e Hg ₂ (NO ₃) ₂ sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o substrato de Pt-30%Ir.....	109
4.4.1.1.1	Estudo comparativo dos sistemas Pt-30%Ir/Hg e Ir/Hg empregando o tratamento de voltametria cíclica repetitiva (VCR).....	118
4.4.1.1.2	Difratometria de raios X.....	119
4.4.1.2	Estudo do sistema Pt-30%Ir/Hg empregando o tratamento de formação de óxidos em potencial controlado (FOPC).....	120
4.4.1.2.1.	Difratometria de raios X.....	124
4.4.1.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura da Pt-30%Ir submetida aos tratamentos de VCR e FOPC.....	124
4.4.2.	Análise Térmica.....	128

4.4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura para as amostras preparadas por análise térmica	130
4.4.2.2	Difratometria de raios X.....	135
4.4.3.	Análise final acerca do sistema Pt-30%Ir/Hg.....	136
4.4.4.	Conclusões sobre os estudos com Pt-30%Ir	137
5.	CONCLUSÕES FINAIS	138
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ir/Hg [1].	4
Figura 2. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Pt/Hg [42].	6
Figura 3. Modelo de empacotamento fechado para Hg sobre Au [53].	10
Figura 4. Célula eletroquímica: a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo de referência (Ag/AgCl/KNO _{3(sat.)}); c) eletrodo auxiliar; d) entrada de N ₂ na solução; e) entrada de N ₂ acima da solução; f) saída de solução.	14
Figura 5. Célula eletroquímica empregada nos estudos de permeação de H ₂ nos substratos de Ir e Pt-30%Ir.	15
Figura 6. Curvas de permeação de hidrogênio obtidas em KNO ₃ /HNO ₃ para Ir e Pt-30%Ir durante a geração de H ₂ em KNO ₃ /HNO ₃ . $i = -1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $E_{\text{aplic}} = + 0,1 \text{ V}$ (Ag / AgCl, KCl _(sat.)).	18
Figura 7. Voltamogramas cíclicos obtidos para os substratos de Ir e Pt-30%Ir em meio contendo eletrólito de suporte: KNO ₃ , pH 1 (HNO ₃), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.	18
Figura 8. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro antes e após a VCR do eletrodo em solução de KNO ₃ , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO ₃), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. No detalhe, milésimo ciclo obtido a $1,00 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.	25
Figura 9. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro para diferentes valores de v : $0,00125 \leq v \leq 0,30 \text{ V s}^{-1}$; a) baixos valores de v ; b) altos valores de v ; solução de KNO ₃ , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.	25
Figura 10. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; solução de KNO ₃ , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, $E_i = 0,6 \text{ V}$. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.	27
Figura 11. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ir puro, para diferentes valores de potencial de inversão durante a varredura anódica (a) e catódica (b); $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; solução de KNO ₃ , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO ₃). $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.	27
Figura 12. Imagens SEM obtidas para: a) amostra lavada com HNO ₃ sem contato com a solução de eletrólito de suporte, ampliação = 350X; b) amostra posterior à realização dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte, ampliação = 500X. Energia do feixe: 20 kV Solução de KNO ₃ , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO ₃).	28
Figura 13. Mapas dos elementos Ir e K após obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte: a) Ir, ampliação = 200 X; b) K, ampliação de 500 X. Energia do feixe = 20 kV. Solução de KNO ₃ , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO ₃).	29
Figura 14. Espectro de EDX obtido para a amostra utilizada na obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte; energia do feixe 20 kV; $v_{\text{fs}} = 8192$; tempo de amostragem = 300 s.	29
Figura 15. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre os eletrodos de Pt-30%Ir antes e após a VCR em solução de KNO ₃ $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO ₃), $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. No detalhe: milésimo ciclo obtido a $1,00 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.	32
Figura 16. Voltamogramas cíclicos com inversões no sentido da varredura nas regiões de potenciais decrescentes (a) e crescentes (b) obtidos para o sistema Pt-30%Ir/KNO ₃ , pH 1 (HNO ₃), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.	34
Figura 17. Voltamogramas cíclicos com interrupção da varredura de potenciais até a condição $I = 0 \text{ A}$, seqüência da varredura no sentido inverso nas regiões de varredura de potenciais decrescentes e crescentes obtidos para o sistema Pt-30%Ir/KNO ₃ , pH 1 (HNO ₃), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.	35
Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução / oxidação de Hg sobre o eletrodo de Ir a partir de diferentes concentrações de Hg(I). Programa de potenciais: $E_{\text{inicial}} = E_{\text{final}} = 0,3 \text{ V}$; $E_{\lambda 1} = -0,5$; $E_{\lambda 2} = 0,9 \text{ V}$; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.	37

- Figura 19. a) inversões no sentido da varredura na região de potenciais decrescentes; b) pausa na varredura de potencial na região de potenciais crescentes deixando a corrente diminuir a $I = 0$ A. $C = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 39
- Figura 20. Desconvolução da região anódica dos voltamogramas da Figura 19a obtidos para $C = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$: a) $E_\lambda = -0,049 \text{ V}$; b) $E_\lambda = -0,16 \text{ V}$; c) $E_\lambda = -0,20 \text{ V}$:
(—) picos resultantes da desconvolução, (—) soma dos picos resultantes. 41
- Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos para a deposição e oxidação do Hg a subpotencial em diferentes velocidades de varredura. $C = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $0,0025 \leq v \leq 0,300 \text{ V s}^{-1}$ 42
- Figura 22. Correlações da corrente de pico e da função corrente para os processos de redução e oxidação do Hg(I) depositado a subpotencial (par A e E); a) I_p em função de v , b) $I_p/v^{1/2}$ em função de v 42
- Figura 23. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre eletrodo de Ir puro para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, eletrólito suporte KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 44
- Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre eletrodo de Ir puro para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, eletrólito suporte KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 45
- Figura 25. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre eletrodo de Ir puro para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, eletrólito suporte KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 45
- Figura 26. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ir puro com inversão no sentido da varredura catódica: $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$; pH 1; $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 46
- Figura 27. Imagens SEM obtidas para substrato de Ir posterior à remoção do Hg: $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO_3)), energia do feixe: 20 kV: a) ampliação: 150X; b) ampliação: 500X. 47
- Figura 28. a) mapa de Hg obtido sobre a superfície do substrato de Ir: Energia do feixe: 20 kV, ampliação: 150X $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO_3)); b) mapa do ruído: energia do feixe 20 kV, ampliação: 150X. 47
- Figura 29. Espectros de EDX obtidos para substrato de Ir posterior à remoção do Hg: $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO_3)); energia do feixe 20 kV; vfs= 4096 tempo de amostragem: 300 s. a) região de contato com a solução; b) região de controle. 48
- Figura 30. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro antes e após troca de solução-matriz: a) após 20 min para desaeração na condição de circuito aberto, sob agitação, $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; b) oxidação do Hg posterior a troca de matriz, KNO_3 $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 49
- Figura 31. Imagens SEM obtidas para o Ir com Hg depositado na condição de UPD anterior à oxidação no eletrólito suporte: KNO_3 , $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; energia do feixe 20 kV: a) região de contato com Hg(I): ampliação: 2000X; b) região de controle: ampliação: 200X. 50
- Figura 32. Espectros de EDX obtidos para o Ir posterior à remoção do Hg: eletrólito de suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; energia do feixe: 20 kV; vfs= 4096; tempo de amostragem: 300 s. 50
- Figura 33. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ir puro, para o processo de deposição e oxidação do Hg após a VCR em solução de eletrólito de suporte: $C_{\text{Hg(I)}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Detalhe: desconvolução do 1º ciclo (curva preta) 51
- Figura 34. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro para o processo de deposição e oxidação do Hg após VCR, apresentando os voltamogramas obtidos para diferentes ciclos, conforme indicado na figura. $C_{\text{Hg(I)}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 53

- Figura 35. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre Ir puro com e sem VCR; $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 54
- Figura 36. Pausa da varredura (30 s) com inversão de potencial na região de potenciais decrescentes dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg após VCR em solução de eletrólito de suporte: $C_{\text{Hg(I)}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ 56
- Figura 37. Inversão de potencial com pausa da varredura (30 s) na região de potenciais crescentes dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg após VCR em solução de eletrólito de suporte: $C_{\text{Hg(I)}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ 56
- Figura 38: 1000º voltamograma cíclico obtido após adição de Hg(I) na solução: ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. Curvas verdes: picos resultantes da desconvolução; Curva vermelha: resultado da convolução das curvas verdes 57
- Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg ($v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$): 1) anterior à VCR em solução de eletrólito de suporte; 2) após a VCR em solução de eletrólito de suporte; 3) anterior à VCR em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 2,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); 4) anterior à VCR em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); 5) após a VCR em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) 59
- Figura 40. Imagens SEM obtidas para o sistema Ir/Hg para a amostra submetida à VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. a), b) e d) região submetida ao ataque pelo Hg; c) região de controle; energia do feixe: 20 kV, ampliação: 5000X (a, b e c) e 2000X (d). 60
- Figura 41. Imagem SEM e mapas de VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. b) mapa de Ir; c) mapa de Hg; energia do feixe: 20 kV, ampliação: 2000X 61
- Figura 42. Espectros de EDX obtidos por MET para o substrato de Ir submetido à VCR em eletrólito de suporte e em meio contendo Hg(I); $C_{\text{Hg(I)}} = 6,02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 62
- Figura 43. a) difração de elétrons e; b) imagens de campo escuro obtidos por MET para o substrato de Ir submetido à VCR em eletrólito de suporte e em meio contendo Hg(I); $C_{\text{Hg(I)}} = 6,02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 62
- Figura 44. Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de Ir em KNO_3 , pH 1, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$: 1) posterior à VCR; 2) posterior à VCR após 70 dias; 3) anterior à VCR; 4) anterior à VCR após 70 dias. 64
- Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg após VCR em solução de eletrólito de suporte: (1) $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (após 70 dias); 2) $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; 3) $C_{\text{Hg(I)}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ 64
- Figura 46. Imagens SEM obtidas para o sistema Ir/Hg para a amostra submetida à VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. energia do feixe: 30 kV, ampliação: a) 7500X; b) 1000X; 65
- Figura 47. Mapa de Hg obtido para o sistema Ir/Hg para a amostra submetida à VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. energia do feixe 30 kV, ampliação: 1000X 65
- Figura 48. Voltamogramas cíclicos obtidos para as lâminas A, B e C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1): $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, anterior à VCR 68
- Figura 49. 1º e 1000º voltamogramas cíclicos obtidos para as lâminas A, B e C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1); $v = 1,0 \text{ V s}^{-1}$ 69
- Figura 50. Voltamogramas cíclicos obtidos para as lâminas A, B e C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1), $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$, posterior à VCR 70
- Figura 51. Teste de limites de intervalo de potenciais entre as regiões de desprendimento de H_2 e O_2 obtido para a lâmina C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1); $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$. a) testes do limite anódico; b) teste do limite catódico 71
- Figura 52. Voltamogramas cíclicos obtidos para a formação de óxido sobre o substrato de Ir em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1) empregando-se a lâmina C, $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 72

- Figura 53. Voltamogramas cíclicos obtidos para a deposição de uma camada de óxido sobre o substrato de Ir em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1) e adição de Hg(I) durante a formação do óxido mantendo-se o potencial aplicado em $E = 0,9 \text{ V}$; lâmina C, $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 73
- Figura 54. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 75 minutos de repouso na condição de circuito aberto. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 74
- Figura 55. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 75 min de repouso na condição de circuito aberto em diferentes velocidades de varredura. Eletrólito de suporte: KNO_3 1 mol L^{-1} , pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $0,01 \leq v \leq 0,10 \text{ V s}^{-1}$ 75
- Figura 56. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 20 min de repouso na condição de circuito aberto. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$ 76
- Figura 57. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 20 min de repouso na condição de circuito aberto. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01$ ou $0,005 \text{ V s}^{-1}$ 76
- Figura 58. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg com diferentes potenciais de inversão na região catódica. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 77
- Figura 59. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg empregando-se o intervalo de potenciais de $-0,5$ a $0,8 \text{ V}$. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 79
- Figura 60. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg empregando-se o intervalo de potenciais de $-0,6$ a $0,8 \text{ V}$. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 79
- Figura 61. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD, após avanços na região de desprendimento de hidrogênio. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 80
- Figura 62. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg para a região de deposição de Hg volumétrico, após avanços na região de desprendimento de hidrogênio. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 82
- Figura 63. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg para as regiões de deposição de Hg volumétrico em OPD e desprendimento de hidrogênio após avanços na região de hidrogênio. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 82
- Figura 64. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg antes e após pausa de 15 minutos para as regiões de desprendimento de hidrogênio (a: $E = -0,6 \text{ V}$) e formação de óxidos (b: $E = 0,8 \text{ V}$). Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ 84
- Figura 65. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg, empregando-se os tratamentos de VCR e FOPC. Eletrólito de suporte: KNO_3 1 mol L^{-1} , pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 89
- Figura 66. Evolução da diferença de potencial em função da diferença de função-trabalho para os substratos de Ir preparados por: a) VCR em KNO_3 seguida da aplicação de -2 V ; b) VCR em KNO_3 sem aplicar -2 V ; c) VCR em meio contendo Hg(I) e (d) FOPC a $E = +0,9 \text{ V}$ em meio contendo Hg(I). Dados constantes na literatura para: Au [52], Pt [3, 9,10], Rh [4,8] e Ir [5-7]. 91
- Figura 67. a) curvas TG/DTG obtidas para o sistema Ir/Hg de 30 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$; razão de aquecimento: $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; vazão de $\text{N}_2 = 150 \text{ mL min}^{-1}$. b) ampliação de (a) de 200 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 93

Figura 68. a) imagem SEM obtida para a amostra aquecida até 165 °C (final da primeira etapa de perda de massa), ampliação: 500X; Energia do feixe: 30 kV; b) mapa de mercúrio da região da figura (a).	95
Figura 69. a) imagem SEM obtida para a amostra aquecida até 300 °C (região intermediária da terceira etapa de perda de massa), ampliação: 500X; Energia do feixe: 30 kV; b) mapa de mercúrio da figura (a).....	95
Figura 70. a) imagem SEM obtida para a amostra aquecida até 800 °C; ampliação: 500X; Energia do feixe: 30 kV; b) ruído observado na ausência de excitação da amostra.....	95
Figura 71. Imagens SEM da amostra aquecida até 200 °C, Energia do feixe: 20 kV, ampliação de 10.000 x: a) região de contato com o mercúrio; b) região de controle.	96
Figura 72. Voltamogramas cíclicos do sistema Pt-30%Ir/Hg obtidos seqüencialmente em solução contendo Hg(I) (KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, HNO_3 , $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$: a) sem fluxo de N_2 na solução; b) com fluxo de N_2 na solução; c) sem fluxo de N_2 na solução.....	104
Figura 73. Voltamogramas cíclicos com interrupção da varredura de potencial até a condição de $I = 0 \text{ A}$. $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. 1) $E = 0,53 \text{ V}$; 2) $E = 0,67 \text{ V}$; 3) $E = 0,85 \text{ V}$	105
Figura 74. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg a diferentes velocidades de varredura: $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $0,00125 \leq v \leq 0,3 \text{ V s}^{-1}$	106
Figura 75. Correlação $I_p \times v$ para o sistema Pt-30%Ir/Hg; $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $0,00125 \leq v \leq 0,3 \text{ V s}^{-1}$	107
Figura 76. Imagens SEM obtidas para a amostra de Pt-30%Ir/Hg após experimentos de voltametria cíclica. $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; ampliação: 1000X; energia do feixe: 30 kV. a) região de controle; b) região tratada por VC e deixada em repouso em E_{ca} em solução contendo Hg; c) região tratada por VC e deixada em repouso fora da solução. d) imagem obtida para o Ir por microscopia ótica após deixar em repouso em potencial de circuito aberto; ampliação: 100X.....	108
Figura 77. Mapas de Hg obtidos para a amostra de Pt-30%Ir/Hg submetida à análise por voltametria cíclica. $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; ampliação: 1000X; energia do feixe: 30 kV. a) região tratada por VC e deixada em repouso fora da solução; b) região tratada por VC e deixada em repouso em E_{ca} em solução contendo Hg.....	109
Figura 78. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) anterior à VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3); $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	110
Figura 79. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) a) anterior à VCR em meio contendo Hg(I); b) em eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3); $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	111
Figura 80. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) durante a VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 1 \text{ V s}^{-1}$	112
Figura 81. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) antes (.....) e após (___) a VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	113
Figura 82. Voltamogramas cíclicos com inversões no sentido da varredura de potenciais decrescentes para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) após a VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	114
Figura 83: voltamogramas cíclicos com interrupções na varredura de potenciais decrescentes (10 minutos, $I = 0 \text{ A}$) e inversões no sentido da varredura para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) após a VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	115

1. INTRODUÇÃO

Dentre os metais do grupo da Pt (Pt, Rh e Ir), o Ir é o metal que apresenta menor reatividade com o Hg, sendo o único cujos estudos não indicam a formação de compostos intermetálicos. Tal característica do Ir é devida principalmente à sua baixa solubilidade no Hg (cerca de 10^{-5} at.% [1]) e, portanto, à pequena capacidade de formar amálgama. Porém, o maior problema do Ir é a sua elevada tensão de estiramento (400 MPa) [2], o que dificulta a confecção de microeletrodos. Assim, o substrato metálico ideal deveria aliar a baixa reatividade do Ir à maleabilidade de outros metais.

Um outro problema importante a ser considerado para o Ir é a formação de óxidos no intervalo de resposta eletroquímica entre o desprendimento de H_2 e O_2 nos voltamogramas cíclicos que podem causar distorções na resposta eletroquímica e falsear os dados obtidos de maneira similar à formação e redissolução de compostos intermetálicos. O envelhecimento da superfície do substrato por diferentes tratamentos pode, também, propiciar a proteção deste substrato com relação à reatividade com o Hg por ocupar os sítios superficiais ativos com óxidos e, assim, dificultar a deposição do Hg ou, então, devido à remoção de átomos da rede cristalina para formação dos óxidos, facilitar a permeação do Hg pela rede cristalina do substrato e propiciar a formação de solução sólida.

Estudos realizados em nossos laboratórios com estes metais puros [3-12] e ligas de Pt-Rh [3,9-14] e Pt-Ir [3,10] mostraram a diminuição da reatividade da Pt quando se aumenta o teor dos outros dois metais na liga.

A liga Pt-20%Ir é apresentada como o substrato ideal para a confecção de microeletrodos [15], porém outros estudos sugerem a formação de intermetálicos que poderiam modificar a resposta eletroquímica, apesar da diminuição significativa da reatividade desta liga com relação à Pt pura [3,10].

Dentre os metais e ligas metálicas do grupo da Pt, pode se dizer que há poucos estudos para o sistema Pt-Ir/Hg, especialmente para ligas contendo mais de 20% (m/m) de Ir, e ainda menos com o sistema Ir/Hg.

Na tentativa de obter um melhor substrato para preparar microeletrodos (baixa reatividade e boa maleabilidade), inclusive de Hg, foi contatada uma empresa fabricante de ligas (Heraeus Vectra) para aumentar o teor de Ir na Pt, tendo-se chegado ao máximo de 30%(m/m) de Ir sem que houvesse a formação de novas fases.

Assim, buscou-se, neste trabalho, estudar o comportamento eletroquímico e a reatividade do Ir puro com Hg, empregando técnicas eletroquímicas, térmicas e de análise de superfície e compostos e verificar a influência da formação de óxidos por diferentes tratamentos na reatividade do substrato com o Hg. Iniciou-se, também, um estudo para

verificar a possibilidade de propor a liga Pt-30%Ir como um substrato que, se não ideal, espera-se ser menos reativo que os demais substratos metálicos já utilizados.

1.1. Objetivo

Considerando-se os poucos estudos dos sistemas Ir/Hg e Pt-Ir/Hg, bem como o pouco conhecimento sobre a eletroquímica dos mesmos, esse trabalho foi desenvolvido com os seguintes objetivos:

- estudar a influência do Hg eletrodepositado na eletroquímica do Ir e da Pt-30%Ir em solução aquosa ácida, quanto à formação de hidrogênio e oxigênio e interação mercúrio substrato;
- verificar a influência da concentração de íons mercúrio (I) sobre a natureza dos processos eletroquímicos;
- estudar a influência de espécies oxigenadas de irídio e platina na eletrodeposição e remoção de Hg;
- comparar a liga Pt-30%Ir com o Ir puro quanto aos processos eletroquímicos de deposição/remoção de Hg e remoção de Hg via térmica;
- verificar a possibilidade da Pt-30%Ir ser sugerida para substituir o Ir puro quando se deseja preparar micro e ultramicroeletrodos de mercúrio.

1.2. Algumas considerações sobre os metais do grupo da Pt e suas ligas

Os metais do grupo da Pt (Pt, Ir e Rh) e suas ligas (Pt-Rh, Pt-Ir, Rh-Ir) têm há muito despertado o interesse científico-tecnológico devido sua grande aplicabilidade na confecção de catalisadores e eletrodos. Dentre estas podemos destacar:

- Confecção de catalisadores bimetálicos [16-19];
- Catalisadores suportados em lâminas metálicas, para eliminação de gases tóxicos em escapamentos de automóveis [19];
- Desenvolvimento de eletrodos de ligas de Pt ligada a polímeros sólidos, para oxidação eletroquímica de metanol [20];
- Catalisadores de ligas de Pt-Ir suportada em alumina, empregados na retificação da gasolina [21];
- Catalisadores de Pt suportada sobre SiO₂, empregados na conversão de NO e SO₂ a NO₂ e SO₃ [22];
- Catalisadores de Pt-Rh, empregados nos processos de oxidação de amônia em plantas industriais em média e baixa pressão [23];

- Sensores eletroquímicos de pH empregando filmes de óxidos metálicos [24];
- Sensores eletroquímicos empregando filmes finos depositados sobre diamante [25];
- Sensores contendo Rh-Ir suportado em SiC:H para análise de traços de metais pesados [26].

O envenenamento e a ação corrosiva do mercúrio sobre estes metais ou ligas são problemas comuns a todos os exemplos citados anteriormente.

Estudos recentes relativos à ação do Hg sobre o protótipo de massa padrão (Pt-10%Ir) 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, também, que a quantidade de Hg adsorvida não tende a um limite imediato, porém, continua difundido para o interior do substrato, podendo esta difusão perdurar por um período de 10 a 600 anos [27]. Esse estudo tem grande importância devido à contaminação da atmosfera por Hg.

Verifica-se, portanto, que o conhecimento do comportamento dos sistemas Pt/Hg, Rh/Hg, Ir/Hg e suas ligas é importante não só do ponto de vista da ciência dos materiais, da catálise química, da proteção de sistemas e componentes eletrônicos, como também da eletroquímica desses materiais.

1.2.1 O sistema Ir/Hg

O diagrama de fase do sistema binário envolvendo os elementos Ir e Hg está representado na Figura 1. Nota-se que tal sistema não apresenta a formação de compostos intermetálicos. A solubilidade do Ir no Hg para a fase líquida é muito baixa e à temperatura de 500 °C é da ordem de 10^{-5} at % [1].

Esta característica por si só já é bastante favorável para a confecção de eletrodos de Hg suportados sobre Ir, pois, devido à baixa solubilidade, a amalgamação do substrato pelo Hg também é muito pequena, dificultando em muito a formação de compostos intermetálicos.

Se por um lado, eletroquimicamente, o Ir apresenta-se como o substrato mais adequado para a confecção de micro e ultramicroeletrodos, por outro lado, a alta dureza do Ir puro dificulta em muito a trabalhabilidade deste metal para a obtenção destes eletrodos. Assim, foram sugeridos substratos que aliassem a baixa reatividade do Ir e a maleabilidade de outros metais como a Pt e o Rh [3,9-10], sendo a liga Pt-20%Ir sugerida como um substrato apropriado para a confecção de microeletrodos [15]. O maior problema encontrado para esta liga, no entanto, é a formação de compostos intermetálicos com a Pt e, principalmente, o

número de picos dos voltamogramas cíclicos, observados por Fertoni e col. [10], demonstrando claramente a ação do Hg sobre o substrato. Dentre as espécies encontradas pode-se citar os compostos intermetálicos PtHg₄, PtHg₂ e PtHg também encontrados por diversos autores [28-36].

Outro fator importante refere-se à permeação do Hg e do H₂ no substrato de Ir. Este último tem sido empregado em alguns trabalhos para a redução de impurezas sobre a superfície do substrato [37]. Estudos recentes mostram que aparentemente o deslocamento do H₂, D₂ e HD na superfície de substratos monocristalinos de Ir não causam qualquer alteração estrutural nos sítios superficiais [38,39]. Moléculas de H₂ adsorvidas sobre o substrato de Ir e Rh suportados em alumina dissociam na forma atômica e, então, os átomos difundem-se através das camadas do metal [40]. Estudos empregando o Ir suportado em sílica apontam para a formação de complexos Ir-H contendo um ou dois átomos de hidrogênio [41].

Dados desta natureza, associados às semelhanças observadas entre os sistemas de Pt/Hg e Rh/Hg, auxiliam na interpretação e na sugestão de possíveis fases Ir/Hg formadas sobre Ir.

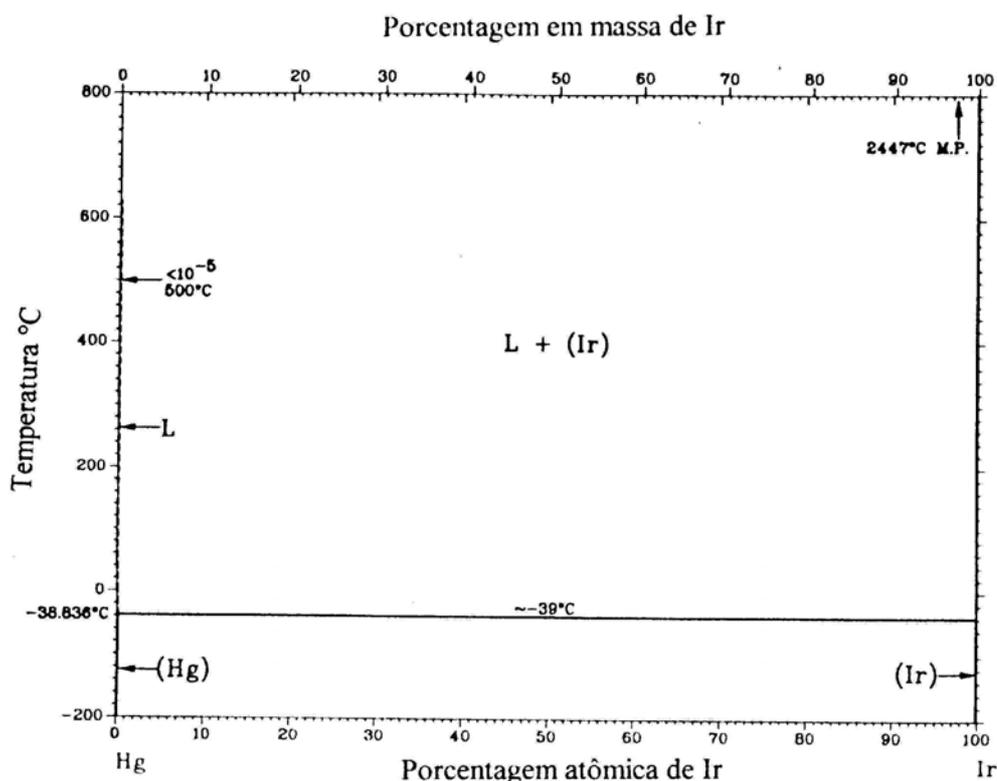


Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ir/Hg [1].

1.2.2 O sistema Pt/Hg

O diagrama de fases do sistema Pt/Hg encontra-se representado na Figura 2. Este diagrama foi obtido para temperaturas moderadamente elevadas e para a pressão atmosférica de $1,01 \times 10^5$ Pa [42,43]. Este diagrama apresenta várias fases para o sistema: 1) líquida, L, uma solução de Pt em Hg; 2) solução sólida de mercúrio em platina, Hg(Pt); 3) compostos intermetálicos PtHg₄ e PtHg₂ estáveis termicamente até a temperatura de aproximadamente 500 °C, e PtHg estável até a temperatura de 250 °C; 4) e uma fase sólida de Hg apresentando uma baixa solubilidade da Pt.

De modo geral, para o sistema Pt/Hg há concordância no que se refere à formação dos compostos intermetálicos PtHg₄, PtHg₂ e PtHg, tendo sido estes compostos caracterizados empregando diferentes técnicas: difratometria de raios X [28-33,43], termogravimetria [34,44,45], processos térmicos de análise [32], eletroquímica [30-36].

Entretanto, os intervalos de temperatura observados para a estabilidade dos compostos não são concordantes. Para o intermetálico PtHg são citadas pelo menos duas temperaturas de decomposição: 1) 160 °C para o composto formado sobre lâminas de Pt [45]; 2) 250°C, determinado por medidas de pressão parcial, para a decomposição eutetóide do PtHg₄ em PtHg₂ e solução sólida de Hg em Pt [32].

Para os sistemas Pt/Hg e Pt-20%Ir/Hg [10,28,29] foi encontrado Hg após aquecimento à temperatura de 800 °C, demonstrando uma forte interação mercúrio-substrato. Os valores de solubilidade do Hg na Pt encontram-se entre 18,5 e 22,6 at % de Hg, no intervalo de temperaturas de 393 a 600 °C [3,10]. Apesar de terem sido encontrados compostos intermetálicos para a liga Pt-20%Ir, os estudos realizados por Fertoni e col. mostram claramente que há uma diminuição significativa da reatividade deste substrato em comparação com a Pt pura [3,10].

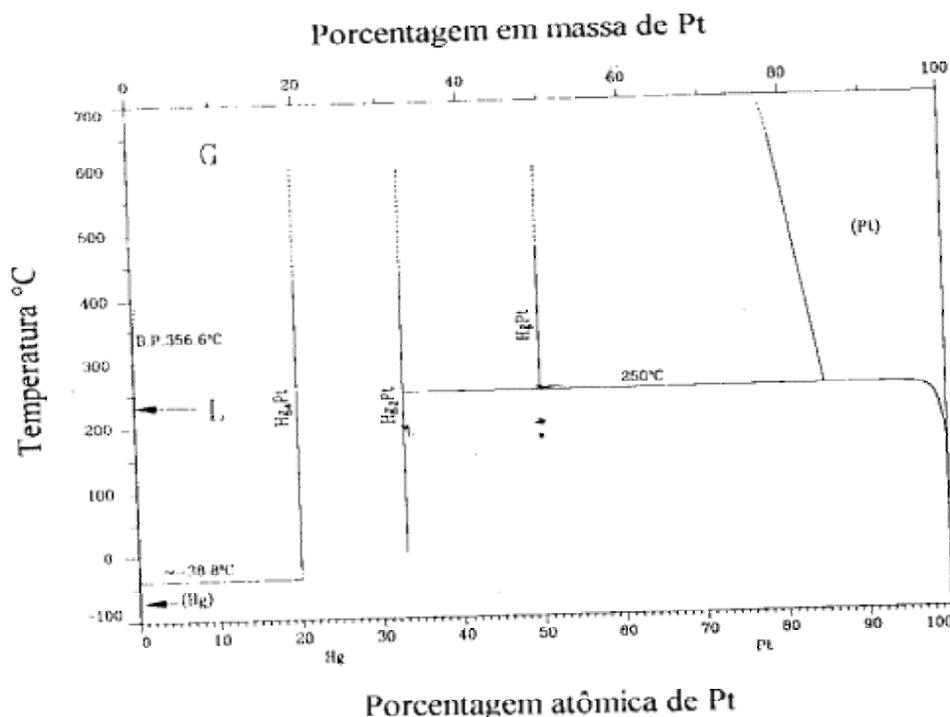


Figura 2. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Pt/Hg [42].

1.2.3 O irídio e suas interações com o mercúrio

O irídio é um dos mais resistentes metais do grupo da platina à reação química com mercúrio e de baixa reatividade eletroquímica. Sua dissolução anódica em meio ácido foi estudada em condições de altas temperaturas e concentrações de ácidos, sendo que a velocidade de corrosão aumenta sempre com o aumento do potencial para regiões mais positivas, porém, ainda assim, sempre permanece muito baixa. Em soluções contendo cloreto o produto desta corrosão foi Ir(III) e Ir(IV) na forma de cloro-complexos [46].

Trabalhos recentes, desenvolvidos por Bolzán e col. [47], mostram que a formação e redução de filmes de óxidos na superfície do Ir ocorre de maneira distinta dos outros metais do grupo da Pt. Estes filmes no Ir mostram que a transição da monocamada ou submonocamada do óxido para a camada de óxido hidratado é seguida por um aumento progressivo na sua espessura com o aumento do potencial e depende muito do potencial de inversão do sentido de varredura.

Kounaves e Buffle [37,48] procuraram identificar os substratos menos reativos frente ao mercúrio, objetivando preparar filmes finos e estáveis de Hg, considerando a baixa solubilidade do substrato no Hg e a máxima força de atração para a interação Hg-substrato. Para tal empregaram uma série de correlações entre o logaritmo da solubilidade do metal no Hg em função (1) do grupo (posição no grupo da tabela periódica), (2) da diferença de energia livre de Gibbs entre o metal e o Hg ($\gamma_{\text{metal}} - \gamma_{\text{Hg}}$) e (3) da diferença da função trabalho metal/Hg ($\phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{Hg}}$). Seus resultados sugerem que os metais Ni, Co, Fe, Re e Ir são os substratos mais

estáveis frente ao Hg. Entretanto, quase todos os substratos, exceção feita ao Ir, foram descartados, pois, a partir de seus diagramas de equilíbrio, apresentam certa solubilidade em Hg ou formam compostos intermetálicos em pH e potenciais onde ocorre a deposição do Hg. Por isso, os autores apontaram o Ir como o substrato adequado para o preparo de filmes finos de mercúrio, dada sua baixa solubilidade no Hg e a ausência de interações do tipo Hg-substrato, além de outras, tais como a dureza elevada, o que permite o polimento e a obtenção de uma superfície plana e espelhada [37]. Os estudos eletroquímicos do sistema Ir/Hg mostram a presença de dois picos na região catódica e dois outros picos na região anódica dos voltamogramas. Os autores atribuíram estes picos à redução e oxidação do mercúrio eletrodepositado, respectivamente, na condição de UPD (deposição em regime de subpotencial) e da fase volumétrica. Os autores demonstraram, também, que o mercúrio depositado na condição de UPD interage fracamente com o substrato, não chegando a formar compostos intermetálicos [37].

Posteriormente, Nolan e Kounaves [49], estudando a oxidação anódica de Hg depositado sobre Ir, observaram um aumento da rugosidade do substrato após a remoção do mercúrio, sugerindo que a interação Ir/Hg altera a microestrutura superficial do irídio. Tais estudos evidenciaram a presença de Hg metálico na forma de pequenas esferas de 1 - 5 μm sobre a superfície do eletrodo, que após o processo de dissolução anódica mostra um aumento na rugosidade do substrato. Foram também detectadas, por AFM (microscopia de força atômica), estruturas piramidais analisadas como sendo Hg com uma pequena quantidade de cloreto. Os autores concluíram que as estruturas encontradas eram HgCl_2 ou Hg_2Cl_2 .

O aumento de rugosidade do substrato também pôde ser detectado por Fertoni e col. [5] quando estudaram comparativamente os processos de remoção térmica e eletroquímica do Hg, sugerindo a presença deste metal nas subcamadas do substrato de Ir. Neste trabalho, o mercúrio estaria associado à presença de um terceiro pico na região anódica, até então não reportado na literatura, correspondente ao mercúrio que difundiu para as subcamadas do substrato. Os resultados da remoção térmica do Hg apresentaram igualmente uma perda de massa de cinética lenta, na região de temperatura entre 180 e 450 $^{\circ}\text{C}$, correspondente à remoção do Hg presente nas subcamadas do substrato de Ir.

1.2.4 A condição de UPD e a deposição de Hg sobre Ir.

O processo de UPD consiste em depositar um dado metal sobre um substrato de composição diferente deste metal, e que ocorre em um potencial inferior ao de deposição massiva do metal. Esta deposição em um potencial inferior só é possível porque há uma

estabilização dos átomos que estão sendo depositados por interações específicas com o substrato, como acontece com Hg sobre Ir, Pt, Au, etc. [34,50-57]. Tal fenômeno é observado apenas para as primeiras camadas do depósito, sendo que a interação entre o Hg e a superfície dos substratos é extremamente forte para a primeira monocamada [34,50-52,57]. A intensidade dessa interação diminui da primeira para a segunda camada e desta para as demais. Porém, para o substrato de platina o filme adquire as propriedades do mercúrio líquido após terem sido depositadas cerca de 50 camadas de átomos de Hg [34,36,58]. Para o ouro, a deposição do Hg ocorre sob a condição de circuito aberto [36,54,55].

É interessante observar que o Hg adsorvido sobre a superfície do ouro a partir de um fluxo de N_2 / Hg no estado de vapor, comporta-se eletroquimicamente de forma semelhante à monocamada eletrodepositada na condição de UPD [59]. Deste modo, o processo de UPD do Hg pode ser considerado como uma redução seguida de uma forte adsorção do produto [57]. Neste sentido, alguns questionamentos são apresentados na literatura [36] com referência à espécie de Hg que efetivamente está presente em solução aquosa e como é possível tal espécie ser acumulada sobre a superfície do eletrodo quando se pratica a determinação do Hg na concentração de ultratraços (concentração abaixo de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) empregando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica. Os autores procuram justificar que a espécie presente na superfície é Hg em seu estado metálico, dissolvido em água, e durante o processo de pré-eletrólise, o mesmo apresenta-se como uma espécie fortemente adsorvida sobre o eletrodo. A adsorção deste Hg metálico se dá até o ponto onde se forma uma monocamada completa, sendo possível a formação de depósitos em camadas, porém mantendo uma interação muito forte entre os átomos de Hg e a superfície do substrato, mais do que entre os próprios átomos de Hg [36]. Assim, dada a forte interação entre o Hg e o substrato, fica clara a importância do tipo de substrato no processo de deposição do Hg a subpotencial.

A eletrodeposição de Hg sobre substratos de platina tem sido consideravelmente estudada nas últimas décadas [58-66] nas condições de UPD e OPD (deposição em regime de sobrepotencial). A aplicação de diferentes técnicas para preparo de substratos de platina e de suas ligas com Ir e Rh, para análise de superfície, caracterização dos compostos intermetálicos formados e para confirmar a presença do Hg nas subcamadas têm revelado a presença de $PtHg_2$, $PtHg_4$ e $RhHg_2$ como sendo as principais espécies presentes sobre o substrato de Pt e de suas ligas [3,4,8-14,58,67,68].

Recentemente, Arví e col. [69] apresentaram um estudo comparativo dos processos de eletrodeposição de mercúrio sobre o substrato de platina na condição de UPD e OPD sobre superfícies policristalinas planas e sobre substrato de platina denominado de colunarmente estruturado, bem como sugeriram a formação de compostos intermetálicos na presença do Hg

volumétrico. A obtenção deste substrato é possível devido à reorientação cristalina do substrato, conseguida empregando voltametria de onda quadrada e/ou de onda triangular [69-71]. Neste estudo, o eletrodo colunarmente estruturado foi utilizado pelo fato de permitir a obtenção de informações referentes a processos de superfície dificilmente detectados quando se empregam eletrodos policristalinos, isto porque a distribuição das orientações cristalográficas fica aproximadamente constante, negligenciando-se a magnitude dos picos e vales da superfície [71]. A presença de diferentes domínios com Hg bidimensional (2d), tridimensional (3d) e domínios de intermetálicos Pt/Hg coexistindo com Hg metálico nos vales (espaços intercolunares) é descrita pelos autores. Estudaram, também, a cinética de penetração de Hg na Pt, tendo sido determinado o coeficiente de difusão do Hg para a fase volumétrica da Pt ($D \cong 2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Os estudos realizados demonstraram, ainda, que os estágios iniciais da deposição dos metais sobre um substrato qualquer têm uma grande dependência da estrutura cristalina e da topografia do substrato.

Vários autores têm estudado a eletrodeposição de mercúrio na condição de UPD sobre o substrato de ouro [52,72-80]. Inicialmente com eletrodos de ouro policristalinos demonstraram a presença de mercúrio adsorvido, porém, estável apenas na forma de uma monocamada. Quando a monocamada cobre totalmente a superfície do substrato, os ad-átomos de Hg difundem-se para as subcamadas do ouro permitindo a formação de amálgama.

Recentemente, Abruña e col. [81-84] descreveram minuciosamente o processo de deposição de mercúrio sobre ouro (Au(111)), na condição de UPD e OPD, investigando simultaneamente a influência do contra-íon (SO_4^{2-} , Cl^- , CH_3COO^-) sobre o processo de UPD. Os autores constataram a ocorrência de diferentes processos durante a deposição do Hg na condição de UPD: 1) a presença de uma camada ordenada de HSO_4^- adsorvido sobre o Au(111), onde o início da deposição do Hg passa por uma transição de ordem/desordem, dando origem a um par de picos característicos; 2) a deposição do mercúrio é controlada principalmente pelas interações ouro-mercúrio, sendo que os resultados de difratometria de raios X revelaram a presença de uma camada dupla de mercúrio-(bi)sulfato, presente como Hg_2SO_4 e tendo co-adsorvido cátions hidroxônio. Assim, quando se dá a formação de uma monocamada completa ocorre um processo de transição desordem/ordem, originando picos característicos do processo; 3) o desaparecimento desta estrutura co-adsorvida fica caracterizado pela presença de um pico em +0,816 V x Ag/AgCl, KCl(3M); 4) a redução dos íons Hg(II) a Hg(I) em solução; 5) a formação de amálgama aparece como a etapa final do processo, conduzindo a um aumento da rugosidade do substrato.

Com referência ao efeito dos ânions sobre o processo de deposição do Hg, na condição de UPD, Abruña e col. observaram comportamento semelhante em meio de íons sulfato, cloreto e acetato, sendo que a principal diferença está na ausência da formação de amálgama em meio de cloreto, a presença do composto Hg_2Cl_2 na superfície do substrato, e a formação de complexos entre o acetato e o Hg(II) , impedindo sua redução para Hg(I) .

Estudos mostram que para o Au policristalino, a deposição de Hg(0) em UPD está associada à deposição conjunta de Hg(I) e/ou Hg(II) [53,56] em um empacotamento fechado (Figura 3) recobrendo a superfície do substrato. Por outro lado, para o substrato de Pt, Bruckenstein [36] sugere que a carga necessária para remoção da monocamada de Hg sobre Pt coincide com a quantidade necessária para inibir toda a adsorção de hidrogênio na mesma superfície, indicando que o Hg recobriria todos os sítios ativos da Pt.

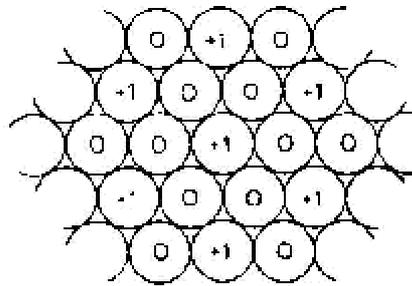


Figura 3. Modelo de empacotamento fechado para Hg sobre Au [53]

Lovric e Scholz [50] apresentam uma discussão sobre o processo de eletrodeposição e oxidação do Hg sobre Au e Pt, a influência do substrato e as alterações causadas pela presença do Hg. Os autores atribuíram o aumento da rugosidade do substrato ao processo de dissolução do Au no Hg volumétrico e sua posterior recristalização após remoção do Hg. Considerando a distância entre os átomos de Hg (0,58 nm), sugeriram que apenas 20% da superfície estaria coberta pelo Hg. Assim, o Hg depositado na condição de UPD não impede o contato direto entre o substrato e o Hg volumétrico. Neste estudo empregaram concentrações baixas de Hg(I) ou Hg(II) ($1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) em solução para evitar a supersaturação localizada, de modo a impedir que os átomos de Hg da solução supersaturada se condensassem sobre a fase líquida.

É importante observar que para os sistemas Au/Hg e Pt/Hg, discutidos acima, uma característica comum a ambos os metais é a facilidade para a formação de amálgama e de compostos intermetálicos. Tal característica está associada à alta reatividade química da platina [42] e do ouro [85] frente ao Hg.

Santos e col. [86] estudaram a condição de UPD para a deposição de metais (Cu, Cd, Pb, Ag e Sn) sobre o substrato de Pt. Neste caso, foi estimada a quantidade de sítios ativos

mediante a comparação com a redução de hidrogênio sobre este mesmo substrato, admitindo-se que o mesmo, devido ao seu tamanho reduzido iria ocupar todos os sítios ativos do substrato. Tais estudos mostraram que a diferença de recobrimento observada para o depósito desses metais podia ser atribuída à diferença entre seus raios atômicos, sendo que o Cu, por exemplo, recobre todos os sítios ativos, enquanto o Pb cobre apenas 42%. Outro fato para o qual os autores chamam a atenção é que a deposição pode ocorrer respeitando a orientação cristalográfica do substrato. Por outro lado, para a Ag foi verificado que mesmo para altos valores de recobrimento, ainda assim havia sítios ativos que permitiam a dessorção do H₂. Tal fato foi atribuído à penetração dos ad-átomos de Ag na Pt formando intermetálicos. Estes estudos mostraram que alguns desses metais se depositam seguindo a orientação cristalográfica do substrato num empacotamento fechado, recobrimo uniformemente o substrato, enquanto que outros se adsorvem ocupando apenas alguns sítios ativos da superfície.

Desta forma, considerando as proximidades dos raios covalentes do Hg e do Pb (1,49 e 1,47 Å, respectivamente) e da Pt e do Ir (1,30 e 1,27 Å, respectivamente), e os dados obtidos por Santos [86], Kounaves [37,48] e Fertoni [5] pode-se sugerir que a cobertura máxima obtida para a monocamada de Hg seja de 42% dos sítios ativos. Este fato é importante porque a deposição de uma segunda monocamada poderia ocorrer nos interstícios da primeira monocamada ou sobre esta.

1.2.5. A presença de espécies oxigenadas e a condição de UPD. A influência do tratamento prévio do eletrodo.

Como discutido anteriormente, o processo de UPD consiste em depositar um dado metal sobre um substrato de composição diferente deste metal, e que ocorre em um potencial inferior ao de deposição massiva do metal. Esta deposição em um potencial inferior só é possível porque há uma estabilização dos átomos que estão sendo depositados por interações específicas com o substrato. Este processo envolve a formação de mono ou submonocamadas de átomos adsorvidos (ad-átomos) nos sítios ativos do substrato com interações átomo-substrato e átomo-átomo [87].

Segundo Bolzán e col. [47], a formação e redução de filmes de óxidos de Ir apresenta comportamento distinto de outros metais do grupo da Pt, pois no Ir estes filmes passam por uma transição da monocamada ou submonocamada para finas camadas de óxidos hidratados que dependem muito do potencial de inversão. A formação de óxidos no intervalo $0,35 \leq E \leq 1,3$ V x Pd/H tende a um limite de carga após 20 min a $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Este comportamento é bem

diferente do observado para o crescimento contínuo de um filme de óxido em soluções mais diluídas de eletrólito de suporte (H_2SO_4). Foi, também, observado que um eletrodo de Ir “ativado” por crescimento de óxidos em solução aquosa de H_2SO_4 ($C = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) é “desativado” progressivamente sob condições similares após ciclos em solução mais concentrada ($C = 3,7 \text{ mol L}^{-1}$)

A formação de espécies oxigenadas também ocorre sobre os sítios ativos do substrato, assim, há uma competição entre os ad-átomos do metal depositado e dessas espécies contendo oxigênio pelos sítios superficiais [88].

A UPD do Hg e sua posterior oxidação ocorrem simultaneamente com a formação e redução de espécies oxigenadas sobre o substrato de Pt [88], o que permite a presença de ambos na superfície. A nucleação e crescimento de Hg volumétrico impedem a formação de espécies oxigenadas da mesma forma que tais espécies impedem a formação dos primeiros.

Kounaves e Buffle [48] estudaram o efeito de vários tratamentos sobre a formação de um filme de Hg sobre o Ir, concluindo que a presença de óxidos formados por via química (lavagem com HNO_3 concentrado) ou eletroquímica (formação de óxidos em potencial controlado, $E = +1,5 \text{ V x SCE/NaCl}$, durante 5 min) aumenta o ângulo de contato Hg-substrato, dificultando a formação do filme de Hg, devido à presença do filme de óxidos. Este filme torna mais difícil a redução do Hg(II) e, eventualmente, quando algum núcleo de Hg é formado, a redução continua sobre este núcleo, o que desfavorece a formação de um filme homogêneo. Por outro lado, a aplicação de -2 V por 5 min remove a camada de óxidos e permite um melhor espalhamento do Hg pela superfície do Ir. A aplicação de $+1,5 \text{ V}$ seguido de -2 V favorece a formação de uma superfície intermediária, contendo sítios ocupados por óxidos e sítios livres.

Diante das constatações feitas por Kounaves [48] e Salvarezza [88] surgem algumas questões que se procurou responder neste trabalho: 1) De fato não ocorre a UPD de Hg sobre óxidos no substrato de Ir? 2) O processo de voltametria cíclica repetitiva (VCR) forma e reduz óxidos rapidamente, como isso interfere no perfil dos voltamogramas cíclicos? Quando a VCR é realizada também em meio contendo Hg(I) , ocorre a formação e redução de óxidos de Hg e de Ir sobre o metal. Qual a influência destes no substrato e nos voltamogramas? O que difere o filme formado por VCR do filme formado em potencial controlado (FOPC)?

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparo das lâminas de Ir e Pt-30%Ir

As lâminas eram limpas tratando-se com ácido nítrico 50% (v/v) em banho de ultra-som por uma hora, em três intervalos de vinte minutos. Subseqüentemente as amostras eram lavadas em água desionizada de qualidade Milli-Q ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$) durante vinte minutos (duas etapas de dez minutos com troca da água). Após secagem sob fluxo de ar comprimido, as lâminas eram armazenadas em frascos de vidro sob atmosfera de N_2 .

2.2. Preparo dos eletrodos

Montaram-se os eletrodos fazendo 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 comparação com a região de deposição de mercúrio.

2.3. Limpeza da célula eletroquímica e seus componentes

A célula eletroquímica, empregada para a eletrodeposição do Hg, e seus componentes eram lavados com solução aquosa contendo 5% de sabão alcalino EXTRAN em banho de ultra-som durante uma hora, dividida em três intervalos de vinte minutos. Procedia-se, então, a lavagem com água desionizada Milli-Q ($18 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-2}$) por vinte minutos e repetia-se o processo substituindo-se o EXTRAN por HNO_3 50% (v/v).

2.4. Células eletroquímicas

As medidas eletroquímicas (voltametria cíclica) eram realizadas empregando-se uma célula que permitia a troca de solução-matriz, de compartimento único e volume de 10 mL com tampa de vidro esmerilhada contendo cinco entradas (Figura 4).

Das entradas, duas eram para injeção de N_2 suprapuro (N50 – pureza 99,999%) para remoção do ar (especialmente oxigênio) da solução. Uma delas “borbulha” N_2 direto na solução (antes e entre um voltamograma e outro) e a outra injeta o gás na célula logo acima da solução (durante as medidas) evitando assim que o ar atmosférico penetre na célula. A saída de gás (N_2) passa por um selo d'água para evitar a entrada de ar por contrafluxo. As outras três entradas são para:

- eletrodo de trabalho (lâmina de Ir ou Pt-30%Ir);
- eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KNO}_3(\text{sat.})$;
- eletrodo auxiliar (lâmina de platina de 1 cm^2).

Todas as entradas da célula foram lacradas com parafilm para maior segurança com relação à penetração do ar atmosférico.

O emprego de KNO_3 e não do KCl no eletrodo de referência e no eletrólito de suporte deve-se à alta solubilidade do $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ e baixa solubilidade do Hg_2Cl_2 , o que impede a deposição do sal sobre o eletrodo. A resposta eletroquímica é dada pelo equilíbrio do sal eletrodepositado sobre o fio de prata que compõe o eletrodo e por pequenos cristais de AgCl adicionados à solução do eletrodo e precipitados no compartimento do mesmo:

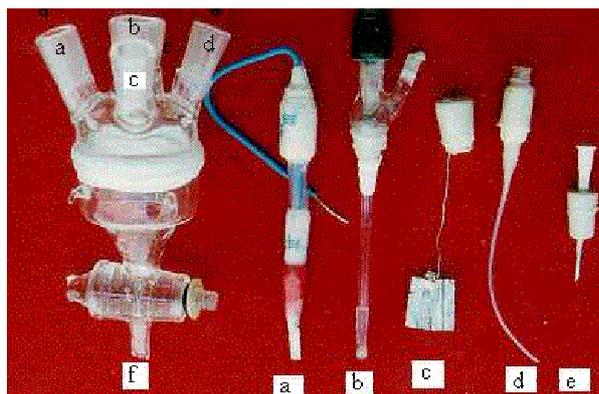


Figura 4: Célula eletroquímica: a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KNO}_3(\text{sat.})$); c) eletrodo auxiliar; d) entrada de N_2 na solução; e) entrada de N_2 acima da solução; f) saída de solução.

Os estudos de permeação de hidrogênio eram realizados em uma célula de compartimento duplo (Figura 5). Nesta célula, o eletrodo de trabalho é constituído por uma lâmina do material a ser analisado (Ir ou Pt-30\%Ir), o eletrodo de referência é $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}(\text{sat.})$ e os eletrodos auxiliares são fios de Pt em forma de espirais. Os dois compartimentos da célula contêm solução de eletrólito de suporte. O hidrogênio é formado por redução da H_2O ou H^+ sobre a superfície do eletrodo de trabalho do lado esquerdo da célula, permeia através da lâmina metálica e é oxidado no compartimento do lado direito da mesma.

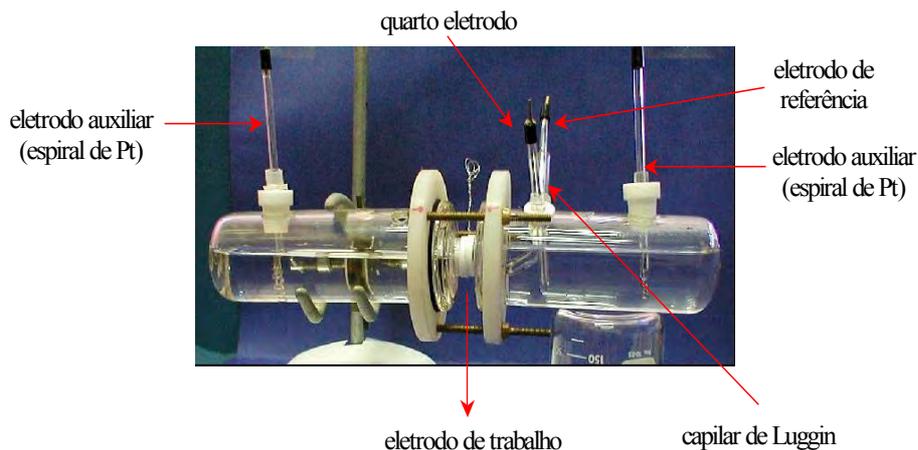


Figura 5. Célula eletroquímica empregada nos estudos de permeação de H_2 nos substratos de Ir e Pt-30%Ir.

2.5. Material

2.5.1. Instrumentos

Foram utilizados os seguintes instrumentos:

- Para a deposição de mercúrio e registro dos voltamogramas cíclicos foi utilizado um potenciostato ECOCHEMIE PGSTAT 10, interfaceado a um computador tipo PC compatível com a linha IBM e programa de aquisição e tratamento de dados GPES3.EXE.
- Para a obtenção das curvas TG/DTG foi empregada uma termobalança Mettler TA50 e para obtenção das curvas DSC um calorímetro DSC25, ambos acoplados a um processador TC15 TA processor.
- Para estudo da morfologia, microanálise da superfície e mapeamento do Hg sobre a superfície das lâminas, posteriormente à dessorção do Hg, foi empregado um microscópio eletrônico JEOL JSM-T330A Scanning Microscope tendo acoplado um microanalisador Noran;
- Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão foi empregado um microscópio eletrônico de transmissão Philips – PGT – CM200;
- Para o afinamento iônico das amostras submetidas à microscopia eletrônica de transmissão foi empregado um afinador iônico por feixe de argônio Baltec RES010.
- As análises por XPS foram efetuadas irradiando-se a amostra com raios X monoenergéticos ($Al K\alpha = 1486.6 \text{ eV}$) em um sistema Physical Electronics PHI 5500 dos Servéis Científico Tècnics da Universidade de Barcelona.

- Os difratogramas de raios X foram obtidos empregando-se difratômetros Siemens S5000 e Higaku RINT2000 com anodo rotatório e os dados obtidos foram tratados empregando-se os programas AFDAR e DHKL [89];
- Para o tratamento de desconvolução dos dados obtidos por voltametria cíclica foi empregado o programa Microcal Origin 5.0;
- Para medir a massa das lâminas foi utilizada uma balança analítica eletrônica Chyo JK200 com precisão de $\pm 0,01$ mg;
- Para a medida das áreas dos eletrodos foi empregado um paquímetro Mitutoyo de 6”;
- Para a lavagem do material foi empregado um aparelho para banho em ultra-som BRANSONIC.

2.5.2. Soluções e reagentes

Foram utilizadas as seguintes soluções e reagentes:

- Sabão alcalino EXTRAN MA 02 neutro (Merck) 5% (v/v) para a lavagem da célula e seus componentes;
- HNO_3 50% (v/v) para a lavagem dos materiais, lâminas e célula eletroquímica;
- Solução de KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, corrigido com HNO_3 suprapuro (Merck), utilizada como eletrólito de suporte;
- Solução-matriz de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $0,123 \text{ mol L}^{-1}$, diluída conforme as necessidades de cada experimento ($3,51 \times 10^{-7} \leq C \leq 6,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), empregada nos processos de deposição eletroquímica de Hg e nos estudos de voltametria cíclica.

2.5.3. Outros materiais

Foram também utilizados:

- N_2 (N50-UP (suprapuro, pureza: 99,999%) fornecido pela AIR LIQUID) para a remoção de ar do sistema;
- Parafilm “M” American National Can para a vedação e isolamento dos contatos elétricos na montagem dos eletrodos e vedação da célula (junção tampa / corpo da célula) e juntas esmerilhadas de entrada dos eletrodos e gás.

3. OBTENÇÃO DOS DADOS

3.1. Medidas eletroquímicas

3.1.1 Permeação de hidrogênio em Ir e Pt-30%Ir

As curvas de permeação de hidrogênio foram obtidas em solução de eletrólito de suporte ($\text{KNO}_3(\text{sat.})$, HNO_3 5 % (v/v), pH 1) para Ir e Pt-30%Ir empregando-se $I = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $E_{\text{aplic.}} = + 0,1 \text{ V x Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat.}}$

A literatura sugere a remoção de impurezas da superfície do Ir aplicando-se um potencial $E = -2,0 \text{ V}$ durante 5 min em solução de HNO_3 desoxigenada [37,48]. No início deste projeto, após a limpeza química do material empregando sabão alcalino EXTRAN e $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ 50% (v/v), o eletrodo laminar de Ir era submetido à limpeza eletroquímica por meio do desprendimento de H_2 por 5 minutos, conforme sugerido na literatura. Tal tratamento, obviamente, reduz drasticamente a quantidade de óxidos sobre a superfície do substrato metálico, mas não impede que com o desenvolver de um estudo empregando-se o eletrodo de Ir tais óxidos venham a ser formados novamente, pois a formação dos mesmos ocorre no intervalo do potencial de trabalho do sistema [6] e mesmo em região de desprendimento de H_2 , há indicações de que o Ir não se apresenta totalmente livre deles [47].

Estudos recentes mostraram que aparentemente o desprendimento de H_2 , D_2 e HD na superfície de monocristais de Ir não causam qualquer alteração estrutural nos sítios superficiais [38,39]. Moléculas de H_2 adsorvidas sobre Ir e Rh suportados em alumina se dissociam na forma atômica e, então, os átomos se difundem através das camadas do metal [40]. Estudos empregando o Ir suportado em sílica apontam para a formação de complexos Ir-H contendo um ou dois átomos de hidrogênio [41].

Desta forma, visando confirmar a permeação de H_2 através dos substratos empregados neste estudo, foram realizados ensaios de permeação no mesmo eletrólito de suporte ($\text{KNO}_3(\text{sat.})$, HNO_3 5%, pH 1) em uma célula de permeação de gás de compartimento duplo (Figura 5).

Os resultados mostram que ocorre a permeação do H_2 apenas para o eletrodo de Ir (Figura 6). Este fato pode ser atribuído às propriedades catalíticas da liga de Pt-30%Ir em comparação ao Ir puro, que podem facilitar o desprendimento de H_2 a partir do H atômico na superfície da lâmina, impedindo que ele permeie através do substrato. Outra possibilidade é a formação de uma quantidade maior de H_2 sobre Ir devido seu desprendimento se iniciar próximo a $E = -0,10 \text{ V}$, enquanto que para Pt-30%Ir/Hg se inicia próximo a $E = -0,15 \text{ V}$. Essa diferença no potencial de início do desprendimento de H_2 pode ser observada na Figura 7. Nesta Figura verifica-se, também, que o desprendimento de O_2 no Ir inicia-se em

aproximadamente 0,7 V, enquanto que para a liga Pt-30%Ir o potencial de início desse processo é aproximadamente 1,10 V, ou seja, uma diferença de 0,4 V.

Esta observação é importante por demonstrar que o intervalo de potenciais de trabalho para o Ir onde não se observa a decomposição da água é 0,40 V menor que a da liga Pt-30%Ir, demonstrando sua maior reatividade para decomposição da água ou redução do próton. Desta forma, é grande a possibilidade de formação de maior quantidade de H₂ no Ir que, apesar de, também, atuar como catalisador na formação de H₂, acaba gerando quantidade de hidrogênio atômico suficiente para permear pelo substrato.

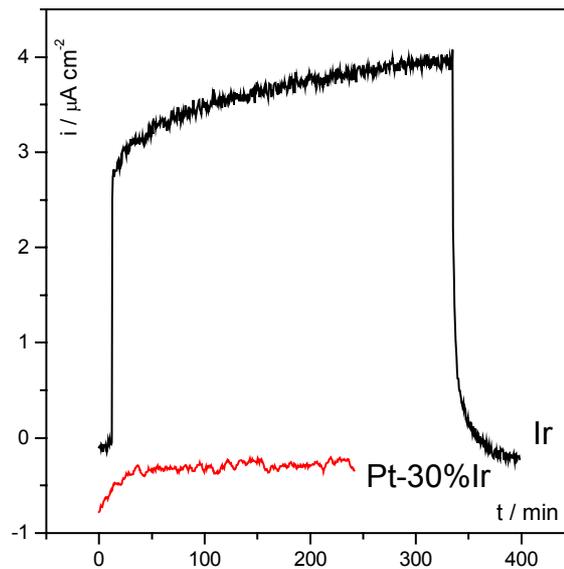


Figura 6. Curvas de permeação de hidrogênio obtidas em KNO_3/HNO_3 para Ir e Pt-30%Ir durante a geração de H_2 em KNO_3/HNO_3 . $i = -1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $E_{aplic} = + 0,1 \text{ V}$ (Ag / AgCl, $KCl_{(sat)}$).

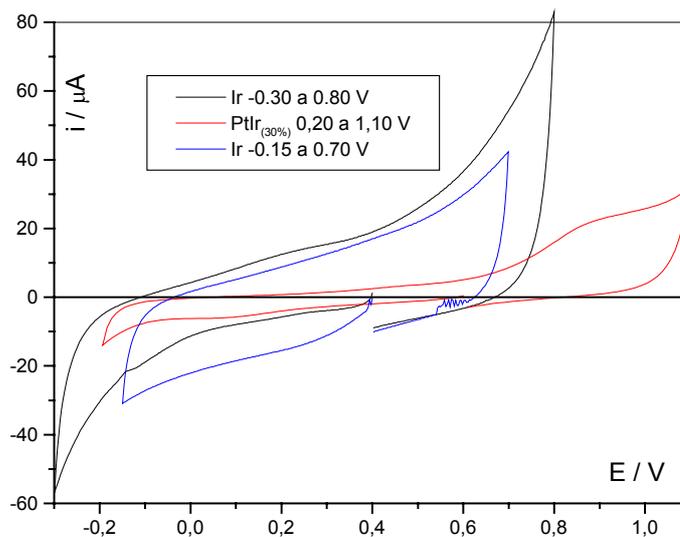


Figura 7. Voltamogramas cíclicos obtidos para os substratos de Ir e Pt-30%Ir em meio contendo eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

3.1.2 Voltametria cíclica repetitiva (VCR) dos eletrodos laminares de Ir e Pt-30%Ir

Após a montagem dos eletrodos e da célula obtiveram-se os voltamogramas cíclicos, deixando antes a solução sob fluxo de N_2 durante dez minutos para remoção do oxigênio e depois aplicando-se os programas de potenciais: $E_{\text{inicial}} = E_{\text{final}} = 0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\lambda 2} = 0,7 \text{ V}$ e $v = 1 \text{ V s}^{-1}$, para a obtenção de um perfil I-E estável sobre a superfície dos eletrodos de Ir e $E_{\text{inicial}} = E_{\text{final}} = 0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1} = -0,2 \text{ V}$, $E_{\lambda 2} = 1,1 \text{ V}$ e $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ para a obtenção de um perfil I-E estável sobre a superfície dos eletrodos de Pt-30%Ir, em solução de KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (0,5% (v/v) HNO_3), até a obtenção de um voltamograma estável. A seguir procedia-se a obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte empregando-se as várias velocidades de varredura e potenciais a serem aplicados nos estudos do item 3.1.3.

3.1.3 Obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte

Anterior à obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte procedeu-se a VCR da superfície das amostras. Para tal deixou-se circular N_2 (N50) pela solução durante 15 minutos em potencial de circuito aberto e efetuou-se a varredura, tendo-se o cuidado de manter uma pressão constante de N_2 na célula, superior à atmosférica, por circulação do gás acima da solução, com o objetivo de impedir a entrada de ar. Este procedimento foi repetido a cada troca de solução-matriz. Nos procedimentos iniciais aplicou-se ao eletrodo de trabalho um potencial de $-2 \text{ V x Ag/AgCl, KNO}_3(\text{sat.})$ durante 5 minutos, conforme sugerido na literatura [37], para reduzir qualquer tipo de impureza e obter uma superfície limpa. Entretanto, por não se conhecer os efeitos da permeação do H_2 no substrato de Ir, optou-se por não mais realizar esta etapa, partindo-se de início para a VCR sobre o eletrodo. Desta forma, posterior à troca da solução-matriz, obteve-se os voltamogramas cíclicos na solução do eletrólito de suporte até a obtenção de um voltamograma cíclico estável (perfil I-E reprodutível).

3.1.4 Estudo do processo de deposição e dessorção eletroquímica do Hg

Posterior à voltametria cíclica repetitiva em solução de eletrólito de suporte, procedia-se a adição da solução-matriz de Hg (I) para a obtenção de uma concentração final adequada para o estudo do processo de deposição / oxidação de Hg. Foram obtidos voltamogramas cíclicos empregando o seguinte programa de potenciais: $E_{\text{inicial}} = E_{\text{final}} = 0,5 \text{ V}$; $E_{\lambda 1} = -0,3 \text{ V}$;

$E_{\lambda 2} = 0,9 \text{ V}$, para o sistema Ir/Hg e $E_{\text{inicial}} = 0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\lambda 2} = 1,1 \text{ V}$, para o sistema Pt-30%Ir/Hg que compreende a região entre a geração de hidrogênio e oxigênio, nas seguintes condições:

- 1) velocidades de varredura de potenciais: (v), $0,0125 \leq v \leq 0,30 \text{ V s}^{-1}$, para concentrações fixas de Hg(I);
- 2) concentrações de Hg (I): $3,51 \times 10^{-7} \leq C \leq 6,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, para valores de v fixos;
- 3) para a condição de UPD os eletrodos laminares eram mantidos na solução de Hg(I), na condição de circuito aberto por diferentes intervalos de tempo ($20 \leq t \leq 90 \text{ min}$);
- 4) 1000 ciclos com velocidade de varredura de potenciais $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ para o tratamento de voltametria cíclica repetitiva;
- 5) pausa em $E = 0,9 \text{ V}$ e $1,18 \text{ V}$ para tratamento com formação de óxidos em potencial controlado sobre Ir e Pt-30%Ir, respectivamente.

3.1.5 Varredura cíclica dos eletrodos de Ir e Pt-30%Ir e deposição de Hg para a análise térmica.

Após a obtenção dos voltamogramas cíclicos (VC's), em solução de eletrólito de suporte, foi adicionada a solução contendo íons Hg(I) ($C = 6,12 \times 10^{-3}$ e $6,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e obtidos os VC's. Fez-se a análise do perfil I-E e a escolha do melhor potencial de deposição. A deposição foi efetuada por eletrólise a potencial controlado por 1 hora aplicando-se $E = -0,40 \text{ V}$ para o Ir e $E = -0,82 \text{ V}$ para a liga Pt-30%Ir.

Após a montagem dos eletrodos e da célula foram obtidos os voltamogramas cíclicos, deixando antes a solução sob fluxo de N_2 durante vinte minutos para remoção do oxigênio e depois aplicando-se os seguintes programas de potenciais:

$$E_{\text{inicial}} = 0,5 \text{ V}, E_{\lambda 1} = -0,2 \text{ V}, E_{\lambda 2} = 0,8 \text{ V e } v = 0,50 \text{ V s}^{-1} \text{ para o Ir.}$$

$$E_{\text{inicial}} = 0,5 \text{ V}, E_{\lambda 1} = -0,45 \text{ V}, E_{\lambda 2} = 1,15 \text{ V e } v = 1 \text{ V s}^{-1} \text{ para a Pt-30\%Ir.}$$

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, $0,5 \%$ (v/v) HNO_3 (pH 1).

3.2. Termogravimetria / termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.2.1 Calibração dos equipamentos

Para a obtenção das curvas TG/DTG e DSC, o sistema foi verificado empregando-se massa-padrão de 100 mg ou massa-padrão de índio para o processo de verificação automática da termobalança ou calorímetro, respectivamente. Após a verificação automática era obtida a

linha de base do equipamento, empregando-se um cadinho de alumina previamente limpo por imersão em solução de ácido clorídrico à quente, durante 20 minutos, enxágüe em água desionizada e aquecido ao rubro, durante 10 minutos, sobre uma chama de um bico de gás.

Os equipamentos do Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) são periodicamente calibrados com padrões certificados e rastreados internacionalmente. A calibração do equipamento de TG é feita com padrões de CaC_2O_4 e CuSO_4 e do equipamento de DSC com padrões de In, Sn, e Zn.

3.2.2 Obtenção das curvas

No processo de obtenção das curvas TG, o cadinho, contendo a amostra com o depósito de Hg, era introduzido no forno da unidade TG 50 e submetido ao aquecimento.

O programa de aquecimento foi iniciado em 30 °C e teve seu término em 800 °C, a uma razão de aquecimento de 5 °C min^{-1} , sob fluxo constante de N_2 a uma vazão de 150 mL min^{-1} , empregado como gás de arraste.

A primeira amostra de Ir ou Pt-30%Ir contendo Hg eletrodepositado foi aquecida até 800 °C, para a determinação das etapas de perda de massa. A partir desta curva, foram estudadas as demais amostras, aquecendo-se cada uma até a temperatura final de cada etapa de perda de massa.

3.3. Preparo das amostras para a microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Na microscopia eletrônica são obtidas as imagens SEM, realizada a microanálise por EDX e os mapas dos elementos presentes na superfície da lâmina.

As amostras foram fixadas sobre um suporte de grafite empregando-se uma fita dupla face para prender a amostra. Na seqüência o microscópio era ajustado para a obtenção das imagens SEM, empregando-se aumentos de 200 X a 10.000 X, dependendo do detalhamento desejado.

Para a microanálise por EDX ajustou-se a energia do feixe de elétrons para 20 ou 30 kV (as primeiras amostras foram obtidas com 20 kV, posteriormente observou-se que a energia de 30 kV permitia observar maior quantidade de Hg, tendo-se então optado por essa energia de feixe). Obtidas as imagens SEM e realizada a microanálise por EDX, quando possível, realizava-se o mapa do mercúrio na superfície da lâmina, empregando-se aumentos equivalentes aos das imagens SEM. Algumas situações que impossibilitaram ou dificultaram a obtenção dos mapas de Hg: a) em alguns casos empregando-se o substrato de Ir não era detectado Hg em quantidade suficiente para o mapeamento quantitativo; b) as amostras de Pt-

30%Ir/Hg não permitiram uma boa resolução dos espectros de EDX devido à proximidades dos picos destes três elementos, não permitindo uma quantificação segura.

3.4. Preparo das amostras para a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As amostras de Ir preparadas por voltametria cíclica repetitiva (1000 ciclos a 1 V s^{-1} em solução contendo $\text{Hg(I)} 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas para serem analisadas com o microscópio eletrônico de transmissão.

O processo de preparo consistiu em cortar um disco de 3 mm de diâmetro da amostra e proceder ao afinamento em uma das faces. Este afinamento foi realizado em duas etapas:

- Afinamento mecânico: a amostra era submetida ao desgaste físico com pasta de alumina de granulometria $6 \mu\text{m}$ até atingir a espessura aproximada de $30 \mu\text{m}$, quando, então, era encaminhada para o afinamento iônico;
- Afinamento iônico: consistiu em bombardear a amostra com um feixe de íons argônio ($E = 5 \text{ kV}$) a um ângulo de incidência adequado (ca. 20°), até a perfuração da mesma. As bordas do orifício foram empregadas nos estudos de TEM por serem muito finas permitindo que o feixe eletrônico atravessasse a amostra.

3.5. Obtenção dos difratogramas de raios X

Realizadas as análises por microscopia eletrônica, as amostras foram encaminhadas para a obtenção dos difratogramas de raios X. Foram obtidos difratogramas, para cada uma das amostras preparadas por dessorção eletroquímica ou térmica do mercúrio, utilizando-se radiação $\text{K}\alpha_{\text{Cu}} = 1.54184 \text{ \AA}$, empregando-se um passo de $0,05^\circ$, para um intervalo do ângulo de incidência (2θ) variando entre 4 e 120° .

Foram consideradas as raias dos difratogramas com intensidade igual ou superior a três vezes o valor do ruído do equipamento. Com exceção das raias atribuídas ao substrato, todas as demais encontram-se próximas a este valor.

Os dados de difratometria de raios X foram tratados empregando-se o banco de dados DIFRACX que acompanha o difratômetro de raios X. O referido programa foi utilizado objetivando-se a caracterização dos compostos formados sobre a superfície do substrato e para a obtenção dos valores das distâncias interplanares experimentais.

O complexo de programas AFRAP e DHKL [89] foi empregado para recalcular os parâmetros de rede cristalina experimentais, a partir dos parâmetros de rede cristalina, dos valores de hkl do protótipo e das distâncias interplanares experimentais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. Sistema Ir/KNO₃ 1 mol L⁻¹ (pH 1)

4.1.1 Voltametria Cíclica Repetitiva (VCR)

Neste trabalho, a voltametria cíclica repetitiva iniciou-se como um tratamento para estabilizar a superfície do eletrodo laminar de Ir ou Pt-30%Ir, que mostrou uma diminuição da corrente dos voltamogramas nos primeiros ciclos (Figura 8) e tornar menos irreprodutíveis os perfis dos voltamogramas, conforme pode ser observado, também, a partir das Figuras 48 e 49. Inicialmente os tratamentos foram feitos empregando-se $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, porém, observou-se que o tratamento com $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ parecia produzir o mesmo efeito, porém com um tempo menor de tratamento.

A VCR em meio contendo Hg(I) surgiu da idéia de que, com a VCR, ocorre a rápida formação e redução de uma fina camada de óxidos de Ir, como discutido adiante (Figura 10). Para a formação de óxido é necessário retirar átomos do substrato metálico, deixando sítios na rede cristalina que podem ser ocupados por átomos de Hg. Portanto, acredita-se que o tratamento possa facilitar o ingresso do Hg na rede cristalina do substrato.

O tratamento envolvendo a formação de óxidos em potencial controlado (FOPC) surgiu a partir de um questionamento: se a VCR possibilita a formação de óxidos e sobre estes não ocorre UPD [47,48,88], como pode haver um aumento do pico na região de potenciais de UPD após a VCR em meio contendo Hg(I)? Será que pode haver a UPD sobre óxidos? Para responder a estas questões foi feita a FOPC e verificou-se que não ocorre a UPD sobre óxido (item 4.4.4).

O que difere então os tratamentos de VCR e FOPC?

Na VCR na ausência de Hg em solução, a formação e redução de óxidos são muito rápidas, possibilitando a deposição irregular do Ir oriundo desta redução em pontos diferentes do substrato de modo a iniciar o preenchimento de alguns sítios superficiais com átomos retirados de pontos próximos, o que diminui a rugosidade da superfície [48,49], o que poderia diminuir a corrente capacitiva (item 4.4.2). A VCR em meio contendo Hg(I) aumenta a rugosidade porque o Hg dificulta a re-deposição do Ir na rede cristalina, aumentando significativamente a área de superfície, o que possibilita um aumento na corrente capacitiva

(item 4.4.3). Assim, há a presença simultânea de sítios ativos e sítios bloqueados com a formação de óxidos. A FOPC, por sua vez pode resultar na ocupação de todos os sítios superficiais com óxidos, o que impede a UPD [47,48,88].

A Figura 8 mostra os voltamogramas obtidos antes e após a voltametria cíclica repetitiva (VCR – 1000 ciclos a $1,00 \text{ V s}^{-1}$) sobre o eletrodo em solução de eletrólito de suporte. Nesta figura é possível observar uma diminuição nos valores de corrente após a VCR. Uma reestruturação da superfície do substrato foi sugerida por Arví e col. [69-71]. em trabalho com a Pt, empregando a técnica da voltametria de onda quadrada. A diminuição da corrente capacitiva pode ser atribuída à uma reorientação cristalina do substrato e à diminuição da rugosidade superficial.

É importante notar na Figura 8 que sempre há pelo menos uma região na varredura decrescente de potenciais (região A – de 0,2 a 0,7 V) e uma na varredura crescente (região B – de 0,1 a 0,5 V), associadas à formação e redução de óxido, o que poderia estar modificando a estrutura superficial do Ir. O detalhe na Figura 8 mostra o voltamograma cíclico já estabilizado, obtido para $v = 1,00 \text{ V s}^{-1}$. A região assinalada na varredura catódica do voltamograma em torno de $E = 0,5 \text{ V}$ é atribuída à falha no equipamento empregado.

Após a VCR, foram obtidos os voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte empregando-se diferentes velocidades de varredura ($0,00125 \leq v \leq 0,30 \text{ V s}^{-1}$), Figura 9. É importante notar a grande quantidade de ruído, especialmente para as baixas velocidades de varredura, o que dificulta muito os estudos nestas velocidades. Com base nesses voltamogramas, optou-se por trabalhar com $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, considerada, nestas condições, uma boa velocidade de trabalho por apresentar pouco ruído, atribuído a problemas do equipamento.

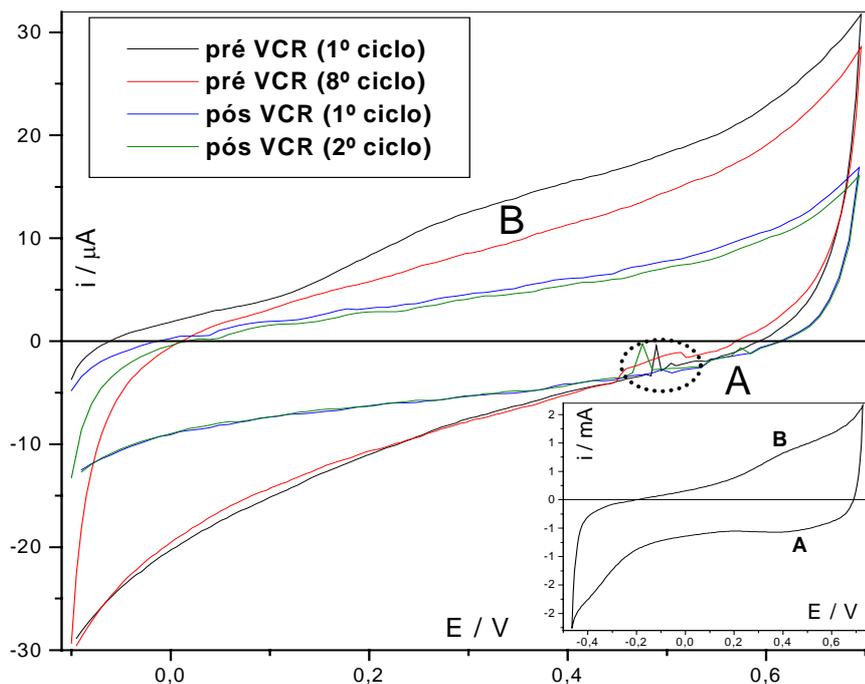


Figura 8. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro antes e após a VCR do eletrodo em solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$ (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. No detalhe, milésimo ciclo obtido a $1,00 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

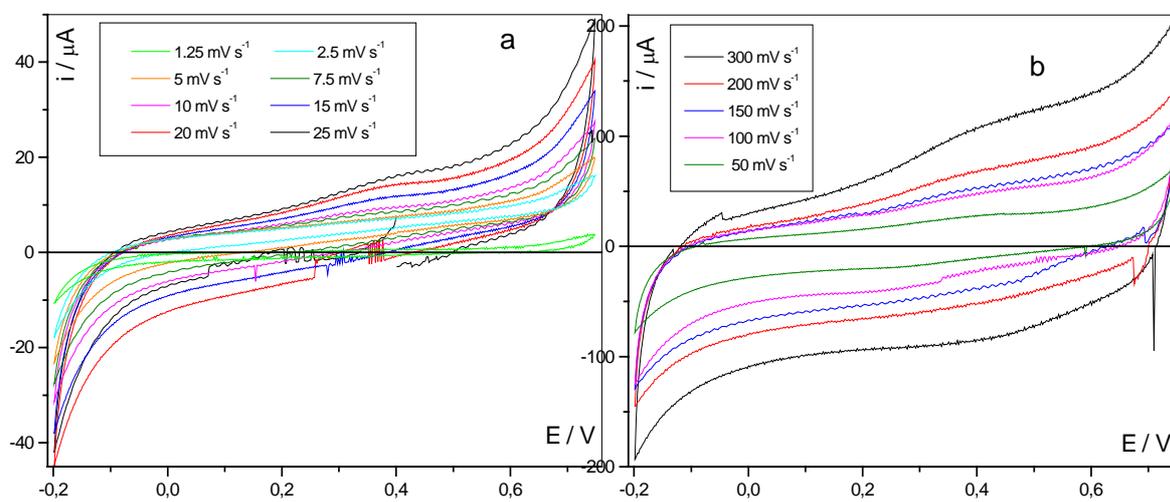


Figura 9. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro para diferentes valores de v : $0,00125 \leq v \leq 0,30 \text{ V s}^{-1}$; a) baixos valores de v ; b) altos valores de v ; solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

A Figura 10 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o intervalo de potenciais $-0,1 \leq E \leq 0,6$ e para $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. Em conformidade com a Figura 8, também nesta figura é possível observar um contínuo aumento de corrente (B) na região anódica e um pico na região catódica (A). Estas correntes estão relacionados à formação e redução de filmes de óxidos sobre a superfície do Ir. O fato mais importante a ser verificado aqui é que estes picos encontram-se na região de deposição de Hg, devendo, então, ter influência sobre o processo de UPD. A razão entre as densidades de carga anódica ($q_a = 132 \mu\text{C cm}^{-2}$) e catódica ($q_c = 159 \mu\text{C cm}^{-2}$) equivale a 0,83, demonstrando que praticamente todo o óxido foi removido da superfície durante a varredura catódica. Segundo Arví e col. [47] a remoção completa do óxido só se dá na região de desprendimento de hidrogênio ($E < -0,1 \text{ V x Ag/AgCl/KNO}_3$), entretanto optou-se neste trabalho em não entrar nos potenciais desta região no momento por desconhecer o efeito da permeação do H_2 sobre o substrato de Ir (item 4.1).

A partir do primeiro ciclo da Figura 10 é possível verificar que para potenciais próximos a 0,2 V já se obtém uma pequena quantidade de óxido. Com a finalidade de verificar se haveria qualquer tipo de influência do avanço de potencial sobre a formação / redução de óxidos na região de potenciais de interesse, foram realizados experimentos de inversão de varredura de potenciais nas regiões de potenciais crescentes e decrescentes (Figuras 11a e 11b, respectivamente). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos dando-se início em $E_i = -0,1 \text{ V}$ com inversão do sentido da varredura a cada 0,05 V e avanço para potenciais positivos até $E = 0,6 \text{ V}$.

Pode-se notar pela Figura 11a que, mesmo após lavagem e tratamento com ácido nítrico concentrado na tentativa de eliminar possíveis óxidos da superfície, a formação de óxidos tem início próximo a 0,20 V, demonstrando que este processo pode estar coexistindo com a oxidação / redução de Hg sobre o substrato, como será discutido adiante. É importante notar pelas Figuras 10 (região A) e 11b que a redução da camada de óxido tem seu início em potenciais próximos a 0,6 V, sendo seu pico em 0,5 V, potencial onde já se inicia o processo de deposição de Hg na condição de UPD no Ir. Este fato concorda com as observações de Arví e col. [47] que encontraram evidências da redução de óxidos até potenciais próximo ao desprendimento de hidrogênio. Entretanto, a carga desta camada de óxido pode ser desprezada quando comparada à carga de mercúrio, suscitando, porém, uma dúvida: a monocamada de Hg estaria sendo depositada sobre óxidos ou sobre Ir?

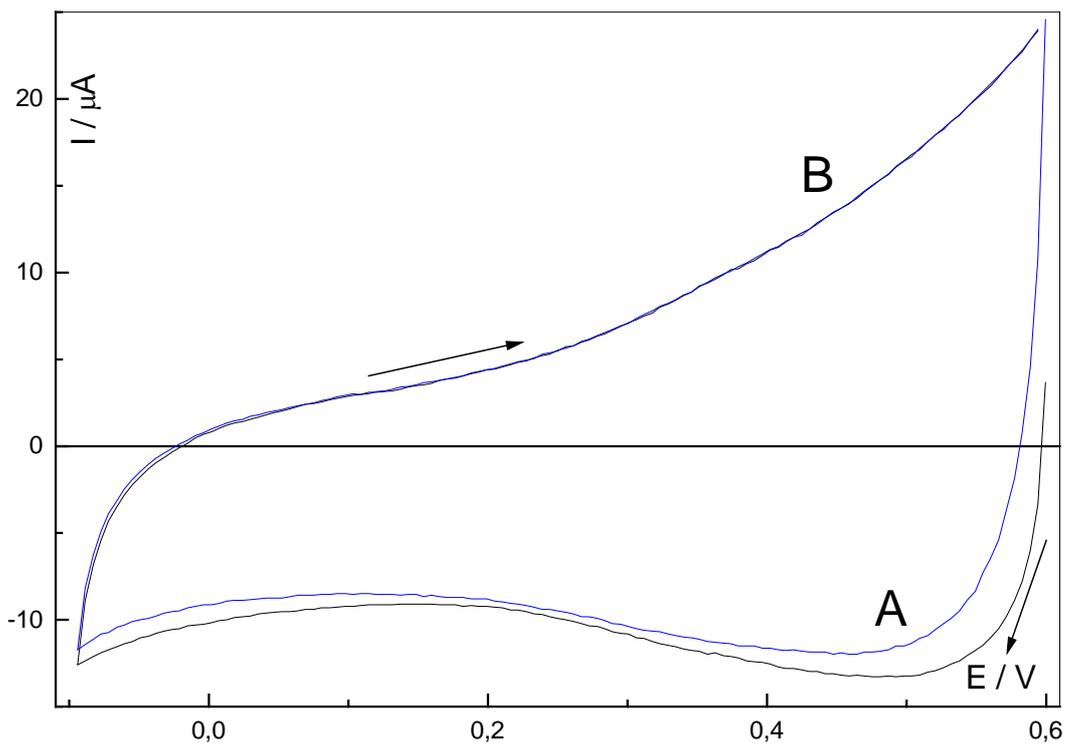


Figura 10. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$, $E_i = 0,6 \text{ V}$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

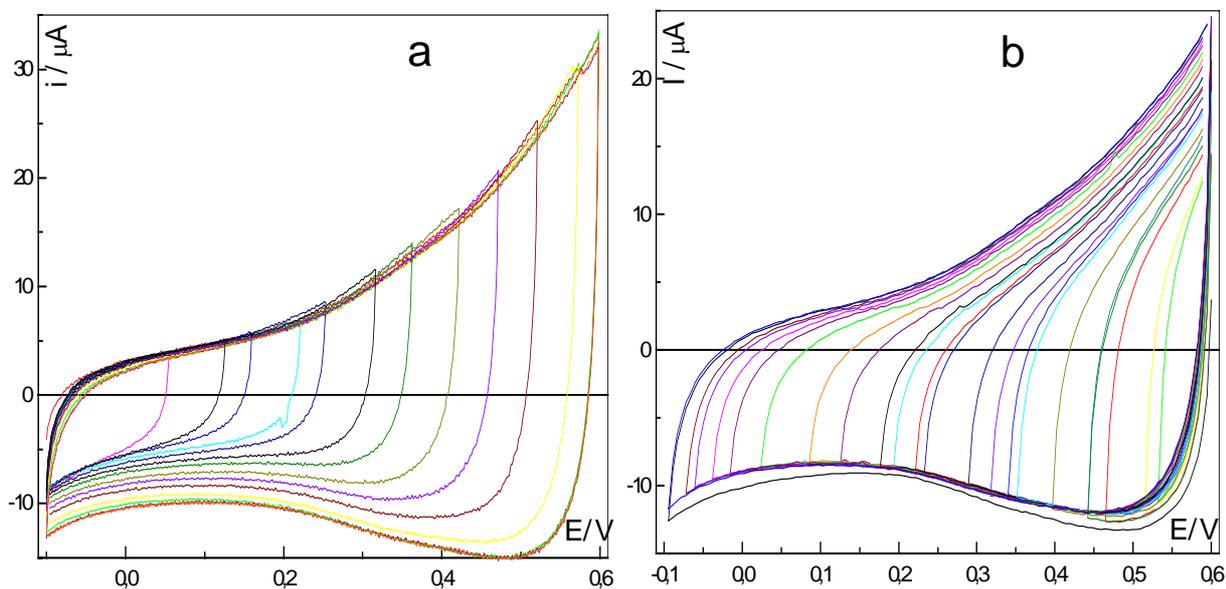


Figura 11. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ir puro, para diferentes valores de potencial de inversão durante a varredura anódica (a) e catódica (b); $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$ (HNO_3). $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Após a obtenção dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 11, procedeu-se a obtenção das imagens SEM, para verificação das condições da superfície, da microanálise por EDX e dos mapas de elementos, para verificação de impurezas e constatar a presença e distribuição de óxidos na superfície, se possível. Foram empregadas duas lâminas, uma utilizada nos estudos eletroquímicos anteriores e outra sem contato com as soluções (Figuras 12, 13 e 14). Comparando-se estas amostras é possível verificar em ambas a ausência de contorno de grãos e a presença de um grande número de imperfeições. Na Figura 12b a amostra encontra-se impregnada por cristais de KNO_3 , conforme pode ser observado a partir do resultado do mapeamento obtido para o irídio e o potássio (Figuras 13a e 13b, respectivamente) e do espectro de EDX (Figura 14), demonstrando a ineficiência do processo de lavagem empregado neste caso (lavagem por jatos de água Milli-Q, posteriormente substituída por imersão em água, agitada com o auxílio de agitador magnético).

O espectro de EDX (Figura 14) aponta para a ausência de oxigênio na amostra, denotando ausência de óxidos. Porém, convém observar que a penetração do feixe eletrônico não permite uma análise da superfície da amostra. Neste caso, a presença de oxigênio é observada na análise por XPS, que permite a análise de regiões mais superficiais da lâmina (item 4.2.4).

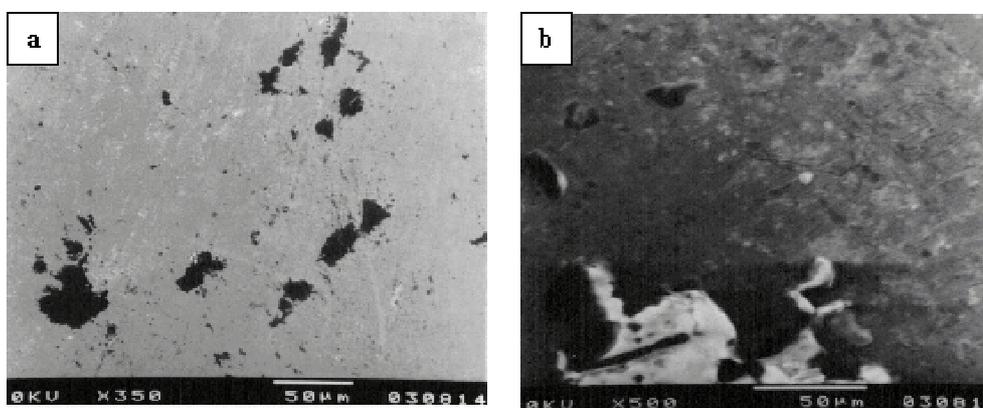


Figura 12. Imagens SEM obtidas para: a) amostra lavada com HNO_3 sem contato com a solução de eletrólito de suporte, ampliação = 350X; b) amostra posterior à realização dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte, ampliação = 500X. Energia do feixe: 20 kV Solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ molL}^{-1}$, pH 1 (HNO_3).

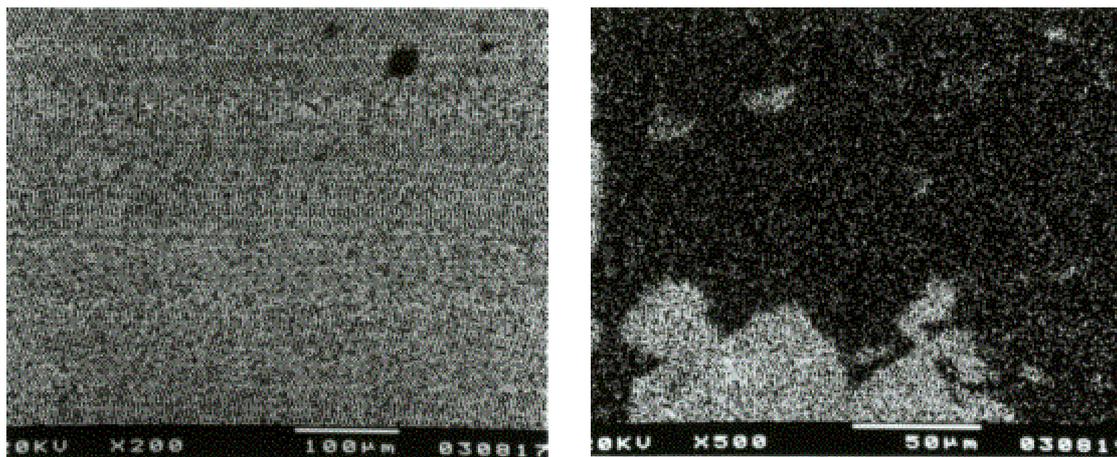


Figura 13. Mapas dos elementos Ir e K após obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte: a) Ir, ampliação = 200 X; b) K, ampliação de 500 X. Energia do feixe = 20 kV. Solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO_3).

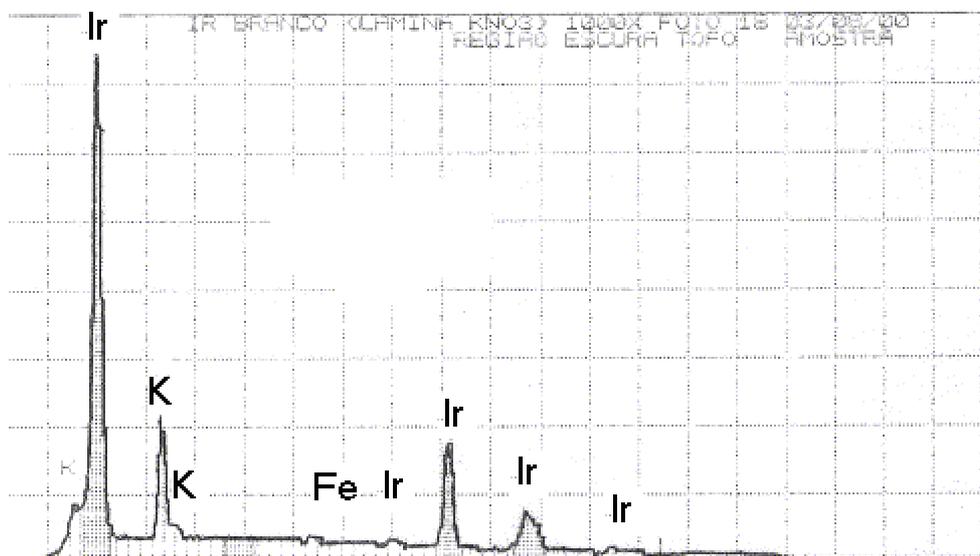


Figura 14. Espectro de EDX obtido para a amostra utilizada na obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de eletrólito de suporte; energia do feixe 20 kV; $\nu_{fs} = 8192$; tempo de amostragem = 300 s.

4.1.3 Difratometria de raios X

Os estudos realizados empregando-se uma lâmina de Ir sem qualquer contato com o Hg, devidamente lavada com detergente alcalino Extran e HNO_3 50% (v/v) confirmam somente a presença das raias do Ir (Tabela 1). A ausência de óxidos, neste caso, pode ser devido à espessura muito fina da camada desses óxidos.

Tabela 1. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a amostra de Ir sem contato com Hg, os valores experimentais da distância interplanar foram calculados empregando-se o programa AFDAR [89] e os valores tabelados obtidos a partir do protótipo [90]: $K\alpha_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$, passo = $0,05^\circ$, $4 \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

2θ experimental	2θ tabelado	d experimental	atribuição
41,18	40,67	2,1923	Ir
47,81	47,31	1,9025	Ir
69,56	69,14	1,3515	Ir
83,79	83,41	1,1544	Ir
107,00	106,73	0,9590	Ir

4.1.4 Análise por XPS

A técnica de análise por XPS consiste na remoção de camadas de átomos com o feixe de argônio e análise da composição superficial a uma profundidade de, aproximadamente, 10 \AA , permitindo uma análise da quantidade de mercúrio ou oxigênio que penetrou na amostra e da profundidade que estes atingiram.

A Tabela 2 apresenta o resultado, em percentagem atômica, da análise por XPS para a lâmina preparada por VCR em KNO_3 sem contato com o Hg durante os experimentos. A partir dos dados desta tabela observa-se a presença de uma grande quantidade de oxigênio, provavelmente, na forma de óxidos de Ir, o que está em concordância com os resultados obtidos anteriormente por XRD e com a suposição de que a diminuição da corrente capacitiva, proposta anteriormente, por VCR em eletrólito de suporte é resultado da diminuição da superfície do substrato devido ao rearranjo causado pela formação do óxido. À medida que se aprofunda na amostra a quantidade de óxidos diminui, permitindo uma maior quantidade de Ir metálico, porém, para as duas primeiras camadas, esta correlação é de aproximadamente 1:2 o que permite supor que, praticamente, todo o Ir superficial tenha sido oxidado à IrO_2 .

Observa-se, ainda, a presença de uma pequena quantidade de Hg(I) na segunda e sétima camadas que, se realmente for significativo para a técnica experimental, pode ser resultante da contaminação da lâmina pelo material de laboratório empregado (célula eletroquímica, garra-jacaré, eletrodo de referência etc). É importante salientar que, se houve a contaminação, houve um deslocamento considerável do Hg para o interior do substrato, o que mostraria a facilidade de difusão do mesmo. Porém, o mais provável é que tenha havido

apenas um sinal obtido na desconvolução dos picos dos espectros de XPS e, portanto, não há Hg.

Tabela 2. Análise por XPS para a lâmina de Ir tratada por VCR em meio de KNO_3 , sem contato com a solução de Hg(I) .

Ciclo	O (at%)	Ir (at%)	Hg (at%)	Ciclo	O (at%)	Ir (at%)	Hg (at%)
1	33,24	16,99	0,000	5	12,28	87,72	0,000
2	33,44	19,13	0,03	6	3,24	83,61	0,000
3	27,52	69,23	0,000	7	9,31	85,63	0,005
4	15,99	84,01	0,000	8	6,66	92,28	0,000

4.2.Sistema Pt-30%Ir/ KNO_3 1 molL⁻¹ (pH 1)

4.2.1 Voltametria Cíclica Repetitiva (VCR)

A Figura 15 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após a voltametria cíclica repetitiva (VCR) dos eletrodos de Pt-30%Ir em solução de eletrólito de suporte. Observa-se uma diminuição nos valores de corrente após a VCR de maneira análoga ao observado para o Ir. Conforme proposto para o Ir, tal diminuição pode ser atribuída a uma reestruturação do substrato conforme sugerem Arvíia e col. em trabalho com o substrato de Pt, empregando a técnica da voltametria de onda quadrada [69-71]. É importante notar sempre a ocorrência de pelo menos um pico catódico (pico A – E = 0,34 V) e um pico anódico (pico B – E = 0,86 V), devido à formação e redução de espécies oxigenadas de Pt, o que pode estar modificando a estrutura superficial do substrato.

Além do pico B, na região anódica é possível observar a presença do ombro B', no intervalo de 0,3 a 0,6 V. Comparando com as Figuras de 8 a 10 (sistema Ir/ KNO_3), observa-se que esta é a região de formação de óxido de Ir, assim, o pico B' foi atribuído à formação de óxidos de Ir e o pico B à formação de compostos de Pt contendo oxigênio, principalmente. A literatura [37,47-49,90] não reporta a existência de compostos de Ir contendo oxigênio e outros átomos. Porém, para a Pt são reportados alguns compostos que apresentam hidrogênio em sua composição (por exemplo, H_8PtO_6 e $\text{H}_2\text{Pt(OH)}_6$ [90]), assim, por não se ter certeza de que espécies estariam presentes no substrato no momento da voltametria cíclica, uma vez que todas as análises de XRD foram feitas *ex situ*, optou-se pelo emprego da expressão espécies contendo oxigênio ou espécies oxigenadas para as análises sobre a Pt-30%Ir.

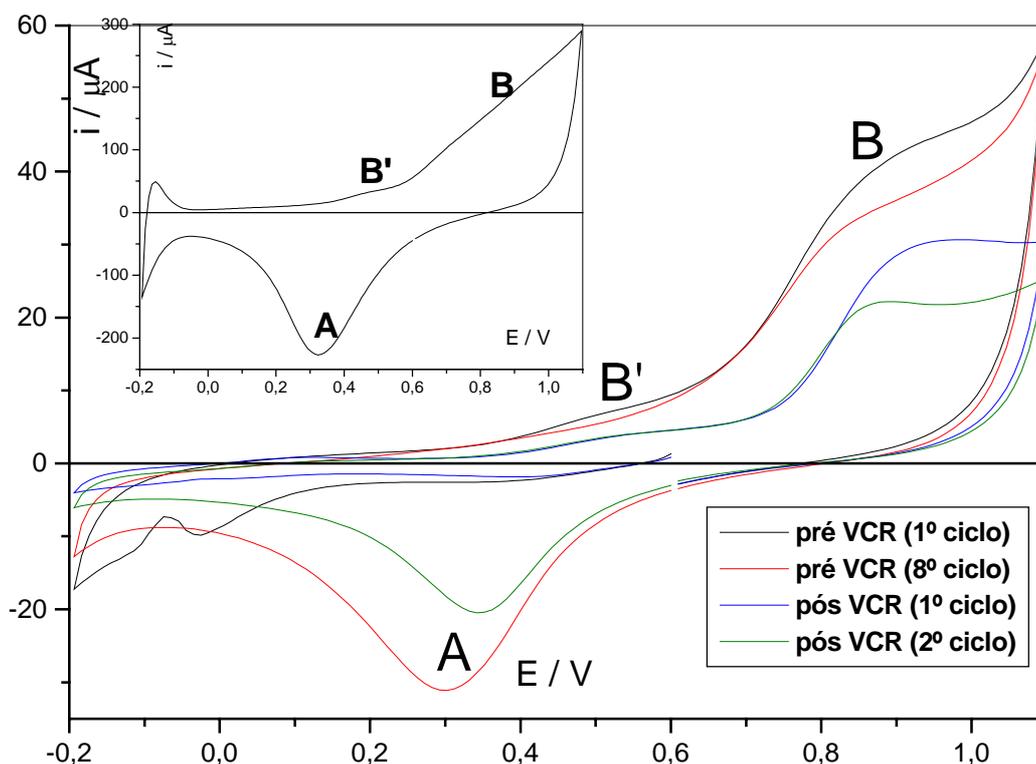


Figura 15. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre os eletrodos de Pt-30%Ir antes e após a VCR em solução de KNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$ (HNO_3), $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. No detalhe: milésimo ciclo obtido a $1,00 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$

De maneira análoga ao sistema Ir/Hg, foram feitas inversões de sentido da varredura no sentido de potenciais crescentes e decrescentes nesse intervalo para verificar o efeito do avanço de potenciais sobre o perfil dos voltamogramas (Figura 16).

Na Figura 16 observa-se que há uma relação de interdependência entre os picos A ($E = 0,34 \text{ V}$) e B ($E = 0,86 \text{ V}$) tanto na inversão no sentido de potenciais decrescentes (Figura 16a) quanto crescentes (Figura 16b). Estas inversões mostram que estes picos estão relacionados à formação / redução de espécies oxigenadas sobre a superfície do eletrodo. O cálculo das cargas catódica ($Q_c = 5,86 \mu\text{C}$) e anódica ($Q_a = 6,86 \mu\text{C}$) a partir do 3º ciclo do conjunto de voltamogramas apresentado na Figura 3a mostra que uma quantidade significativa (85%) do óxido formado é reduzido. Porém, da mesma forma que para o sistema Ir/ KNO_3 , uma parcela de óxido (~15%) permanece sobre o substrato.

Comparando-se estes cálculos àqueles realizados para o sistema Ir/ KNO_3 (Figura 10), observa-se que estes dois sistemas apresentam comportamento similar quanto à quantidade de óxidos formados e reduzidos durante a voltametria cíclica, comprovando assim a semelhança

esperada com o comportamento da liga tendendo para o comportamento do Ir puro, quando em eletrólito de suporte.

Uma vez que todos os sítios disponíveis na superfície do substrato estão tomados por espécies contendo oxigênio, a formação de uma nova camada é limitada. Essa constatação pode ser feita a partir do 4º e 5º ciclo na Figura 16a, onde a inversão ocorre antes do pico A, portanto, anterior à redução dos óxidos, e não se observa a formação do pico B. Da mesma forma, se não houver a formação dos óxidos no pico B, o pico A desaparece, isso pode ser observado a partir do 8º, 9º e 10º ciclos na Figura 16b.

Voltamogramas cíclicos com interrupção da varredura de potenciais até a condição $I = 0$ A (Figura 17) seguida da inversão no sentido da varredura nas regiões de potenciais crescentes e decrescentes, permitem evidenciar melhor essa relação de interdependência entre os picos A e B. Pode-se observar que a interrupção em um potencial na varredura decrescente de potenciais (sobre o pico A) permite uma melhor definição do pico B em virtude da remoção de uma maior quantidade de espécies oxigenadas, o que facilita sua posterior formação. Por outro lado, a interrupção da varredura sobre o pico B permite a formação de uma quantidade um pouco maior dessas espécies, conforme indica a carga maior do pico A. Convém ressaltar aqui o limite de formação dessas espécies devido à quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do eletrodo que não permite, mesmo diante de uma superfície com menor quantidade desses óxidos, que se forme uma quantidade significativamente maior dos mesmos ou que se deposite tal quantidade mesmo estando no potencial sua formação (Interrupção sobre o pico B seguida da inversão no sentido da varredura na região de potenciais crescentes). Nesta figura é possível observar, também, o surgimento do pico B' na região anódica, que desaparece após a interrupção da varredura no pico de corrente catódica e a conseqüente remoção de maior quantidade de espécies contendo oxigênio. Como discutido na Figura 15, a presença deste pico está relacionada, principalmente, à presença de óxidos de Ir.

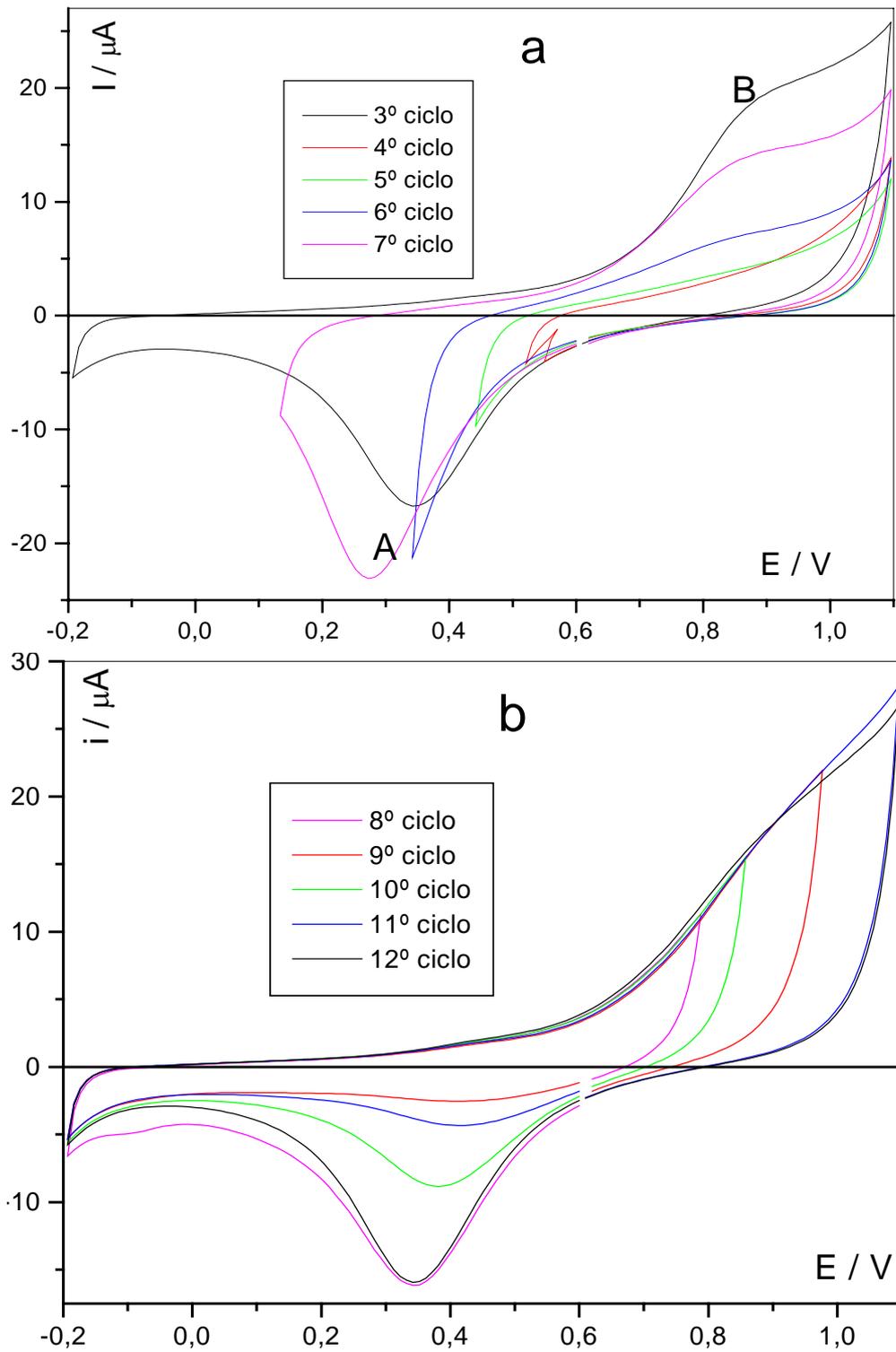
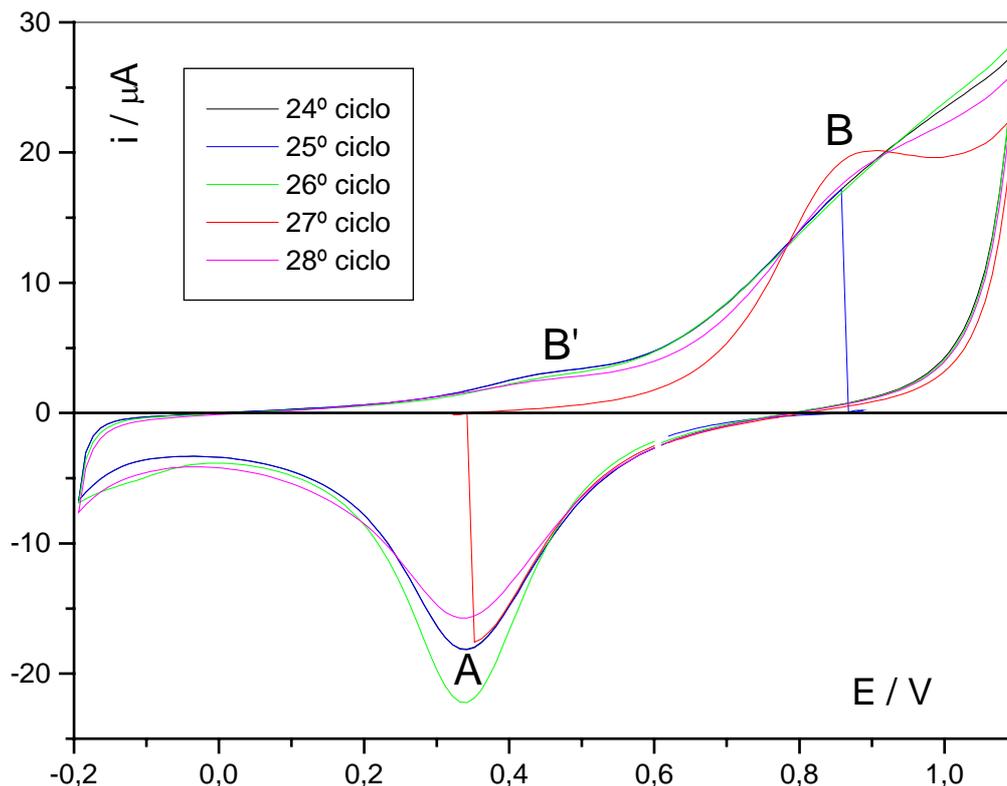


Figura 16. Voltamogramas cíclicos com inversões no sentido da varredura nas regiões de potenciais decrescentes (a) e crescentes (b) obtidos para o sistema Pt-30\%Ir/KNO_3 , $\text{pH } 1$ (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

Figura 17. Voltamogramas cíclicos com interrupção da varredura de potenciais até a



condição $I = 0 A$, seqüência da varredura no sentido inverso nas regiões de varredura de potenciais decrescentes e crescentes obtidos para o sistema Pt-30%Ir/ KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 V s^{-1}$.

4.2.2 Difratomia de raios X

Os estudos realizados empregando-se uma lâmina de Pt-30%Ir sem qualquer contato com o Hg, devidamente lavada com detergente alcalino Extran e HNO_3 50% (v/v) confirmam somente a presença das raia do substrato (Tabela 3). A ausência de compostos contendo oxigênio, neste caso, pode ser devido à espessura muito fina da camada de tais compostos, da mesma forma que para o Ir. Na literatura consultada não foram encontrados dados tabelados sobre o substrato de Pt-30%Ir.

Tabela 3. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a amostra de Pt-30%Ir sem contato com Hg. Os valores experimentais da distância interplanar foram calculados empregando-se o programa AFPAR [89]. $K\alpha_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$, passo = $0,05^\circ$, $4 \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

2θ experimental	d experimental	atribuição
40,13	2,2470	Pt-30%Ir
46,62	1,9482	Pt-30%Ir
68,08	1,3772	Pt-30%Ir
82,15	1,1733	Pt-30%Ir
86,65	1,1235	Pt-30%Ir
104,74	0,9734	Pt-30%Ir
119,01	0,8947	Pt-30%Ir

4.3. Estudo do sistema Ir/Hg

4.3.1 Voltametria Cíclica

A Figura 18 mostra os voltamogramas cíclicos com eletrodo de Ir, obtidos em solução contendo diferentes concentrações de íons Hg(I). São observados três picos na região de varredura no sentido de potenciais decrescentes: picos A ($E = 0,32 \text{ V}$), B ($E = 0,25 \text{ V}$) e B' ($E = -0,17 \text{ V}$). Estes picos estão associados à deposição do mercúrio a subpotencial (UPD), à deposição do mercúrio volumétrico e à redução de óxidos, respectivamente.

A região de potenciais crescentes apresenta cinco picos que podem ser mais bem visualizados a partir dos voltamogramas obtidos em baixas concentrações de Hg(I) ($0,17$ a $0,80 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, Figura 18a): pico C ($E = 0,25 \text{ V}$), pico D ($E = 0,29 \text{ V}$), pico E ($E = 0,45 \text{ V}$), pico F ($E = 0,51 \text{ V}$) e pico G ($E = 0,75 \text{ V}$).

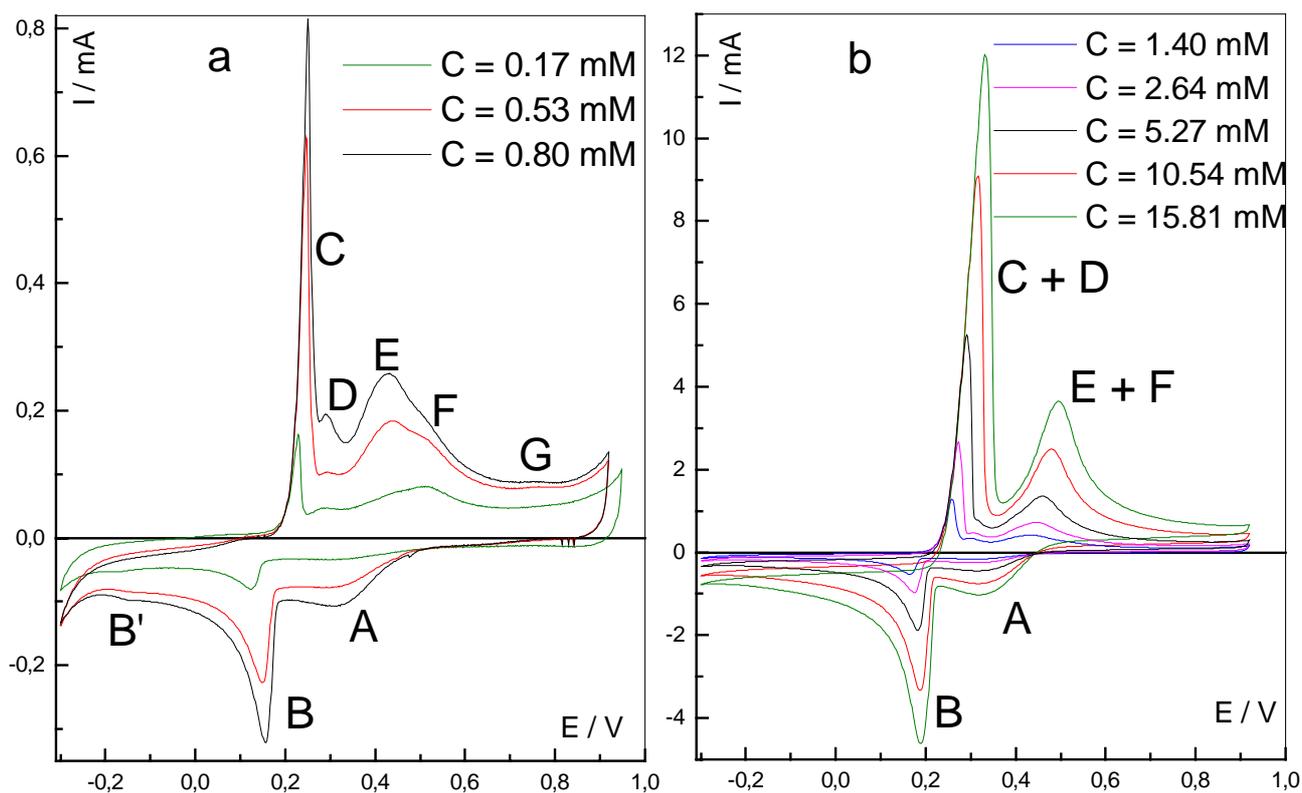


Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução / oxidação de Hg sobre o eletrodo de Ir a partir de diferentes concentrações de Hg(I). Programa de potenciais: $E_{inicial} = E_{final} = 0,3 \text{ V}$; $E_{\lambda 1} = -0,5$; $E_{\lambda 2} = 0,9 \text{ V}$; $\nu = 0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para os voltamogramas obtidos a altas concentrações de Hg(I), $C \geq 5,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, observam-se apenas dois picos na região de potenciais crescentes, associados à sobreposição dos picos C e D e dos picos E e F com o aumento da carga de Hg eletrodepositado. O pico G, provavelmente, está encoberto devido à falta de sensibilidade na escala de corrente, visto que este pico é muito pequeno se comparado aos demais e a escala de corrente sofre um aumento muito grande. Simultaneamente, verifica-se o deslocamento do pico E + F para valores de potenciais mais positivos.

Os picos referentes à varredura crescente de potenciais podem ser atribuídos a: pico C, oxidação do mercúrio volumétrico a Hg(I); pico D, oxidação do Hg(I) gerado em C a Hg(II) [37]; picos E e F, resultantes da interação Hg-substrato, oxidados a Hg(II) e; pico G, formação de óxidos de Ir (conforme discutido no item 4.2).

A variação da concentração nos permite inferir a menor reatividade do Ir frente ao Hg, quando comparado com a reatividade dos sistemas já estudados Rh/Hg [4] e Pt/Hg [3]. Para o sistema Ir/Hg verifica-se, mesmo em baixa concentração, a presença do pico C, oxidação do

Hg volumétrico, na região anódica e a ausência de picos após a redução do Hg volumétrico na região catódica (como observado para os sistemas Rh/Hg e Pt/Hg). Para estes sistemas, a formação de compostos intermetálicos consome o Hg volumétrico, gerando picos adicionais na região catódica e, conseqüentemente, o desaparecimento do pico de oxidação deste Hg na varredura crescente de potenciais para baixas concentrações ($C = 0,17 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg(I)).

Uma avaliação mais detalhada da presença dos picos E e F, de sua dependência com a carga de Hg volumétrico depositado e a interdependência entre os referidos picos, foi conduzida estudando os efeitos da inversão de potenciais (E_λ) durante a varredura de potenciais no sentido decrescente com pausa na varredura até a condição $I = 0 \text{ A}$ no sentido de potenciais crescentes. Os resultados obtidos empregando-se diferentes valores de E_λ estão apresentados nas Figuras 19a e 19b, para $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$, e concentração de Hg(I) $C = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que com o avanço de E_λ para potenciais mais negativos ($E_\lambda = 0,19; 0,040; -0,050; -0,16; -0,20 \text{ V}$) ocorre:

- 1) Inicialmente, o aparecimento de picos característicos da deposição e oxidação de um filme de mercúrio na condição de UPD ($E_\lambda = 0,19 \text{ V}$), picos A e E, conforme também verificado na literatura [37];
- 2) Posteriormente, o aparecimento do pico C e a concomitante intensificação do pico E ($E_\lambda = 0,040 \text{ V}$), que pode ser devida a um aumento da cobertura do substrato pelo Hg;
- 3) o aparecimento do pico F e sua intensificação para valores de E_λ superiores a $-0,050 \text{ V}$;
- 4) a presença de um ponto isopotencial ($E = 0,45 \text{ V}$), situação em que no mínimo duas espécies distintas estão presentes sobre o substrato, porém não na condição de equilíbrio [36].

Diferentes valores de E_λ também foram explorados para a região anódica, tendo-se fixado o E_λ catódico em $-0,20 \text{ V}$. Foi possível confirmar a presença dos picos E e F. Observou-se que, com o avanço do E_λ sobre o pico E, para a condição de $I = 0 \text{ A}$, o pico F foi sendo definido (Figura 19b). Fica claro, a partir desta figura, que com o avanço de E_λ na região do pico E há um comprometimento do pico F, possivelmente devido à sobreposição parcial desses picos.

A confirmação da existência dos picos E e F, de sua sobreposição e a inter-relação entre os mesmos foram verificadas a partir do estudo da desconvolução dos voltamogramas apresentados na Figura 19b.

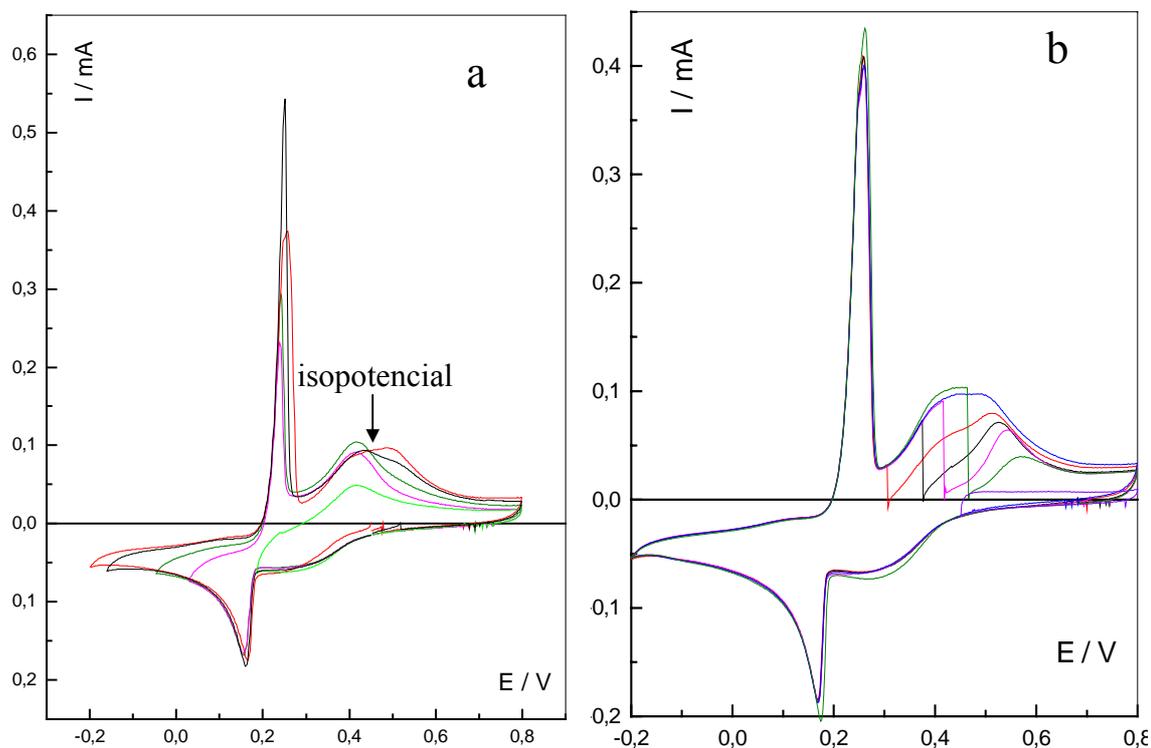


Figura 19. a) inversões no sentido da varredura na região de potenciais decrescentes; b) pausa na varredura de potencial na região de potenciais crescentes deixando a corrente diminuir a $I = 0$ A. $C = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 0,025 \text{ Vs}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados da desconvolução permitiram a separação dos picos e, portanto, uma melhor visualização dos mesmos isoladamente (Figura 20). Estes resultados revelam, para $E_\lambda \leq -0,050$ V, a presença dos picos E e F:

- 1) inicialmente há um predomínio do pico E sobre o pico F ($E_\lambda = -0,050$ V);
- 2) posteriormente, com o avanço de E_λ ocorre a intensificação do pico F em detrimento do pico E ($E_\lambda = -0,16$ V);
- 3) com o aumento da carga de Hg volumétrico ($E_\lambda = -0,20$ V) ocorre um predomínio do pico F sobre o pico E.

Considerando a presença do pico E e a sua interdependência na formação do pico F, o par de picos A e E, na condição de UPD, foi investigado para a concentração de Hg(I), $C_{\text{Hg(I)}} = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para valores de $0,0025 \leq v \leq 0,30 \text{ Vs}^{-1}$ (Figura 21).

Estes voltamogramas apresentam um comportamento de sistema reversível, sendo o pico A associado à formação de um filme de Hg depositado a subpotencial e mecanicamente

retido na superfície do substrato e o pico E estaria associado à oxidação do mercúrio depositado em A [37]. A corrente de pico (I_p) varia linearmente com v (Figura 22a) tanto para o pico A, região de potenciais decrescentes, como para o pico E, região de potenciais crescentes, o que é característico de um processo controlado por adsorção.

Os resultados da correlação $I_p / v^{1/2}$ como função de v (Figura 22b) revelam um comportamento distinto para os picos anódico e catódico (E, A). Para o pico E, verifica-se um acréscimo da razão $I_p / v^{1/2}$ com o aumento de v , como é esperado para sistemas controlados por adsorção. Com referência ao pico A observa-se uma diminuição da razão $I_p / v^{1/2}$ para baixos valores de v (0,0025 a 0,025 $V s^{-1}$), seguido de um subsequente aumento desta razão para valores de v superiores a 0,050 $V s^{-1}$. Esta diminuição na razão $I_p / v^{1/2}$, possivelmente está associada a um processo químico (adsorção seguida de desproporcionamento da espécie Hg(I)) seguido de um processo eletroquímico (mecanismo do tipo CE), o que, em parte, esta em concordância com o processo de deposição a subpotencial [37,48].

Procurou-se atribuir o pico E à oxidação de Hg metálico presente na superfície do substrato por interações físicas de curta distância, do tipo van der Waals [37].

Além dos picos A e E, é importante observar na Figura 21 a presença do par de picos G, na região de potenciais crescentes, e G', na região de potenciais decrescentes, referentes à formação e redução de óxidos de Ir, em concordância com as observações feitas nas Figuras 10 e 18 deste trabalho.

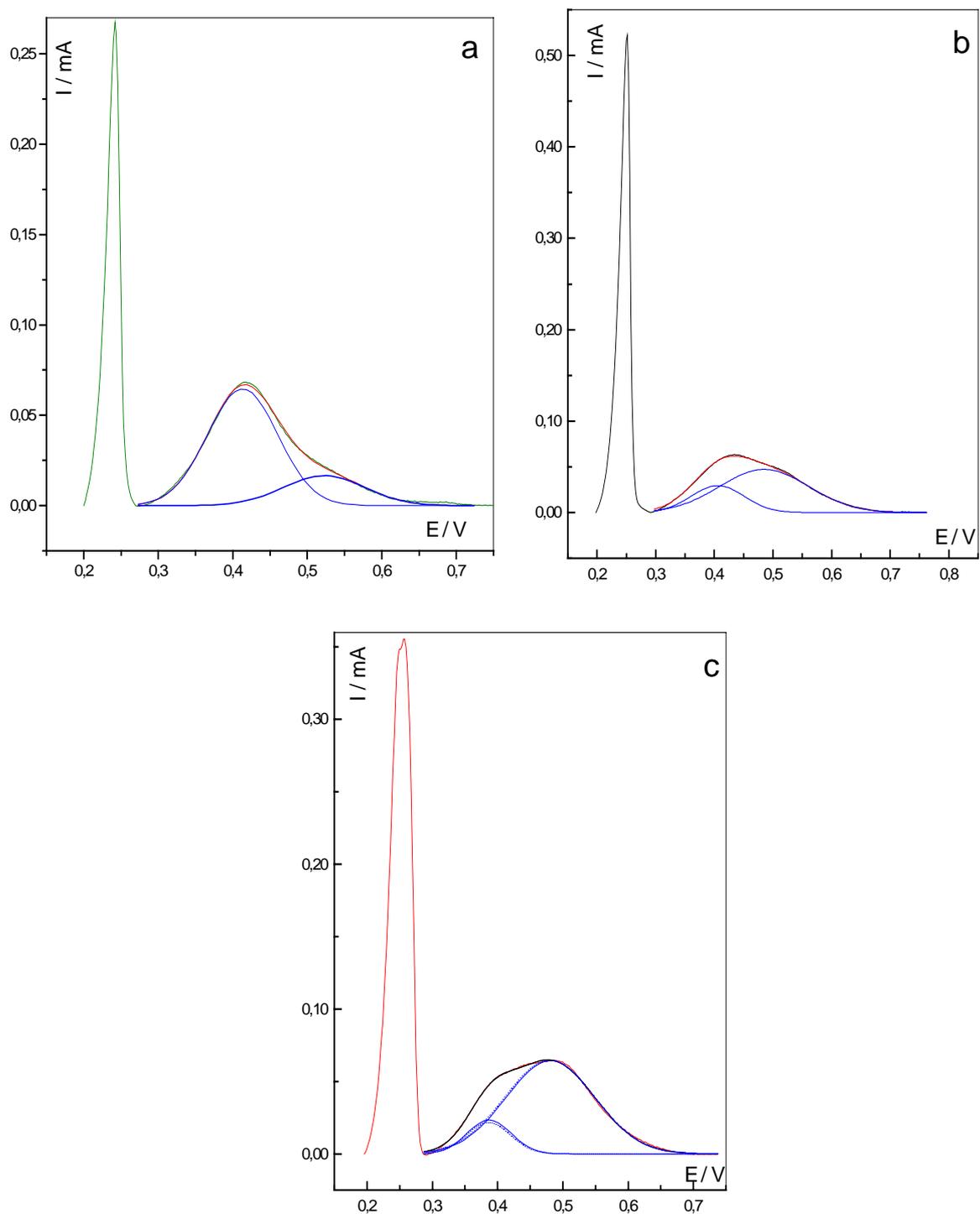


Figura 20. Desconvolução da região anódica dos voltamogramas da Figura 19a obtidos para $C = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\nu = 0,050 \text{ V s}^{-1}$: a) $E_{\lambda} = -0,049 \text{ V}$; b) $E_{\lambda} = -0,16 \text{ V}$; c) $E_{\lambda} = -0,20 \text{ V}$: (—) picos resultantes da desconvolução, (—) soma dos picos resultantes.

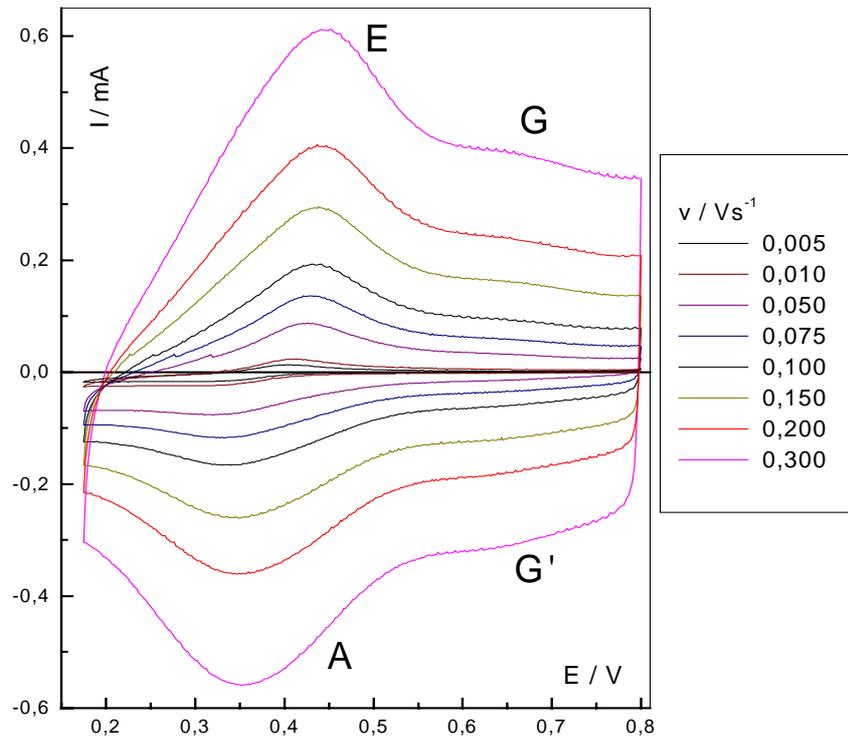


Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos para a deposição e oxidação do Hg a subpotencial em diferentes velocidades de varredura. $C = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $0,0025 \leq v \leq 0,300 \text{ V s}^{-1}$.

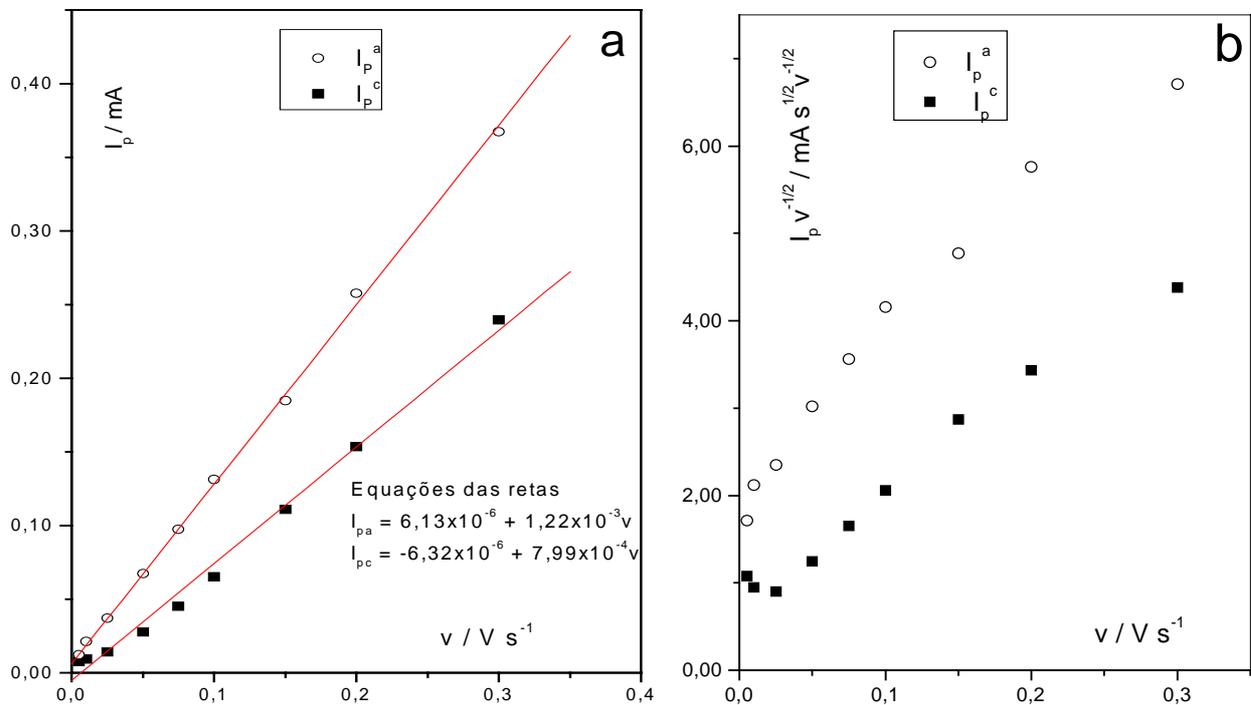


Figura 22. Correlações da corrente de pico e da função corrente para os processos de redução e oxidação do Hg(I) depositado a subpotencial (par A e E); a) I_p em função de v , b) $I_p/v^{1/2}$ em função de v

Estudos prévios mostram que, para os sistemas Rh/Hg e Pt/Hg, é possível obter filmes finos de compostos intermetálicos do tipo RhHg_2 e PtHg_4 , respectivamente, para concentrações de Hg(I) em torno de $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ [3,4,10] na ausência de Hg volumétrico, o mesmo não sendo possível para o sistema Ir/Hg [5,49], devido sua baixa solubilidade no Hg e a não formação de compostos intermetálicos, o que impossibilita o consumo de Hg na formação destes compostos, ao contrário do observado para os demais sistemas. Assim sendo, procurou-se diminuir a concentração do Hg(I) de tal modo que pudesse ser obtida apenas um filme de Hg, depositada em UPD, sem a presença de Hg volumétrico.

Como a menor concentração de trabalho empregada anteriormente fora $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, optou-se inicialmente em diminuir cinco vezes esta concentração, o resultado desta diminuição pode ser observado na Figura 23. É possível observar que para o primeiro ciclo a carga da UPD (pico A) está bastante diminuída porque em potencial de circuito aberto ($E_{ca} = 0,31 \text{ V}$) já ocorre a deposição de Hg sobre o Ir. A referida diminuição está associada ao processo de oxidação observado no início deste ciclo (Figura 23, 1º ciclo) removendo, portanto, parte do Hg resultante da UPD. Esta remoção parcial do Hg (UPD) ocorre pelo fato do potencial passar de $0,31 \text{ V}$ (condição de circuito aberto) para $0,50 \text{ V}$, potencial de início da varredura.

A presença dos picos B e C nesta figura indica que a concentração de Hg (I) não é suficientemente baixa para evitar a formação do Hg volumétrico. No entanto, convém destacar o aumento de intensidade desses picos (B e C) ao passar do primeiro para o segundo ciclo. Esse aumento pode ser explicado pelo processo de UPD. Durante o processo de deposição, nesta condição, o sistema permanece em repouso por quinze minutos e o Hg é depositado de maneira lenta, permitindo que ocorra uma melhor acomodação dos átomos de Hg, assim, é provável que uma quantidade maior de Hg seja depositada na condição de UPD, não havendo Hg disponível para a formação da fase volume. Posterior à remoção desta monocamada, para os ciclos subseqüentes, o mercúrio é depositado rapidamente, não dando tempo para o sistema se organizar e, portanto, ocorre a deposição de mercúrio volumétrico. Desta forma, é importante, ainda, observar que o aumento dos picos B e C ocorre de maneira concomitante à diminuição do pico D, demonstrando que a quantidade de Hg depositado na condição de UPD, para os voltamogramas cíclicos subseqüentes, é menor do que a quantidade depositada na condição de circuito aberto.

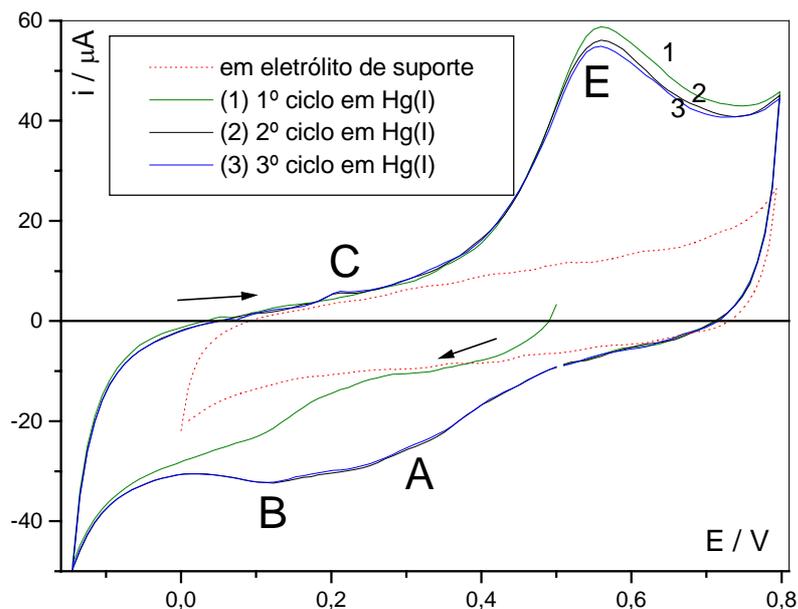


Figura 23. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre eletrodo de Ir puro para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, eletrólito suporte KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Desta forma, o aparecimento do Hg volumétrico (pico C, Figura 23) sugeriu que fosse diminuída ainda mais a concentração de Hg(I) em solução. Os voltamogramas cíclicos obtidos para a concentração de Hg(I) $3,51 \times 10^{-6}$ e $3,51 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ encontram-se nas Figuras 24 e 25, respectivamente. A partir da Figura 25 pode-se observar apenas a presença do filme de Hg depositado na condição de UPD, sem a presença de Hg volumétrico; mesmo para os ciclos subsequentes. A diminuição da carga de Hg no pico E (curvas 1, 2 e 3, Figura 24) pode ser atribuída à diminuição da concentração de Hg presente na região da camada de difusão em relação ao seio da solução, durante a realização dos voltamogramas subsequentes, pois, sendo a concentração de Hg(I) muito baixa, esta perda é perceptível.

Para verificar o comportamento dos picos A e E foram obtidos voltamogramas efetuando a inversão do sentido de varredura em vários potenciais na região de potenciais decrescentes (Figura 26). Nota-se a independência dos picos A e E com a deposição e oxidação de Hg volumétrico e com o avanço de potenciais, pois o perfil desses picos permanece praticamente inalterado com as inversões de potencial e a carga do pico E depende apenas da quantidade de Hg depositada no pico A.

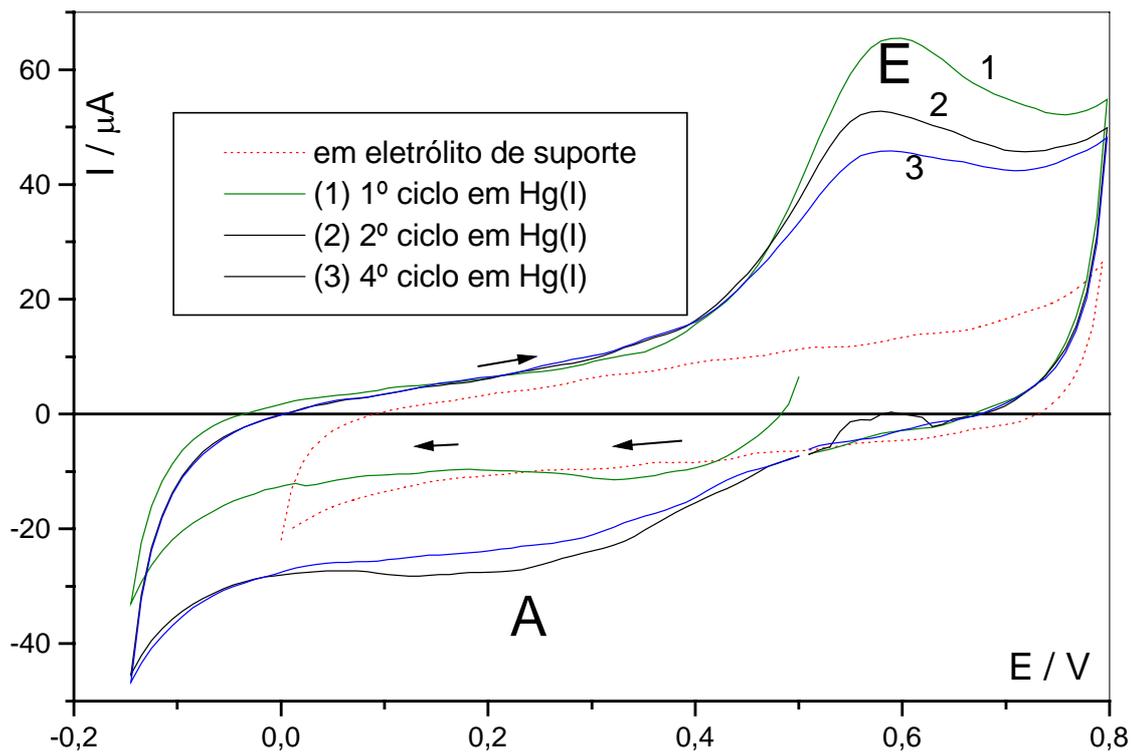


Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre eletrodo de Ir puro para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, eletrólito suporte $\text{KNO}_3 \text{ C} = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

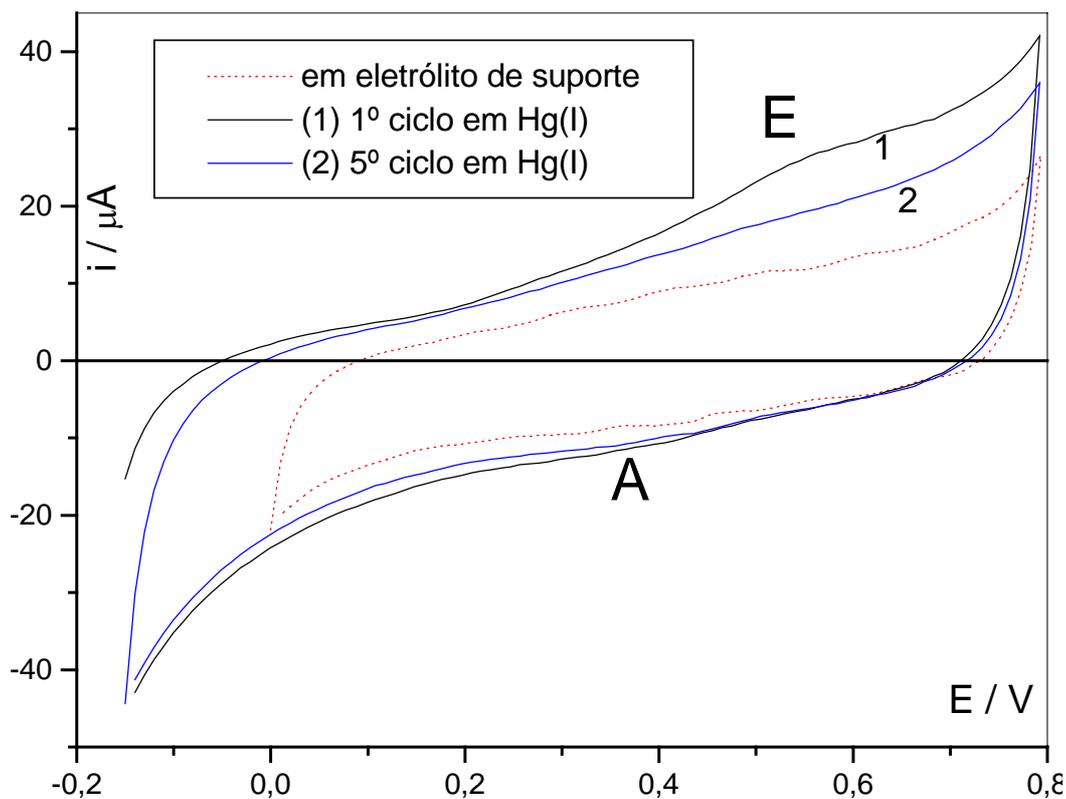


Figura 25. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre eletrodo de Ir puro para $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, eletrólito suporte $\text{KNO}_3 \text{ C} = 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

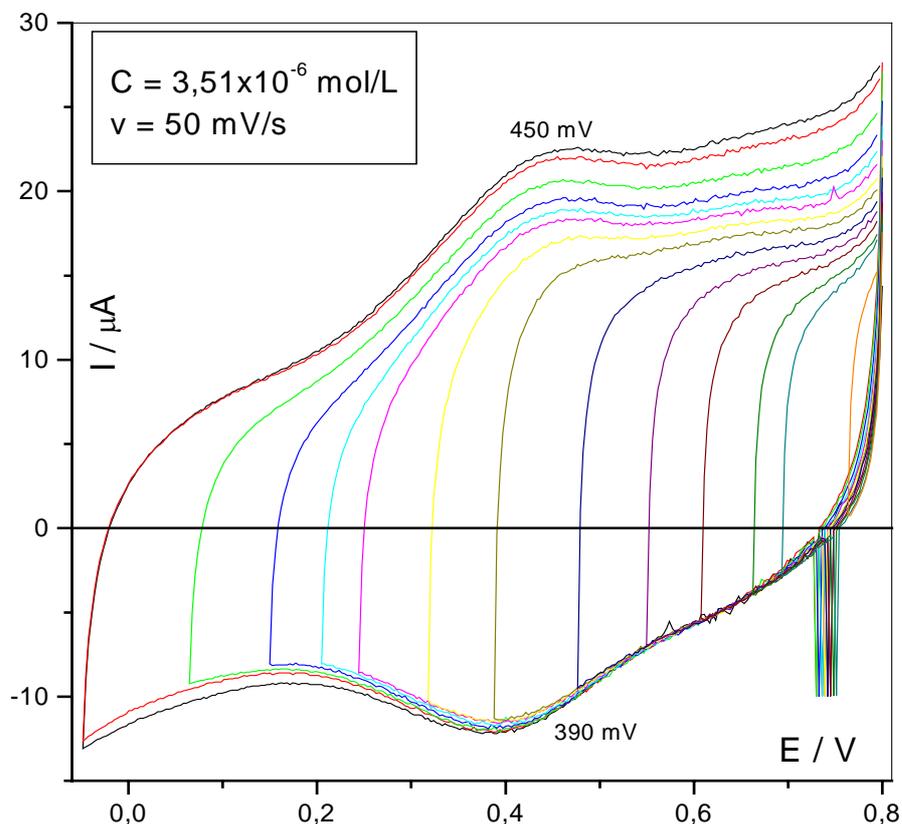


Figura 26. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ir puro com inversão no sentido da varredura catódica: $C_{\text{Hg(l)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH } 1$; $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

As Figuras 27, 28 e 29 mostram as imagens SEM, os mapas de Hg e o espectro EDX, respectivamente, obtidos para os eletrodos de Ir preparados empregando $C_{\text{Hg(l)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. As imagens SEM (Figura 27) sugerem uma superfície não atacada e, possivelmente, livre da presença de Hg volumétrico, mas com imperfeições, como observado anteriormente (Figura 12). No entanto, a microanálise por EDX revelou a presença de Hg na superfície do substrato de Ir (Figura 29a), confirmada a partir do mapa de Hg (Figura 28a). A confirmação de que se trata realmente de Hg e não de ruído pode ser feita por comparação com a Figura 28b (micrografia do ruído; o ruído foi previamente subtraído do mapa empregando os recursos disponíveis no microscópio eletrônico de varredura). Os mapas têm importância fundamental na verificação da distribuição superficial do Hg, que, no caso do Ir é distribuído homogeneamente sobre o substrato, principalmente, devido à ausência de contornos de grãos. O resultado da microanálise por EDX obtido para a região de contato do substrato com a “garra-jacaré” (Figura 29b) permite evidenciar a contaminação do substrato por ferro proveniente da garra, demonstrando a facilidade com que a amostra pode ser contaminada e que, portanto, todos os cuidados na limpeza não se constituem em exageros.

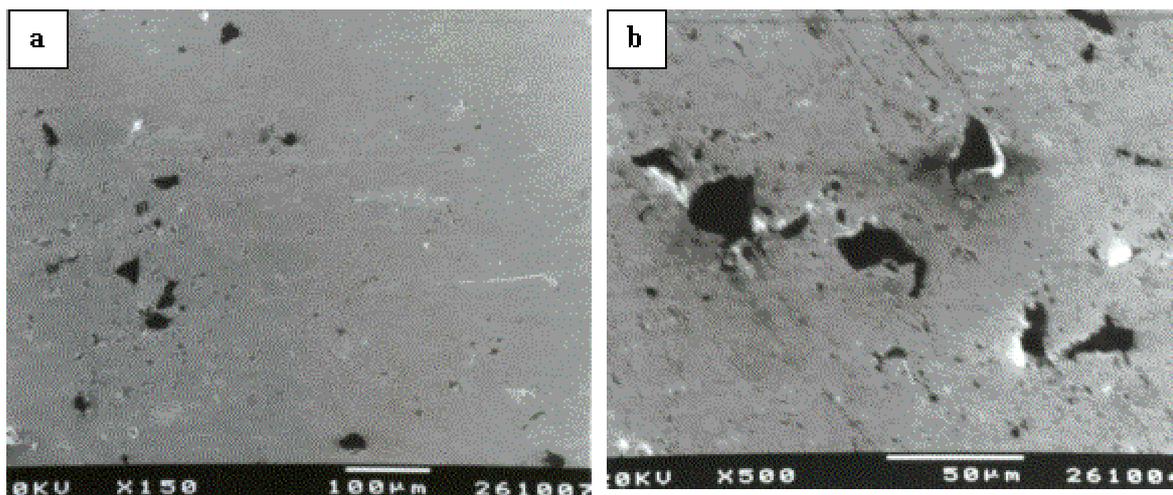


Figura 27. Imagens SEM obtidas para substrato de Ir posterior à remoção do Hg: $C_{\text{Hg(l)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO_3)), energia do feixe: 20 kV: a) ampliação: 150X; b) ampliação: 500X.

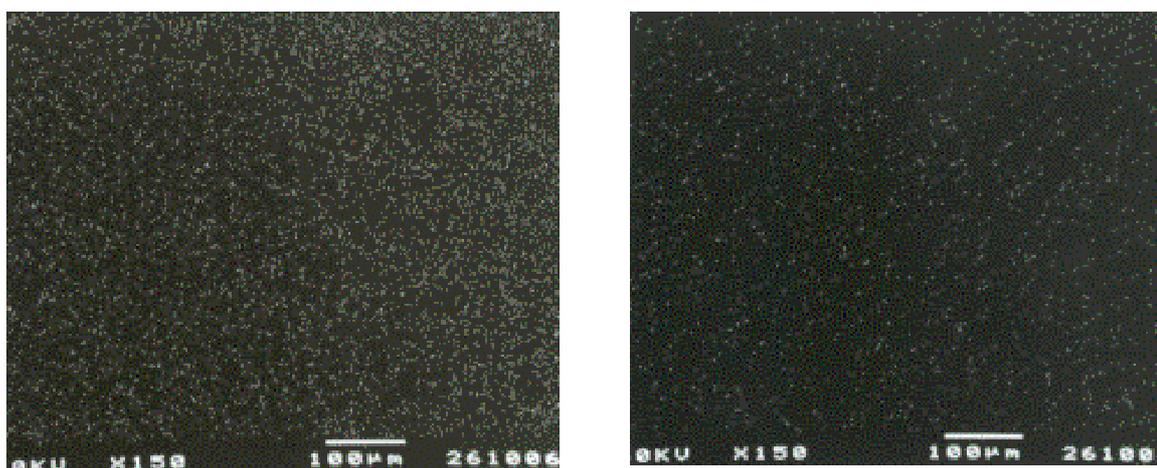


Figura 28. a) mapa de Hg obtido sobre a superfície do substrato de Ir: Energia do feixe: 20 kV, ampliação: 150X $C_{\text{Hg(l)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO_3)); b) mapa do ruído: energia do feixe 20 kV, ampliação: 150X.

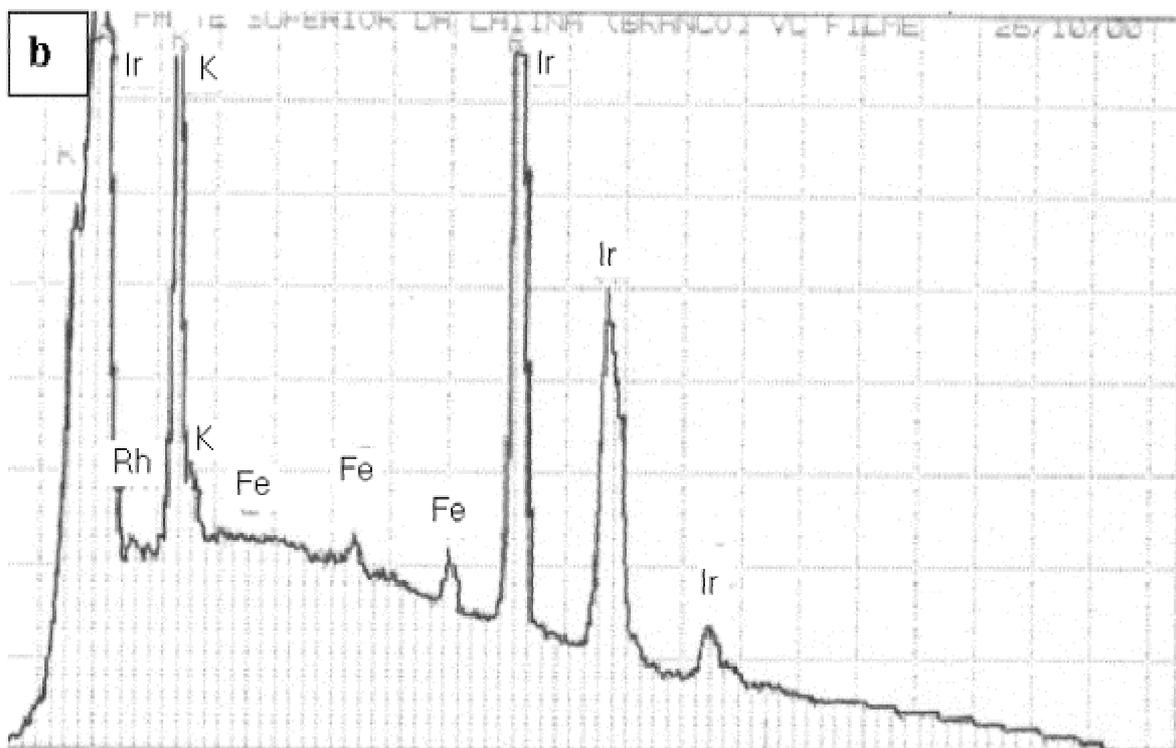
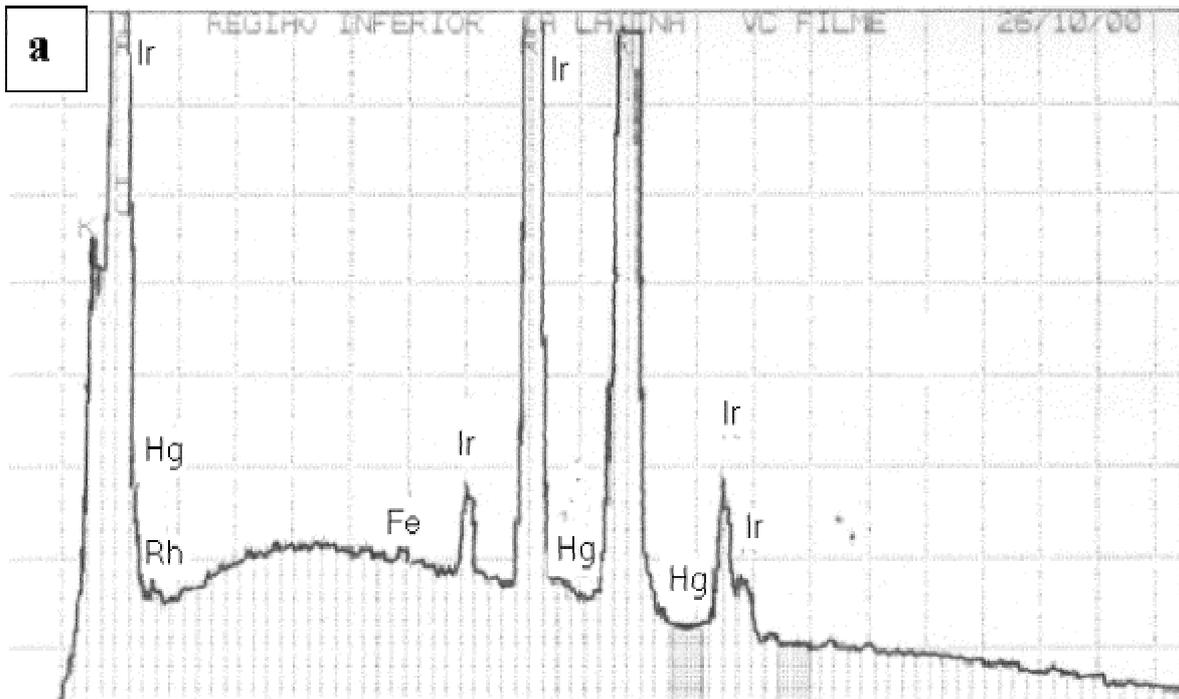


Figura 29. Espectros de EDX obtidos para substrato de Ir posterior à remoção do Hg: $C_{\text{Hg}(l)} = 3,51 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 (HNO_3)); energia do feixe 20 kV; vfs= 4096 tempo de amostragem: 300 s. a) região de contato com a solução; b) região de controle.

Com base nos resultados anteriores, e para confirmar que não havia influência da presença do Hg (I) da solução sobre o perfil I-E dos voltamogramas da remoção do Hg, repetiu-se os experimentos apresentados nas Figuras de 23 a 25, procedendo-se o depósito do Hg como descrito anteriormente, porém, trocando-se a solução contendo Hg(I) por solução de eletrólito de suporte para a oxidação do Hg previamente eletrodepositado. Tomou-se o cuidado, durante a troca de solução-matriz, de lavar oito vezes a célula para minimizar a presença do Hg(I) solução. Posterior à troca da solução-matriz foi obtido o voltamograma para a oxidação do Hg (Figura 30). Verifica-se que posterior à troca, o perfil da região anódica permanece inalterado, se comparado com a Figura 24 (condições experimentais idênticas). Comportamento desta natureza é indicativo de que a presença do Hg(I) em solução não exerce influência sobre o processo de dessorção do Hg depositado na condição de UPD.

Para uma segunda amostra, entre as etapas de deposição e oxidação do Hg, o eletrodo foi submetido à análise por microscopia eletrônica de varredura. As imagens SEM (Figura 31) e os espectros de EDX (Figura 32), no entanto, não mostram a presença do Hg. A não detecção do Hg sugere concentrações inferiores aos limites de detecção das técnicas empregadas (equipamentos), uma vez que, posterior às análises de superfície foi observado uma carga igual a $607 \mu\text{C cm}^{-2}$, referente à remoção do Hg presente sobre o Ir.

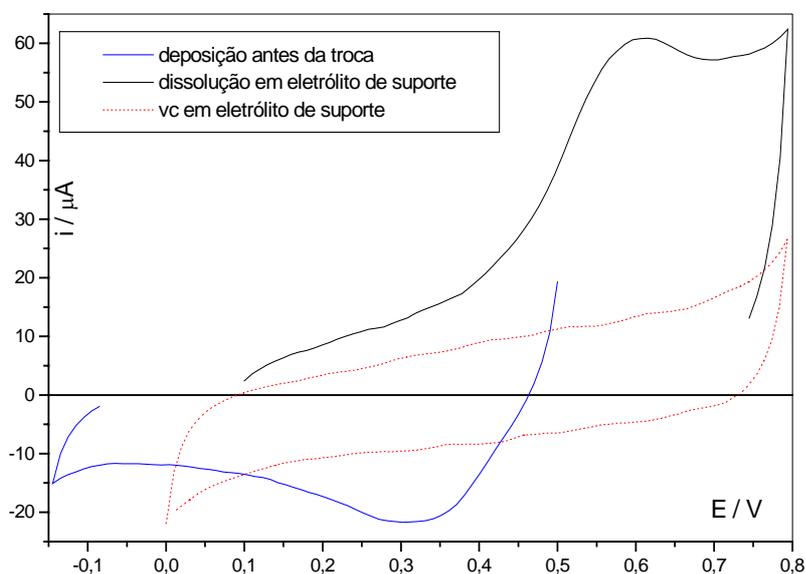


Figura 30. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro antes e após troca de solução-matriz: a) após 20 min para desaeração na condição de circuito aberto, sob agitação, $C_{\text{Hg(I)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$; b) oxidação do Hg posterior a troca de matriz, $\text{KNO}_3 \text{ C} = 1,00 \text{ mol l}^{-1}$, pH 1. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

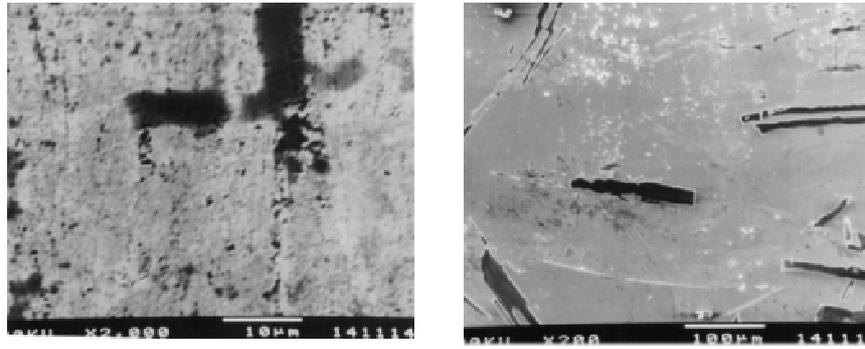


Figura 31. Imagens SEM obtidas para o Ir com Hg depositado na condição de UPD anterior à oxidação no eletrólito suporte: KNO_3 , $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(l)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; energia do feixe 20 kV: a) região de contato com Hg(l): ampliação: 2000X; b) região de controle: ampliação: 200X.

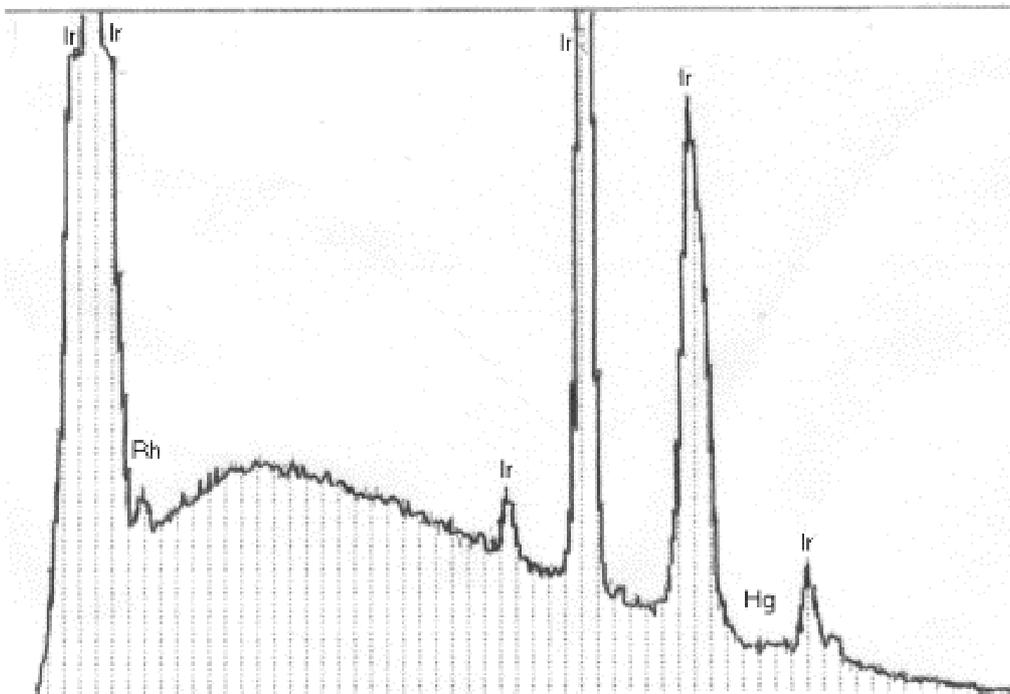


Figura 32. Espectros de EDX obtidos para o Ir posterior à remoção do Hg: eletrólito de suporte: solução de KNO_3 , $C = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $C_{\text{Hg(l)}} = 3,51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; energia do feixe: 20 kV; vfs= 4096; tempo de amostragem: 300 s.

4.3.2 Influência da VCR em solução aquosa de KNO_3 1 mol L^{-1} (pH 1) sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o Ir.

Com o objetivo de estudar o efeito da VCR das lâminas sobre o perfil I-E dos voltamogramas foi preparada uma nova lâmina de Ir seguindo o procedimento de VCR descrito anteriormente (item 3.1.1). Foram obtidos voltamogramas cíclicos para as referidas lâminas empregando-se uma concentração $C_{\text{Hg(l)}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 33).

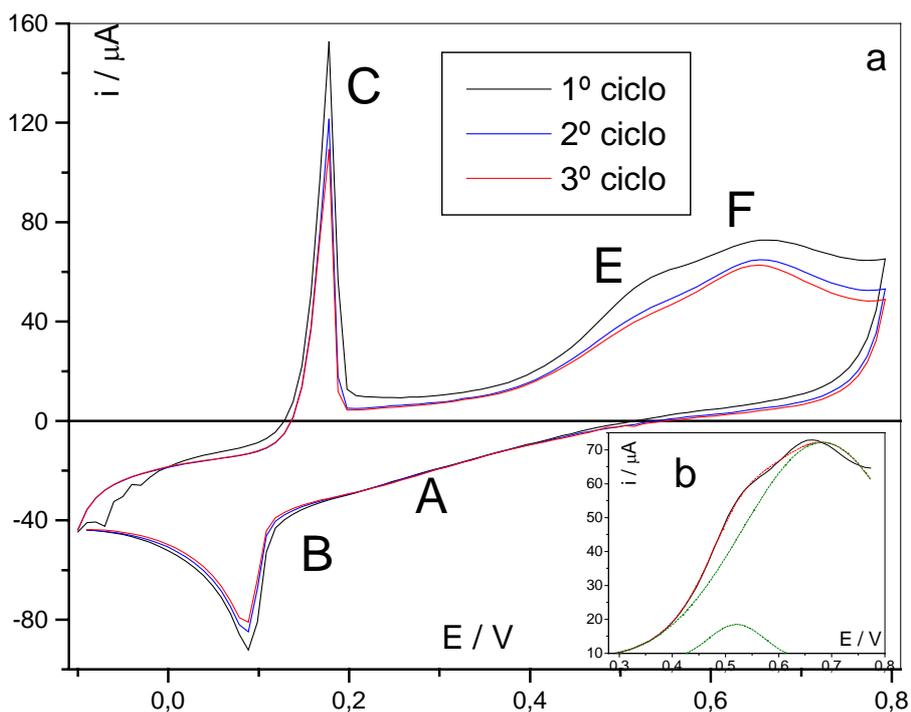


Figura 33. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ir puro, para o processo de deposição e oxidação do Hg após a VCR em solução de eletrólito de suporte: $C_{\text{Hg(l)}} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Detalhe: desconvolução do 1º ciclo (curva preta)

Pode-se notar os picos E e F na região de potenciais crescentes, em concordância com a Figura 18. A desconvolução desta região do voltamograma mostra claramente a presença destes dois picos (detalhe (b), Figura 33).

A diferença de potenciais observada entre os picos E e F (160 mV) sugere a possibilidade de tratarem-se de espécies de natureza distinta. Sendo o pico E atribuído à oxidação de uma monocamada de Hg sobre o substrato, o pico F pode, talvez, ser atribuído à oxidação de Hg difundido para a camada sub-superficial do substrato ou oxidação de Hg(I)

co-adsorvido com o Hg metálico sobre o substrato, conforme já observado para o substrato de Au [53].

A diferença entre as cargas anódica total (574 μC) e catódica total (478 μC), observada para as regiões de varredura crescente e decrescente de potenciais, respectivamente, do voltamograma da Figura 33, 1º ciclo, pode estar relacionada à deposição de Hg adicional ocorrida em potencial de circuito aberto, durante o período de desaeração do sistema (15 min). Entretanto, observa-se praticamente a mesma carga para a curva c (terceiro ciclo), sendo a carga catódica total (459 μC) e a carga anódica total (438 μC), resultando numa diferença de apenas 21 μC , o que sugere que todo o Hg eletrodepositado pode ter sido removido. A pequena carga catódica remanescente pode sugerir a presença de Hg difundido para as subcamadas do substrato de irídio [5,6]. Esta proposta está em concordância com os resultados da análise por XPS e análise térmica, discutidos nos itens 4.4.6, 4.4.3.5 e 4.4.4.5 deste trabalho.

Com o objetivo de investigar a difusão do Hg para as subcamadas do substrato foram obtidos voltamogramas cíclicos contínuos em presença de Hg (I) ($1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) até a obtenção de um voltamograma cíclico estável (130 ciclos). Os voltamogramas cíclicos resultantes deste estudo estão representados na Figura 34 (1º, 2º, 5º, 10º, 20º, 50º, 90º, 110º, 130º ciclos).

Paralelamente, uma segunda lâmina não submetida à VCR (apenas lavada em solução de HNO_3 50%(v/v) em banho de ultra-som por 40 min) foi estudada empregando-se o mesmo procedimento experimental. O voltamograma resultante, em comparação com o voltamograma 130 da Figura 34, está representado na Figura 35, onde observa-se, claramente, uma menor reatividade por parte do Ir não submetido ao tratamento de VCR frente ao substrato tratado e a ausência do pico E.

Com o aumento do número de ciclos, observado a partir da Figura 34, verifica-se o aparecimento do pico E, porém, não um aumento da intensidade de corrente. É importante observar que os picos A, B, C e F têm sua intensidade de corrente diminuída, possivelmente como consequência da perda de Hg(I), a partir da camada de difusão para o seio da solução. No entanto, os picos A e E, para os ciclos de 90 a 130, virtualmente permanecem invariáveis, de forma similar ao que ocorre com o pico F.

A observação do 1º ciclo da Figura 34 sugere que o pico F é composto, porém, sua desconvolução não permitiu confirmar esta hipótese. A desconvolução dos picos dos demais voltamogramas apresentados na Figura 34 revela que o pico F é um pico composto, contendo o pico E já nos primeiros ciclos, porém, como a carga do pico F é muito maior, comparada

com a carga do pico E, este pico aparece como um ombro no pico F. Então, para ciclos superiores ao 5^o, tanto na desconvolução quanto na figura original, é observada a presença do pico E e sua carga apresenta pouquíssima variação. Da mesma forma, a carga do pico A permanece praticamente constante com o aumento do número de ciclos, e a razão Q_A/Q_E aproxima-se do valor unitário.

Assim, seria plausível, num primeiro momento crer que o pico E estaria associado à remoção de mercúrio depositado na condição de UPD, sobre a região do substrato livre de óxidos. O pico F, por sua vez, estaria associado ao Hg difundido para a região sub-superficial do substrato e alojado nas suas imperfeições.

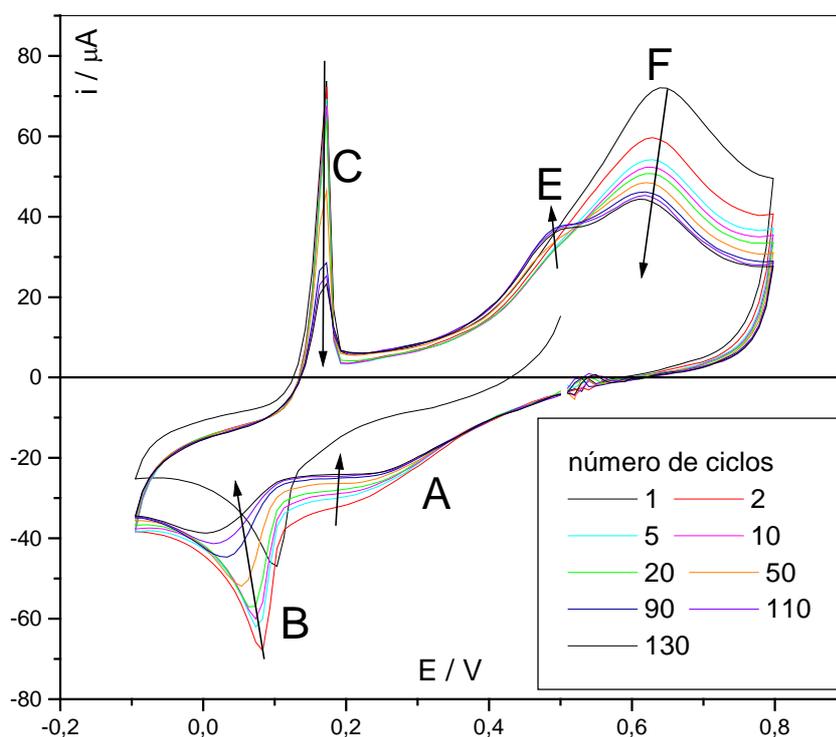


Figura 34. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre o eletrodo de Ir puro para o processo de deposição e oxidação do Hg após VCR, apresentando os voltamogramas obtidos para diferentes ciclos, conforme indicado na figura. $C_{Hg(l)} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Tais possibilidades estão sustentadas, num primeiro momento, na comparação dos dados referentes ao ΔE experimental (diferença de potencial medido entre o potencial do pico C e os potenciais dos picos E e F) com os valores teóricos para a correlação $\Delta E - \Delta \phi$ dos elementos puros Au, Pt, Rh, Ir, interagindo com o Hg metálico [37]. A partir dessa relação, metais que não formam compostos de natureza covalente com o Hg apresentam valores de ΔE aproximadamente iguais aos previstos a partir da correlação $\Delta E - \Delta \phi$. Nesta situação, o valor de

ΔE esperado para interações de caráter meramente físico (ligações de curta distância, interações eletrostáticas), para o sistema Ir/Hg é da ordem de 320 mV. Valores maiores do que 320 mV são previstos para sistemas nos quais se observam contribuições significativas de ligação covalente [37]. Desta forma, se compararmos os valores experimentais observados para $\Delta E^{(E-C)}$ e $\Delta E^{(F-C)}$, 350 mV e 460 mV, respectivamente, poderia-se sugerir uma interação de caráter físico para o pico E e uma interação com um caráter mais covalente para o pico F. Este caráter covalente pode ser atribuído a uma interação Hg-substrato com o Hg ocupando sítios sub-superficiais vazios, em substituição aos átomos de Ir na própria rede cristalina. Neste caso a desestruturação causada ao substrato é pequena devido à pequena diferença de raio covalente entre os elementos ($r_{Ir} = 1,27 \text{ \AA}$ e $r_{Hg} = 1,49 \text{ \AA}$) e a formação de uma solução sólida é pertinente, como será discutido adiante na análise por XPS (item 4.4.3.5).

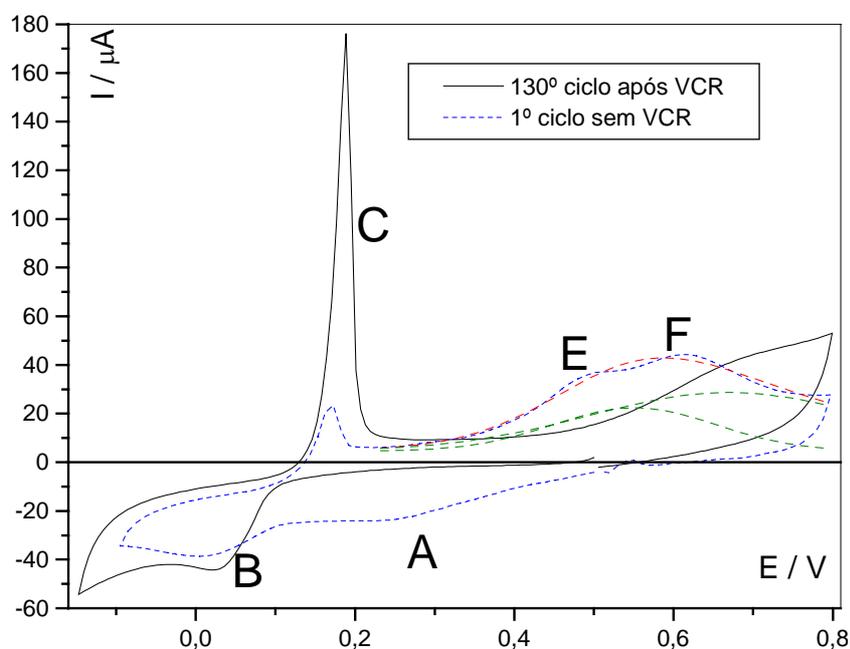


Figura 35. Voltamogramas cíclicos obtidos sobre Ir puro com e sem VCR; $C_{Hg(l)} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, $pH 1$; $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. $T = (25 \pm 1) ^\circ C$.

Uma outra hipótese, discutida com mais detalhes adiante (item 4.4.7), é que o pico F seja atribuído à formação de óxidos e o pico E à oxidação da monocamada de Hg. Esta hipótese toma consistência maior quando se observa o substrato não submetida à VCR, pois não se observa a UPD (devido à presença de óxidos no substrato) mas há a presença do pico em $E = 0,65 \text{ V}$. Como não há a formação da monocamada em UPD, todo o Hg disponível é depositado na forma de Hg volumétrico (pico B) e, portanto, oxidado nesta forma (pico C).

A Figura 36 mostra alguns dos voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes E_{λ} na região de potenciais decrescentes, mantendo-se o potencial constante durante 30 s. A varredura de potencial foi iniciada em +0,4 V no sentido da diminuição dos valores de potenciais, com $E_{\lambda c}$ iguais a 0,35, 0,25, 0,18, 0,02 e -0,25 V. Para $E_{\lambda c} > 0,15$ V observa-se, na região de varredura crescente de potenciais, apenas um ligeiro aumento de corrente, sem a presença de picos (região dos picos E e F). Na região de potenciais crescentes verifica-se um máximo largo e de baixa intensidade centrado em 0,45 V para $E_{\lambda c} > 0,25$ V. Para $E_{\lambda c} = 0,18$ V verifica-se, também, um aumento de corrente anódica ao redor de 0,65 V. O aumento de corrente observado em ca. 0,45 V, também para esta situação, pode ser associado à remoção de um filme de Hg depositado em subpotencial [37].

O voltamograma obtido após um tempo de espera de 30 s no potencial de 0,02 V, onde há a deposição de Hg volumétrico, permite sugerir que a interrupção da varredura neste potencial de deposição tem influência tanto no pico de oxidação de Hg volumétrico quanto nos picos E e F do voltamograma, quando comparado aos demais voltamogramas desta figura. Verifica-se, assim, que ocorre um aumento destes picos e do pico C (Hg volumétrico), demonstrando que tais picos podem não estar limitados apenas à superfície da lâmina de Ir, o que permite sugerir uma deposição com interação que vai além de uma monocamada. O tempo de espera em 0,02 V faz aumentar a quantidade de Hg volumétrico representada pelo pico C e observa-se também o pico D, atribuído por Kounaves e Buffle [37] à oxidação de Hg(I) a Hg(II).

Após o voltamograma com interrupção em $E = 0,02$ V, obteve-se novamente um voltamograma cíclico para todo o intervalo de potenciais, semelhante ao primeiro voltamograma registrado. Em princípio, este voltamograma sugere que os procedimentos intermediários não conduziram a modificações importantes na interface eletrodo/solução. Então, isso vem reforçar as observações feitas anteriormente sobre a influência de $E_{\lambda c}$ nos picos E e F, sendo a intensidade desses picos fortemente dependente do potencial de inversão, $E_{\lambda c}$, após o potencial de deposição do Hg volumétrico. É possível que o potencial mais negativo favoreça a incorporação de Hg ao Ir, diminuindo o pico de oxidação do Hg volumétrico.

A Figura 37 mostra um voltamograma cíclico completo e os voltamogramas obtidos iniciando-se a varredura em +0,4 V no sentido de potenciais decrescentes e interrompendo-se a varredura na região de varredura crescente de potenciais ($E_{\lambda a}$) em diferentes potenciais durante 30 s. Após 30 s seguiu-se a varredura de potenciais no sentido crescente.

Para valores de $E_{\lambda a}$ até $E = 0,25$ V não se observam variações importantes nos voltamogramas cíclicos registrados imediatamente após os 30 s de interrupção da varredura. Isso ocorre porque esta região de $E_{\lambda a}$ não permite a oxidação do Hg ligado ao substrato. Interrupções na região do pico E ($E_{\lambda} = 0,51$ V) parecem não alterar significativamente o perfil seqüencial do voltamograma, apresentando o pico F bem definido. Pode-se verificar que ocorre uma pequena diminuição da carga do pico de Hg volumétrico (pico C) à medida que ocorrem os ciclos. Esta diminuição pode ser associada à difusão do Hg para o interior da solução ou próprio substrato durante o tempo de espera (30 s).

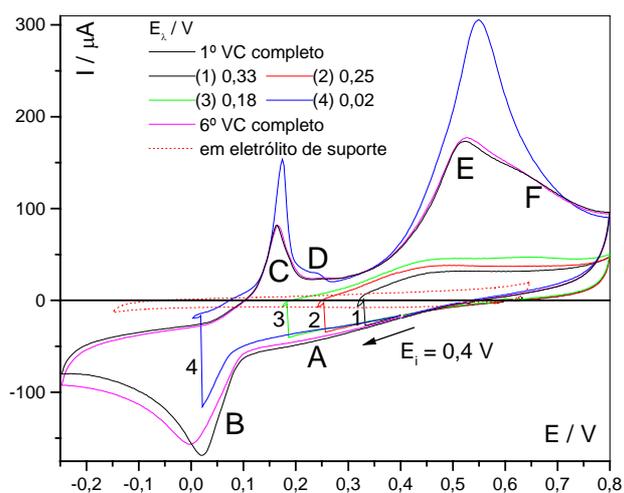


Figura 36. Pausa da varredura (30 s) com inversão de potencial na região de potenciais decrescentes dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg após VCR em solução de eletrólito de suporte: $C_{Hg(l)} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

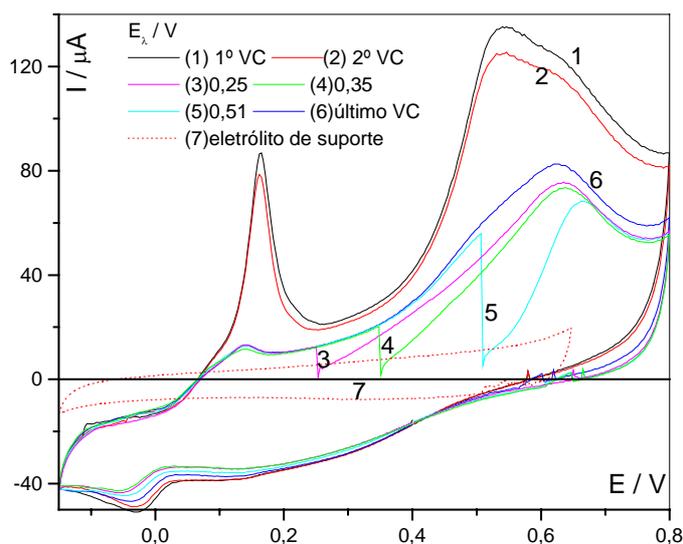


Figura 37. Inversão de potencial com pausa da varredura (30 s) na região de potenciais crescentes dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg após VCR em solução de eletrólito de suporte: $C_{Hg(l)} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

4.3.3 Influência da VCR em solução aquosa de KNO_3 1 mol L^{-1} (pH 1) e $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o Ir.

Com base nos resultados apresentados, foram feitos estudos de voltametria cíclica tentando-se forçar a reação entre o substrato de Ir e o Hg eletrodepositado, reduzindo-se e oxidando-se o Hg rapidamente de forma a obter resultados análogos aos observados por análise térmica (item 4.4.6) [5], pois se acredita que tais procedimentos possam desestruturar o substrato, facilitando a penetração do Hg na rede cristalina do Ir e a formação de solução sólida. Desta forma, após proceder 1000 ciclos a 1 V s^{-1} em solução de KNO_3 1 mol L^{-1} , pH 1, o procedimento foi repetido, porém com Hg(I) em solução ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). A Figura 38 mostra o voltamograma resultante após esse procedimento.

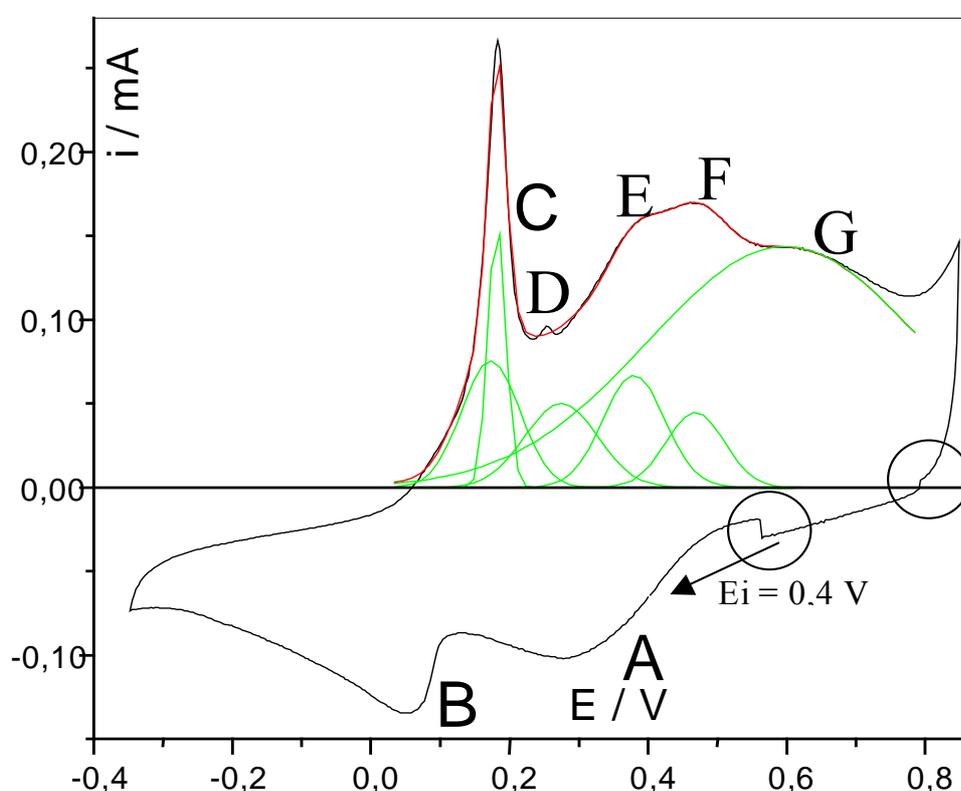


Figura 38: 1000º voltamograma cíclico obtido após adição de Hg(I) na solução: ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $\nu = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. Curvas verdes: picos resultantes da desconvolução; Curva vermelha: resultado da convolução das curvas verdes

Comparando-se este voltamograma aos obtidos anteriormente aos 1000 ciclos nota-se inicialmente um aumento da corrente capacitiva (Figura 39), sugerindo um aumento de área do substrato. Isso pode ser provocado pela formação irregular de óxidos no substrato, causada

pela rápida redução e oxidação do Ir e do Hg. A presença de tais óxidos, tanto de Ir quanto de Hg, foi caracterizada por difratometria de raios X (Tabela 4, item 4.4.3.4).

Como pode se observar a partir desta Figura, os voltamogramas cíclicos repetitivos em solução de KNO_3 e de $\text{KNO}_3 + \text{Hg(I)}$ geram situações opostas, pois no primeiro caso ocorre uma diminuição da corrente capacitiva associada ao envelhecimento da superfície. Desta forma, em meio contendo Hg pode estar ocorrendo um aumento da área da superfície devido ao aumento da rugosidade causada pela rápida remoção de átomos do substrato para a formação de tais óxidos e sua rápida re-deposição durante a redução, associado a influência do Hg que pode estar modificando a superfície. Como os raios covalentes do Ir e do Hg são próximos e a rede cristalina do substrato deve apresentar-se bastante irregular e com vacâncias devido à remoção de átomos, o Hg pode permear pelo substrato. A redeposição de átomos de Ir ocorreria, então, de maneira irregular no substrato (ver imagens SEM da Figura 40).

Outra observação importante é que, comparando-se as curvas 4 e 5, verifica-se um deslocamento da redução de hidrogênio para potenciais mais negativos e, também, o aparecimento de um novo pico (denominado B' na Figura 38) nesta região, atribuído à redução de óxidos de Ir sobre o substrato. Este deslocamento de potencial pode estar associado à formação de uma camada de óxidos sobre o substrato que não se reduz e estaria impedindo a redução dos íons hidrogênio no seu respectivo potencial e/ou o enriquecimento da superfície com Hg, o que também retardaria o desprendimento de hidrogênio.

Com base nestas informações e naquelas obtidas comparando-se com as etapas anteriores contendo ou não Hg(I) em solução, sugere-se a seguinte atribuição aos diferentes picos:

- pico A, deposição de Hg em UPD sobre os sítios ativos isentos de óxido;
- pico B, deposição de mercúrio volumétrico;
- pico B', redução de óxidos;
- pico C; oxidação de Hg volumétrico a Hg(I);
- pico D, oxidação de Hg(I) a Hg(II);
- pico E, oxidação de monocamada de Hg a Hg(II);
- pico F, oxidação de Hg presente em sítios sub-superficiais do substrato a Hg(II);
- pico G, formação de óxidos de Ir.

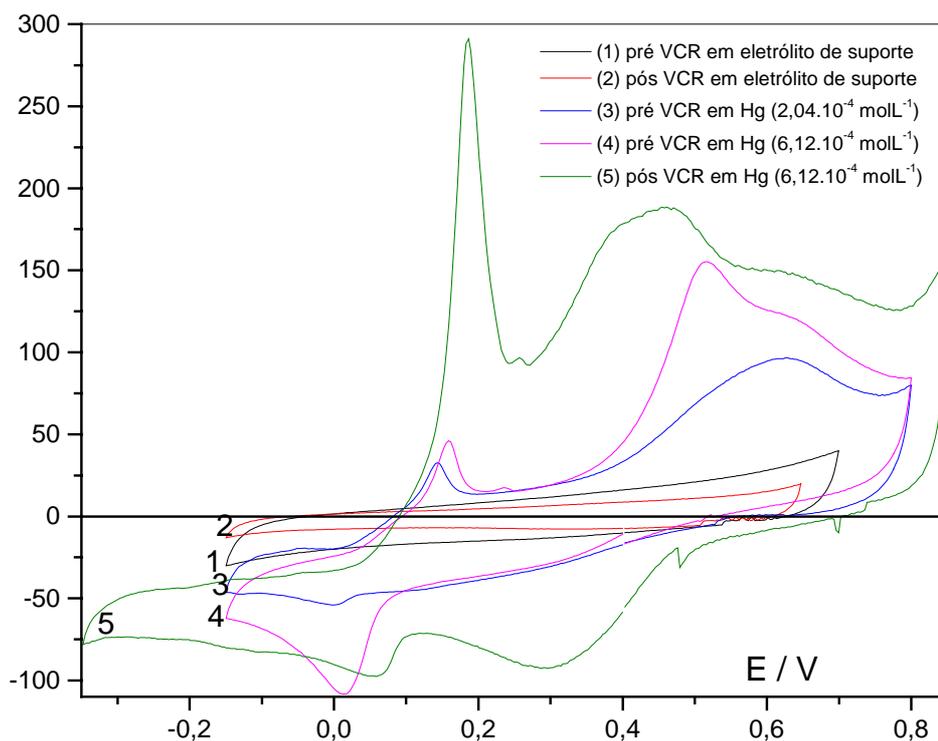


Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg ($v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$): 1) anterior à VCR em solução de eletrólito de suporte; 2) após a VCR em solução de eletrólito de suporte; 3) anterior à VCR em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 2,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); 4) anterior à VCR em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); 5) após a VCR em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

4.3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Após os 1000 ciclos na solução contendo Hg(I), a amostra foi deixada em repouso na solução contendo $6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(I) por 115 h e, então, observada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 40 mostra as imagens SEM obtidas nessas condições. É possível observar que a superfície do substrato encontra-se bastante danificada, apresentando inúmeras imperfeições. Esta constatação pode ser a responsável pelo aumento da superfície, que se supõe tenha ocorrido, uma vez que aumentou a corrente capacitiva (Figura 39).

A esfera observada na Figura 40c pode ser água proveniente da lavagem da lâmina para a remoção do KNO_3 (eletrólito suporte) antes da análise.

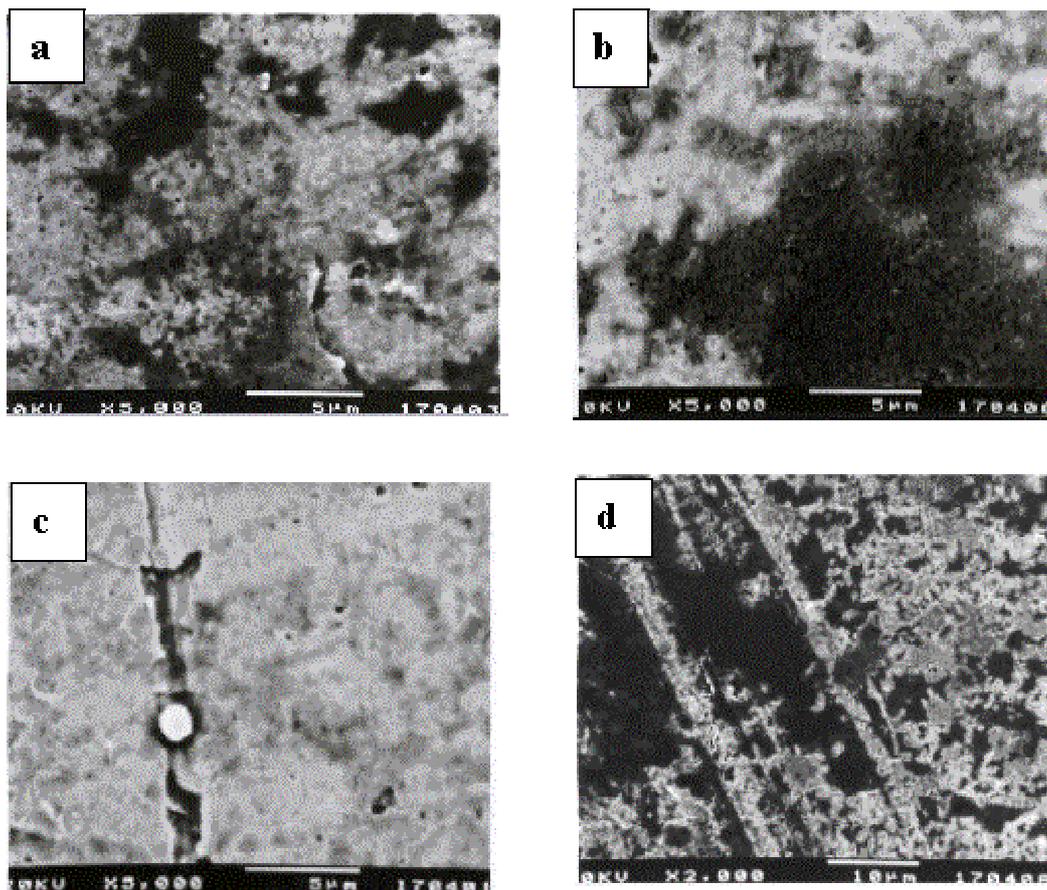


Figura 40. Imagens SEM obtidas para o sistema Ir/Hg para a amostra submetida à VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$. a), b) e d) região submetida ao ataque pelo Hg; c) região de controle; energia do feixe: 20 kV, ampliação: 5000X (a, b e c) e 2000X (d).

Quando foi realizado esse estudo, não foi possível obter os espectros de EDX e os mapas dos elementos porque o aparelho encontrava-se com problemas, por isso foram preparadas novas amostras para obtenção de imagens e mapas (Figura 41).

Comparando-se a Figura 41a à Figura 40d verifica-se que, apesar de ter sido empregado o mesmo substrato, partindo-se da mesma lâmina original, esta lâmina parece encontrar-se menos atacada que a anterior, a razão disso deverá ser melhor investigada no futuro.

Na Figura 41a, a imagem SEM mostra uma imperfeição na superfície, cujo mapeamento de elementos (Figuras 41b e 41c) mostrou a presença predominante de Ir e a distribuição uniforme de Hg. O mapa de potássio demonstrou que não se trata de sais do eletrólito de suporte cristalizados na imperfeição do substrato. Desta forma, pode-se sugerir tratar-se apenas de uma imperfeição onde ocorreu uma difração irregular do feixe eletrônico, cuja razão é até o momento desconhecida.

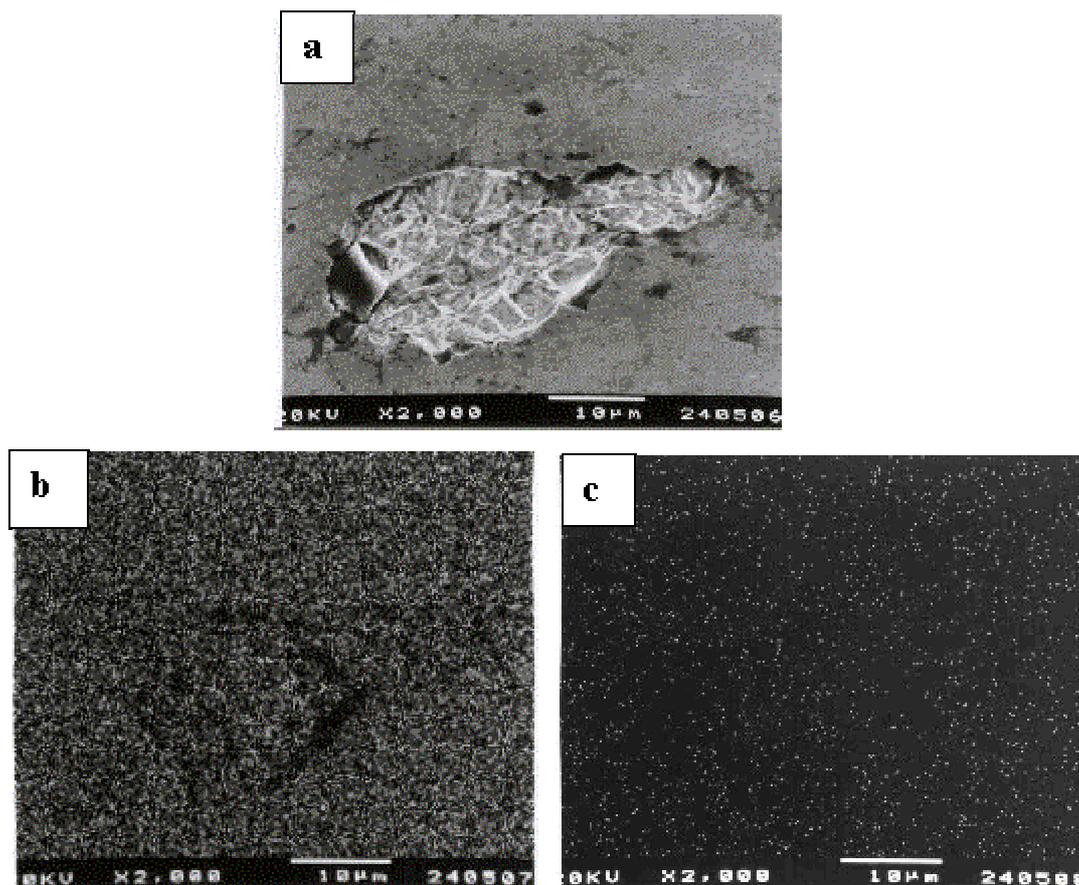


Figura 41. Imagem SEM e mapas de VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$. b) mapa de Ir; c) mapa de Hg; energia do feixe: 20 kV, ampliação: 2000X.

4.3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras preparadas por VCR em solução de eletrólito de suporte e em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) submetidas à microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostram a presença de Hg no substrato e permitem sugerir pequenas distorções na morfologia da superfície do Ir, causadas, provavelmente, pela penetração do Hg na rede do Ir. A presença do Hg foi detectada com maior intensidade na região de contorno do orifício efetuado na amostra para a realização das análises (Figura 42). Esta foi, também, a região que apresentou maior distorção da rede cristalina, chegando-se a acreditar inicialmente de que se tratava de uma região amorfa.

As imagens de campo escuro (Figura 43b) associadas à técnica de difração de elétrons (Figura 43a) mostram regiões monocristalinas com deformações locais causadas, provavelmente, pela ocupação de sítios específicos do substrato por Hg. A técnica de campo escuro permite sugerir variações muito pequenas da orientação dos planos atômicos. A forma retangular mostra a inserção de corpos estranhos (no caso, Hg). A mesma orientação destes

pequenos retângulos reforça a hipótese de que se trata de um monocristal, o que foi confirmado pela difração de elétrons.

Por se tratar de monocristal, a tolerância de Bragg é muito pequena, portanto, um pequeno movimento pode causar um campo totalmente claro ou totalmente escuro, o que não permite, a partir destes dados, uma interpretação definitiva.

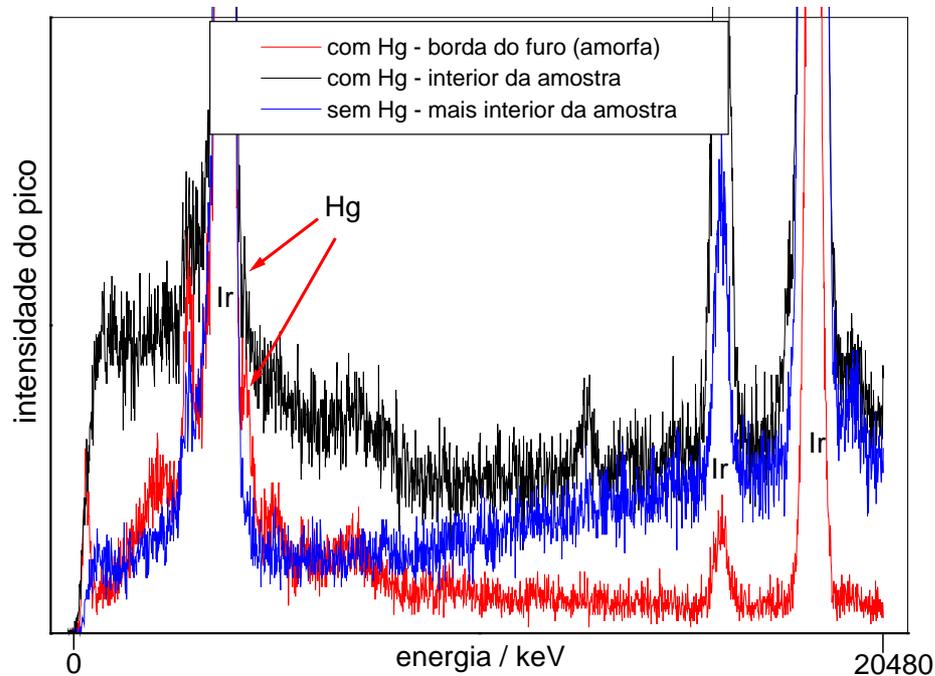


Figura 42. Espectros de EDX obtidos por MET para o substrato de Ir submetido à VCR em eletrólito de suporte e em meio contendo $Hg(I)$; $C_{Hg(I)} = 6.02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

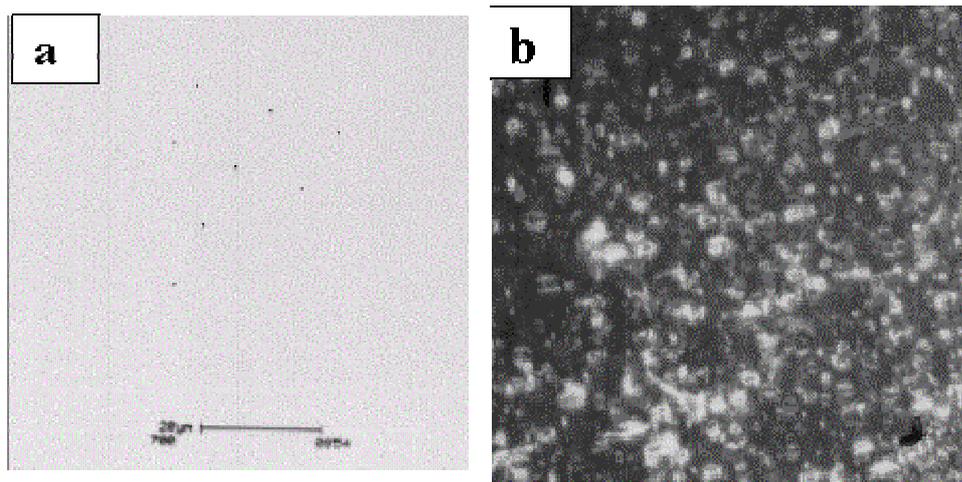


Figura 43. a) difração de elétrons e; b) imagens de campo escuro obtidos por MET para o substrato de Ir submetido à VCR em eletrólito de suporte e em meio contendo $Hg(I)$; $C_{Hg(I)} = 6.02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

4.3.3.3 Influência do tempo de armazenamento de um eletrodo de Ir submetido à VCR sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos

Uma das amostras utilizadas nos experimentos que originaram as figuras de 36 a 39 foi armazenada por 70 dias, em recipiente fechado, com o objetivo de verificar a influência do tempo sobre o substrato contendo ou não Hg. Acreditava-se que poderia haver a estabilização desta camada de óxido formada, constatada a partir dos resultados da difratometria de raios X, ou então, poderia haver a permeação do Hg através da rede cristalina do substrato.

No entanto, pode ser observado a partir das curvas I-E obtidas em solução de eletrólito de suporte (Figura 44) que algumas alterações causadas ao substrato, ou não tiveram tempo de ser revertidas ou são irreversíveis. Por exemplo, o desprendimento de hidrogênio deslocou-se 0,25 V para potenciais mais negativos motivada pela presença de óxidos, como discutido na Figura 39.

A partir da Figura 43 é possível comparar os voltamogramas cíclicos obtidos depois da adição de Hg, antes e após o repouso por 70 dias. Pode-se notar que, apesar de as condições experimentais serem as mesmas, ocorre uma maior deposição do Hg para o caso do substrato após armazenamento. Isso pode estar relacionado a um aumento da rugosidade do substrato causado pela reação Hg-substrato durante o armazenamento.

Porém, as imagens SEM (Figura 46) revelam que o ataque à superfície parece não ter alterado muito o substrato com relação ao observado antes do armazenamento. O mapa de Hg para esta situação mostra a distribuição homogênea do Hg por toda a superfície (Figura 47), porém, em quantidade um pouco superior ao observado para os casos em que o substrato não havia sido submetido à VCR em presença de Hg (Figuras 33 a 35) ou havia sido submetido uma única vez este ataque (Figura 39 a 43). Há que se considerar, neste ponto, que esta é a segunda vez que este substrato passa por tratamento com o Hg sob estas condições.

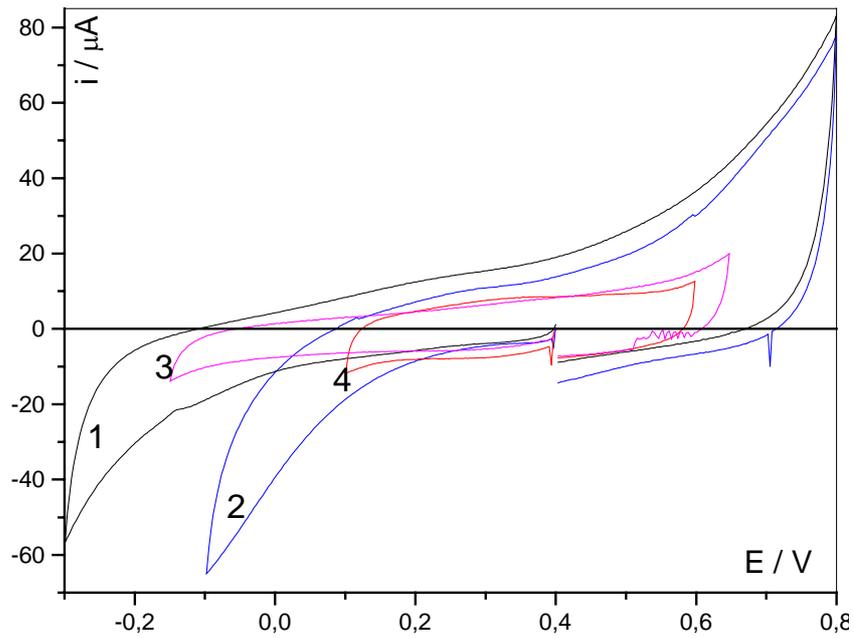


Figura 44. Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de Ir em KNO_3 , pH 1, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$: 1) posterior à VCR; 2) posterior à VCR após 70 dias; 3) anterior à VCR; 4) anterior à VCR após 70 dias.

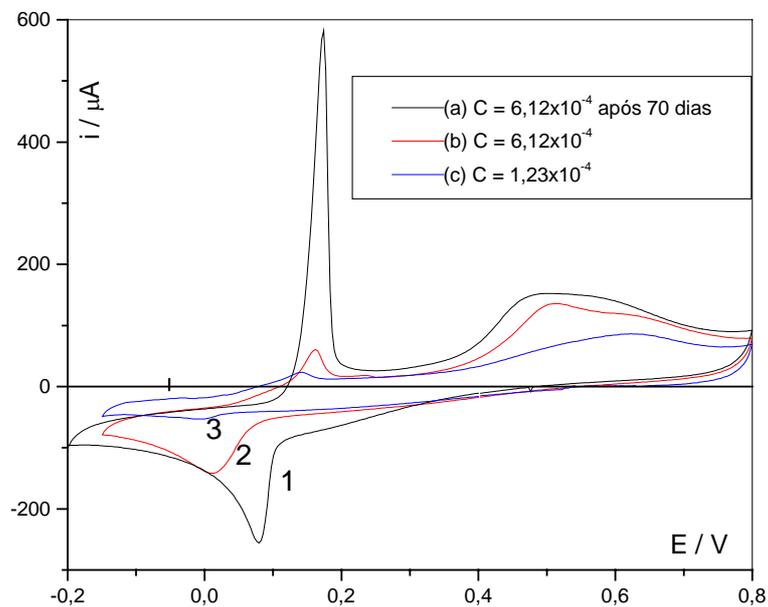


Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg após VCR em solução de eletrólito de suporte: (1) $C_{\text{Hg}(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (após 70 dias); 2) $C_{\text{Hg}(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; 3) $C_{\text{Hg}(l)} = 1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

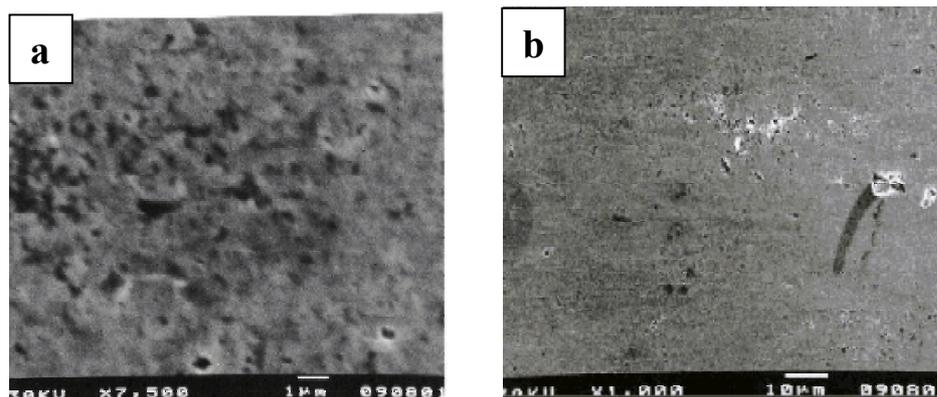


Figura 46. Imagens SEM obtidas para o sistema Ir/Hg para a amostra submetida à VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. energia do feixe: 30 kV, ampliação: a) 7500X; b) 1000X;

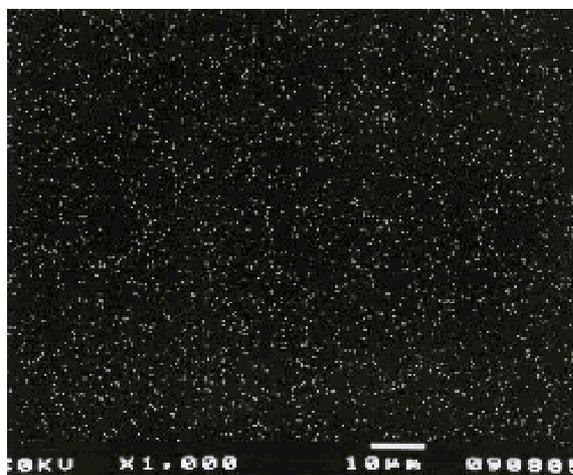


Figura 47. Mapa de Hg obtido para o sistema Ir/Hg para a amostra submetida à VCR em solução contendo Hg(I). $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. energia do feixe 30 kV, ampliação: 1000X

4.3.3.4 Difratomia de raios X

Os estudos empregando a difratometria de raios X permitiram identificar a presença de óxidos de Ir e Hg, além das raia atribuídas ao substrato (Tabela 4). A presença de uma maior quantidade de óxidos mostra que estes são mais espessos em relação aos tratamentos anteriores. A confirmação desta constatação pode ser feita a partir dos dados de XPS (item 4.4.3.5) que mostram a presença de O, Ir e Hg até o 18º ciclo de remoção de átomos pelo feixe de argônio. É importante observar a presença de raia de HgO e HgO₂, que podem ter influência nas alterações superficiais observadas por microscopia eletrônica de varredura (item 4.4.3.1), no perfil dos voltamogramas cíclicos, especialmente o aumento da corrente capacitiva (Figuras 38 e 39) e na profundidade atingida pelo Hg no substrato (item 4.4.3.5).

Tabela 4. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas por VCR em meio de KNO_3 e em solução contendo Hg(I) . $K\alpha_{\text{Cu}} = 1.54184 \text{ \AA}$, passo = $0,05^\circ$, $4 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ [90].

2θ tabelado	2θ experimental.	atribuição	2θ tabelado	2θ experimental.	atribuição
32,73	32,90	HgO_2	67,78	67,95	HgO
40,66	40,64	Ir	69,33	69,48	IrO
40,79	40,72	Ir	73,23	73,12	IrO_2
42,67	42,85	HgO_2	79,95	79,67	HgO
47,51	47,45	Ir	83,44	83,58	Ir
58,25	58,15	HgO_2	88,29	88,22	HgO
62,44	62,46	HgO	106,71	106,71	Ir
65,56	65,51	IrO_2	106,99	106,84	IrO_2

4.3.3.5 Análise por XPS

Os resultados da análise por XPS para a lâmina preparada por VCR em KNO_3 e, em seguida, VCR em solução contendo Hg(I) , $C_{\text{Hg(I)}} = 1,59 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ são apresentados na Tabela 5. Observa-se, inicialmente, uma pequena quantidade de Ir que tende a aumentar à medida que se aumenta a profundidade de análise da amostra e a presença de Hg até o quarto ciclo de remoção de átomos da superfície (aproximadamente 40 \AA).

Tabela 5. Resultado da análise por XPS para a lâmina de Ir tratada por VCR em meio de KNO_3 e em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 1,59 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%
1	24,43	1,30	0,42
2	25,97	1,23	0,39
3	45,38	41,38	0,07
4	35,69	56,13	0,06
5	36,68	61,90	0,000

Na Tabela 6 constam os resultados obtidos com uma lâmina submetida ao mesmo tratamento da Tabela 5, porém com uma concentração maior de Hg(I) em solução ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Neste caso, observa-se que houve um aumento da profundidade atingida pelo Hg, chegando significativamente até o 11º ciclo mas com traços até o 18º ciclo,

demonstrando, assim, a influência da concentração na sua penetração no Ir, em um processo, possivelmente, controlado por difusão.

É importante observar nestas duas tabelas a grande quantidade de oxigênio no substrato e a profundidade atingida pelo mesmo. No caso da lâmina submetida à maior concentração de Hg (Tabela 6), a quantidade de oxigênio presente no interior do substrato cai de maneira mais acentuada, podendo ser indício de que a presença do Hg possa inibir a formação de óxidos nas camadas mais profundas. Na Tabela 5, como a quantidade de Hg é pequena, a quantidade de oxigênio tende a um aumento nos primeiros ciclos (1° ao 3°) para, então, cair nos ciclos subseqüentes (3° ao 5°). Convém observar que além do IrO₂, no caso da VCR, é observada, também, a presença do HgO nos difratogramas de raios X (item 4.4.3.4).

Comparando-se a quantidade de oxigênio destas tabelas com a quantidade observada na Tabela 2 (item 4.2.4), amostra submetida à VCR sem contato com o Hg, observa-se que nos ciclos iniciais o percentual atômico deste é ligeiramente maior e a correlação com a quantidade de Ir permite sugerir a presença de IrO₂ nos dois primeiros ciclos. No caso das Tabelas 5 e 6, não é possível observar esta correlação e, sendo a quantidade de oxigênio muito maior que a quantidade dos outros dois elementos analisados, é possível sugerir a presença de outras espécies oxigenadas sobre a superfície além daquelas observadas por difratometria de raios X, cuja identificação não foi possível por meio das técnicas empregadas neste trabalho.

Tabela 6. Resultado da análise por XPS para a lâmina de Ir tratada por VCR em meio de KNO₃ e em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%	Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%
1	26,48	1,48	1,17	10	7,76	89,55	0,000
2	27,66	1,57	1,33	11	6,26	87,93	0,48
3	14,25	38,46	1,77	12	10,53	89,41	0,07
4	11,56	56,95	0,84	13	7,23	87,95	0,000
5	10,97	65,98	0,32	14	8,47	84,13	0,04
6	8,08	69,54	0,55	15	0,000	100,0	0,000
7	10,06	76,32	0,19	16	2,00	90,55	0,000
8	11,21	79,30	0,27	17	6,39	88,30	0,000
9	4,72	83,17	0,71	18	2,08	92,32	0,06

4.3.4 Influência da formação de óxidos em potencial controlado (FOPC) em solução aquosa de KNO_3 1 molL^{-1} (pH 1) e $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o Ir.

4.3.4.1 Voltametria Cíclica Repetitiva

Segundo a literatura [47], a formação de óxidos sobre o Ir se inicia ao redor de $0,0 \text{ V} \times \text{Pd/H}$, ou seja, $+ 0,45 \text{ V} \times \text{Ag/AgCl, KNO}_3$ e sua redução pode ocorrer até o potencial de desprendimento de H_2 . Uma possível explicação para a diminuição da carga com o número de ciclos é o envelhecimento da superfície pela redução de menor quantidade de óxidos em relação ao que é formado em cada ciclo.

Em função dos resultados obtidos por VCR descritos anteriormente, tal tratamento foi repetido na preparação de três novos eletrodos ($68,6$, $70,0$ e $76,2 \text{ mm}^2$ para as lâminas A, B e C respectivamente), obtidos a partir da mesma lâmina matriz de Ir. A Figura 48 mostra o perfil I-E destes eletrodos após lavagem com ácido nítrico 50%, sem a aplicação da VCR. Verifica-se que dentro do intervalo de potenciais de $0,3$ a $0,5 \text{ V}$ não há diferença significativa entre os três eletrodos.

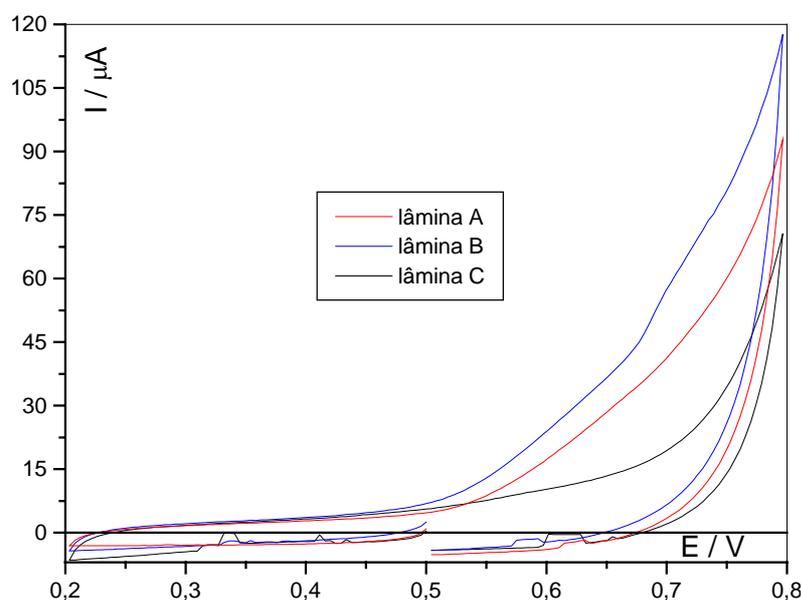


Figura 48. Voltamogramas cíclicos obtidos para as lâminas A, B e C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$): $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, anterior à VCR.

É possível observar que, apesar de as lâminas apresentarem áreas geométricas próximas e terem sido submetidas ao mesmo tratamento, a formação de óxidos ($E > 0,5 \text{ V}$) ocorre de maneira ligeiramente diferente em cada eletrodo. À primeira vista, a lâmina B é a

que forma maior quantidade de óxidos. O início da formação de óxidos ocorre em *ca.* 0,45 V, em conformidade com a literatura [47].

A Figura 49 mostra o primeiro e o milésimo voltamograma cíclico a 1 V s^{-1} , enquanto que a Figura 50 mostra o primeiro ciclo a $0,01 \text{ V s}^{-1}$, obtido logo em seguida (a grande quantidade de ruídos observada nesta figura deve-se à sensibilidade do equipamento devido à pequena corrente e baixa velocidade de varredura utilizada, não sendo possível minimizá-los). Pode-se observar que a voltametria cíclica repetitiva permite praticamente igualar o perfil dos voltamogramas cíclicos para as três amostras analisadas, demonstrando que as diferenças iniciais observadas na Figura 48 podem estar relacionadas com diferenças na área efetiva dos eletrodos. Isso indica que esse procedimento de formação e redução parcial dos óxidos de Ir pode estar produzindo uma superfície mais uniforme. Os resultados descritos no item 4.4.3 (VCR) mostram também que esse procedimento torna a superfície mais susceptível ao ataque por Hg.

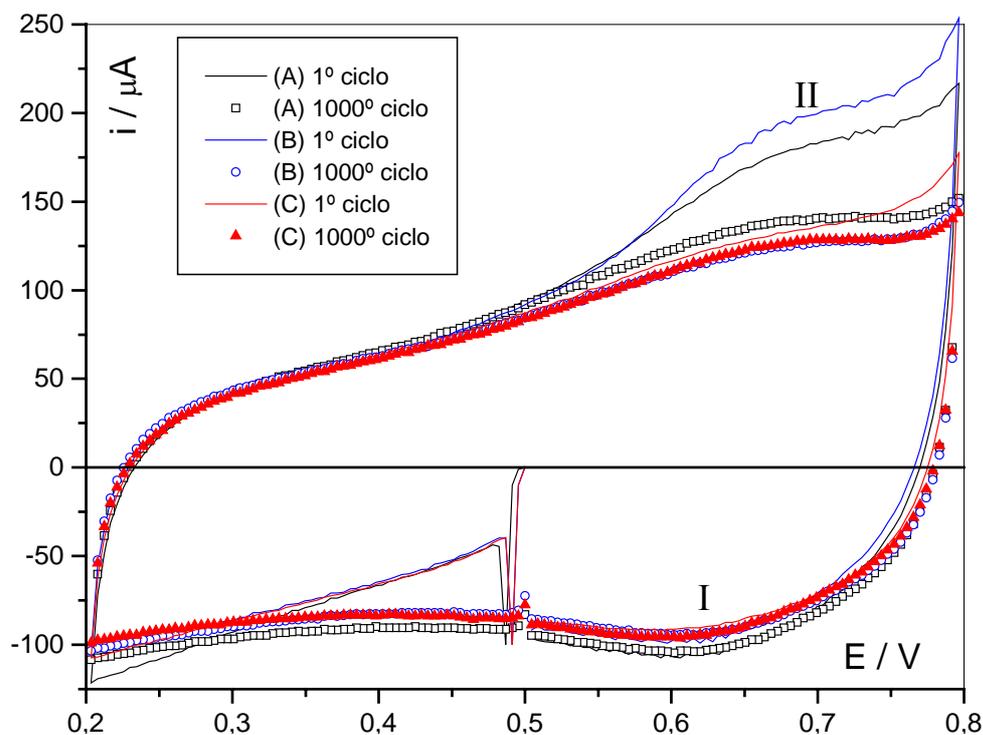


Figura 49. 1º e 1000º voltamogramas cíclicos obtidos para as lâminas A, B e C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 $C = 1 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH } 1$); $v = 1,0 \text{ V s}^{-1}$.

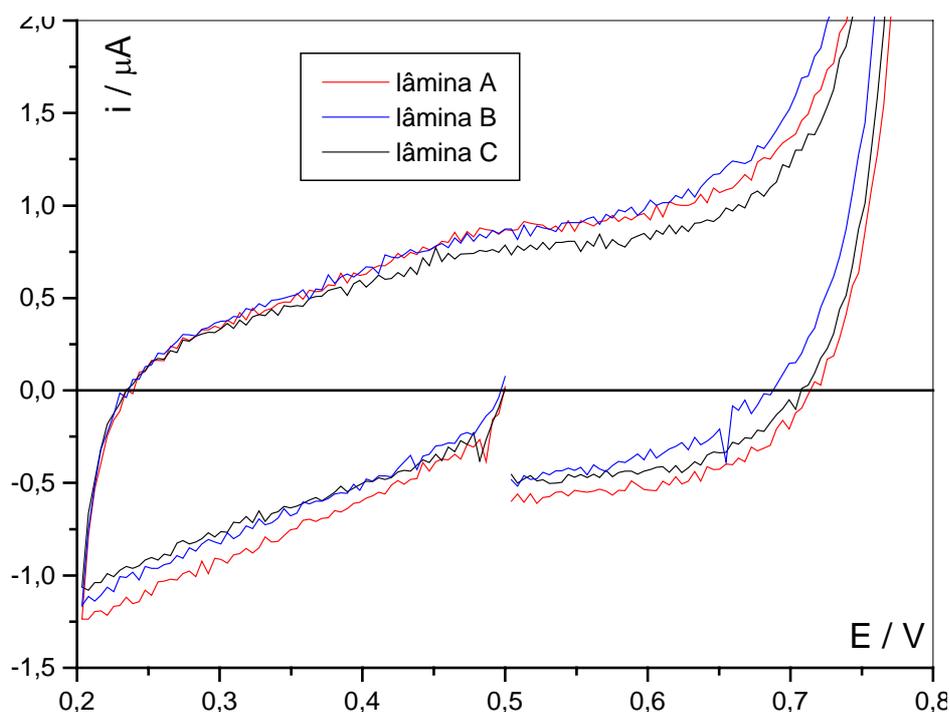


Figura 50. Voltamogramas cíclicos obtidos para as lâminas A, B e C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 , $C = 1 \text{ molL}^{-1}$, $pH 1$), $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$, posterior à VCR.

Antes de dar continuidade aos estudos com a formação de óxidos sobre o substrato, foram efetuados testes para verificar qual seria o melhor intervalo de potenciais para se trabalhar, tendo sido empregados vários intervalos de potenciais que variaram de 0,0 a 1,0 V na condição de UPD e $-0,5$ a 1,0 V na condição de OPD. Os resultados desses testes são mais bem ilustrados na Figura 51, onde constam os dados obtidos para a lâmina C.

Convém ressaltar que tais testes foram efetuados para os três eletrodos para se ter as mesmas condições experimentais e, desta forma, comparar os resultados obtidos. Na Figura 51 está ilustrado apenas o primeiro ciclo para cada intervalo de potencial, sendo possível notar que, à medida que se avança para a região de formação de óxidos, parece ocorrer uma diminuição da corrente capacitiva. Este fato é mais bem visualizado a partir das correntes finais dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 51a. Isto concorda com o observado na Figura 49 que indica que a voltametria cíclica repetitiva está diminuindo a área efetiva do eletrodo. Esta diminuição se deve ao crescimento de um filme de óxidos durante a voltametria cíclica repetitiva, conforme será discutido adiante com os dados obtidos a partir da análise por XPS (item 4.4.4.5).

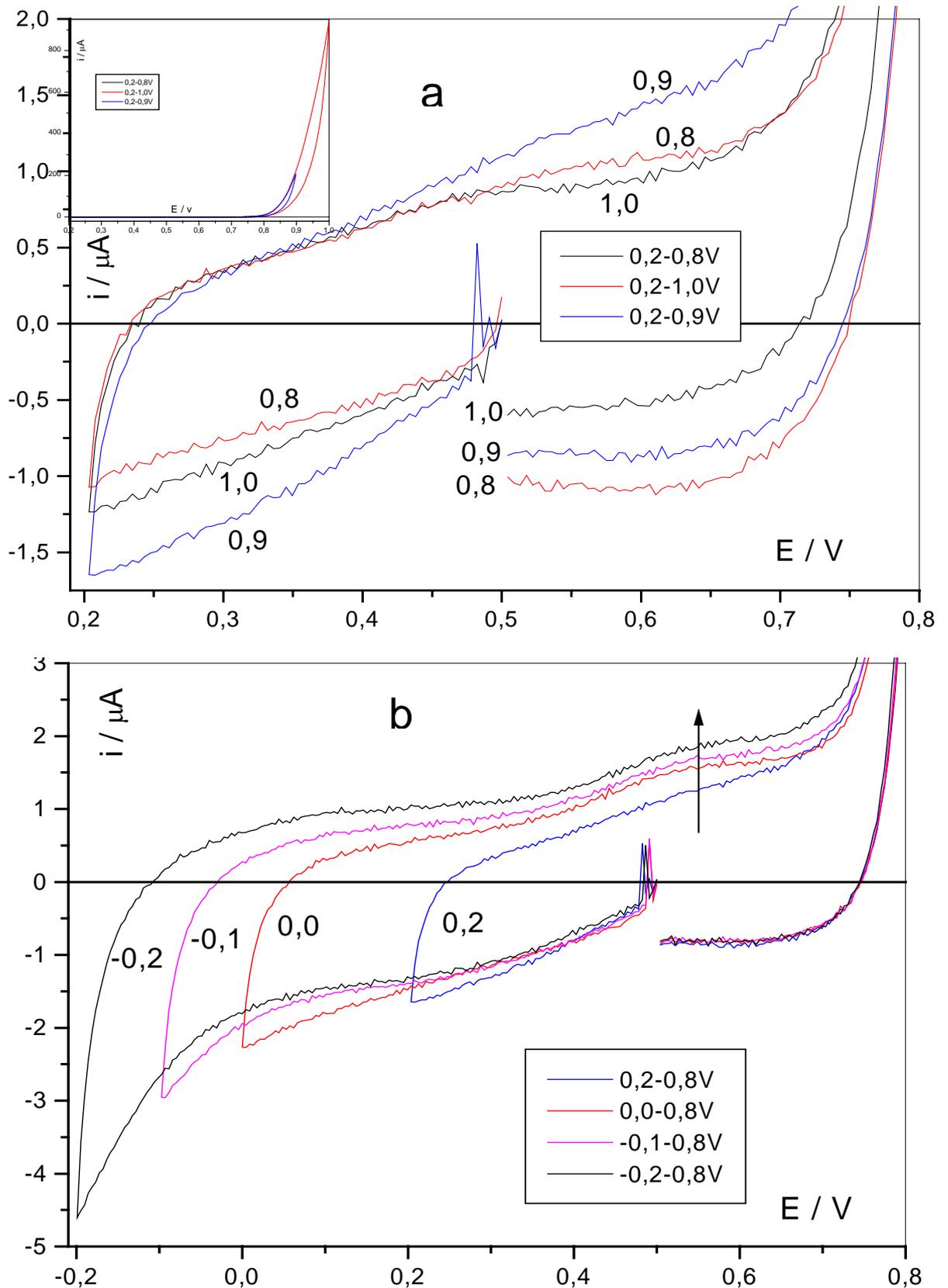


Figura 51. Teste de limites de intervalo de potenciais entre as regiões de despreendimento de H_2 e O_2 obtido para a lâmina C em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 $C = 1 \text{ molL}^{-1}$, pH 1); $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$. a) testes do limite anódico; b) teste do limite catódico.

Após explorar os limites de potenciais, trabalhou-se inicialmente no intervalo de 0,2 a 0,9 V para os estudos de UPD e até $-0,6$ V para os estudos de OPD (deposição a sobrepotencial, ou seja, potencial mais negativo que o potencial de deposição de Hg volumétrico).

A partir da definição dos intervalos de potenciais foram efetuados seis ciclos (4 ciclos até a estabilização da corrente, pausa no 4º ciclo para formação de óxidos e dois ciclos para nova estabilização da corrente), entre 0,2 e 0,9 V, avançando-se, portanto, na região de formação de óxidos, efetuando-se uma pausa de 1 min a 0,9 V para garantir a formação da camada de óxidos (Figura 52). É possível observar, a presença das regiões I, referente à redução parcial de óxidos, e II, formação de óxidos anterior ao desprendimento de O_2 , acentuando a idéia de que para o intervalo de potenciais de trabalho já ocorre a formação e redução de óxidos de Ir. Deve-se observar ainda que próximo à região de desprendimento de H_2 (região III) o primeiro ciclo apresenta menor corrente que os demais. A corrente torna-se estável até o quarto ciclo, quando é efetuada a pausa de 1 minuto a $E = 0,9$ V para o crescimento de óxidos. O ciclo subsequente à pausa (5º ciclo) apresenta um acréscimo de corrente nesta região, sendo que o 6º ciclo já apresenta uma corrente menor, tendendo novamente à estabilidade. Isso demonstra que a redução destes óxidos ocorre até mesmo na região de desprendimento de H_2 e que a presença de tais óxidos causa a antecipação do desprendimento de H_2 , concordando com os resultados obtidos por Arví e colaboradores [47]. A região III, possivelmente, é devida à redução de parte dos óxidos ainda presente sobre o substrato, associada à antecipação do desprendimento de H_2 .

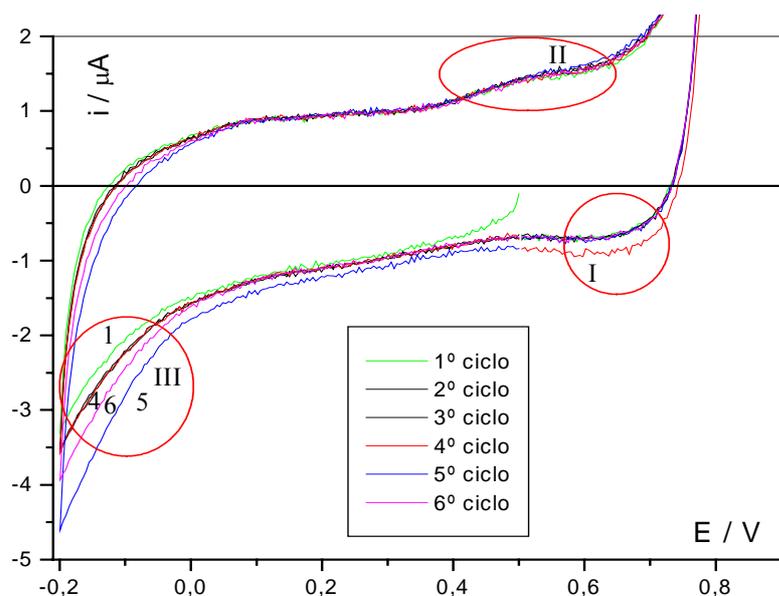


Figura 52. Voltamogramas cíclicos obtidos para a formação de óxido sobre o substrato de Ir em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $pH 1$) empregando-se a lâmina C, $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$.

4.3.4.2 Estudo do efeito causado pela presença de um filme de óxido sobre o processo de UPD

Após os estudos com a formação e redução dos óxidos, procedeu-se com a verificação da influência da presença do filme de óxidos sobre o processo de deposição de Hg na condição de UPD. Para tanto, empregando uma das lâminas trabalhadas pelo processo descrito anteriormente (lâmina C), foram efetuados 8 ciclos no intervalo de 0,2 a 0,9 V com pausas de 1 min no 4º ciclo para a formação de óxidos e no 6º ciclo para adição de Hg ($C=6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Os resultados deste procedimento são apresentados na Figura 53.

Por esta figura é possível observar que, a partir da adição do Hg(I), praticamente todas as correntes do voltamograma cíclico encontram-se na região anódica de potenciais e que seus valores decaem rapidamente com o aumento do número de ciclos, sugerindo que a concentração Hg(I) na camada de difusão esteja diminuindo. É importante observar, ainda, que, nestas condições, não está ocorrendo a deposição de Hg na condição de UPD como ocorreu nos estudos anteriores com este sistema. Nestas condições o que pode estar ocorrendo é a oxidação de Hg(I) a Hg(II) em solução, conforme já observado para outros sistemas [3,9,10].

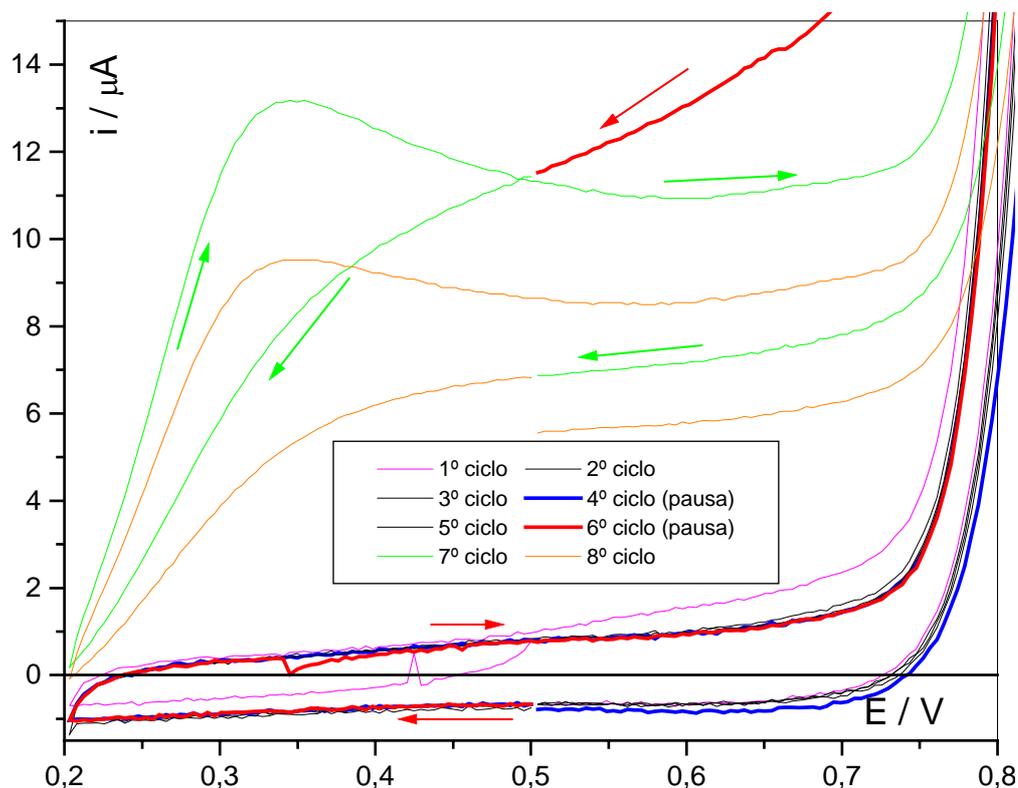


Figura 53. Voltamogramas cíclicos obtidos para a deposição de uma camada de óxido sobre o substrato de Ir em solução de eletrólito de suporte (KNO_3 $C = 1 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH } 1$) e adição de Hg(I) durante a formação do óxido mantendo-se o potencial aplicado em $E = 0,9 \text{ V}$; lâmina C, $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 54 mostra os voltamogramas obtidos após um período de 75 min em repouso na solução de Hg(I), depois de obtidos os ciclos descritos na figura 53. Observou-se que o potencial de circuito aberto que inicialmente era de 0,28 V passou para 0,04 V, sugerindo modificações na superfície do eletrodo.

Pode-se notar que mesmo após este período não está ocorrendo a deposição em UPD, tendo sido mantido o perfil I-E anterior, com o sistema tendendo à estabilidade com o aumento do número de ciclos.

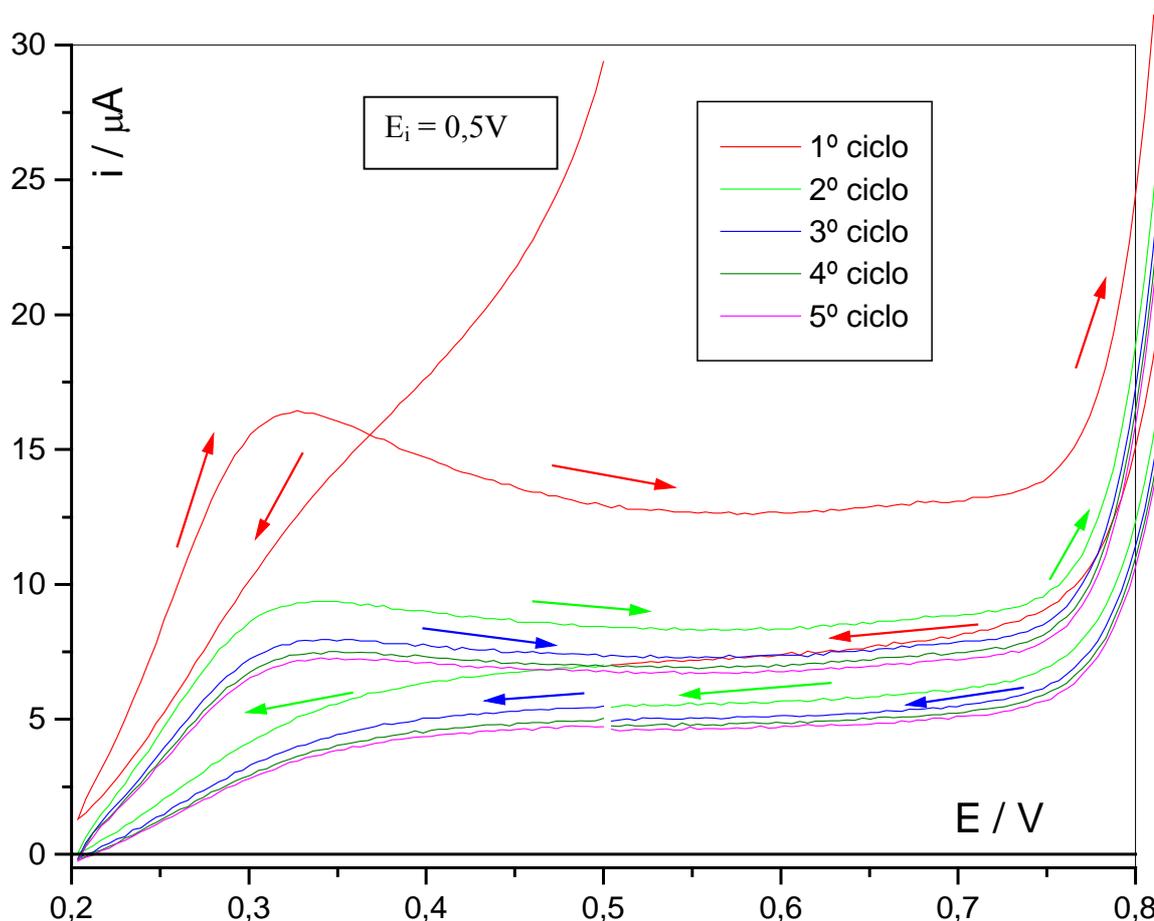


Figura 54. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 75 minutos de repouso na condição de circuito aberto. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Foram feitos, então, estudos empregando-se diferentes velocidades de varredura (Fig. 55). Neste caso, o intervalo de potenciais empregado foi de 0,2 a 0,8 V, avançando-se menos na região de formação de óxidos, porque se imagina que neste potencial já se forma uma quantidade suficiente de óxido.

É possível observar que o aumento do número de ciclos associado ao aumento da velocidade de varredura e à diminuição do intervalo de potenciais faz com que haja um aumento da corrente relacionado ao aumento da velocidade, como esperado. Porém, o

voltamograma, que em menor velocidade está integralmente situado na faixa de correntes positivas, passa a ser deslocado para a faixa de correntes negativas e o perfil I-E passa a ser bastante semelhante ao observado anteriormente para este sistema na ausência do avanço para a região de formação de óxidos efetivamente, sugerindo a deposição em subpotencial (item 4.4.1). Este comportamento pode estar associado à remoção parcial dos óxidos seguida da ocupação, pelo Hg depositado em UPD, dos sítios disponibilizados na superfície.

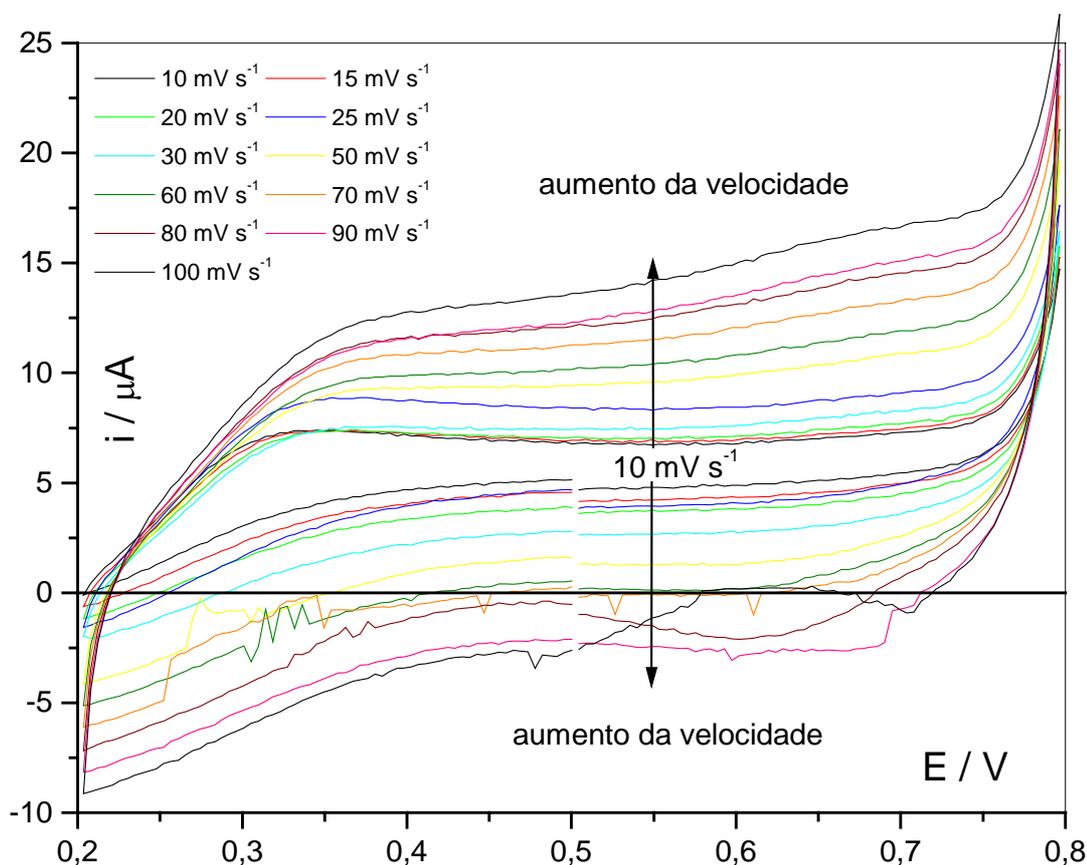


Figura 55. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 75 min de repouso na condição de circuito aberto em diferentes velocidades de varredura. Eletrólito de suporte: KNO_3 1 mol L^{-1} , pH 1; $C_{\text{Hg}(l)} = 6,12 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; $0,01 \leq v \leq 0,10$ V s^{-1} .

Na tentativa de comprovar ou não a hipótese de formar e reduzir óxidos de Ir, deixou-se o sistema novamente em repouso por 20 minutos sob fluxo de N_2 , obtendo-se em seguida os voltamogramas a $0,1$ V s^{-1} (Figura 56). A primeira impressão é que realmente esteja ocorrendo a deposição de Hg em UPD, porém quando este mesmo tratamento é feito empregando-se velocidades menores, os resultados mostram que isso não ocorre (Figura 57). Uma hipótese para tentar explicar este fato pode ser o tempo em que o sistema permanece em cada região de potencial. Em maior velocidade há mais tempo para redução do que para formação de óxidos, uma vez que a redução dos mesmos se inicia em $0,7$ V e acentua-se no

sentido de potenciais decrescentes, enquanto que a formação de óxidos inicia-se próximo a 0,2 V porém o avanço na região de desprendimento de O_2 é pequeno e pode estar formando menos óxidos do que está sendo reduzido. Desta forma, para velocidades maiores, a cada ciclo poderia haver disponibilidade de maior número de sítios ativos para UPD.

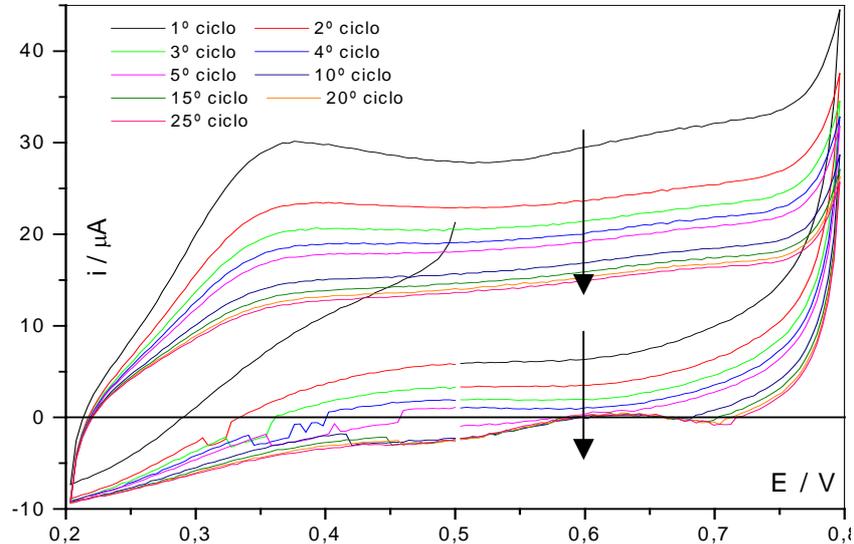


Figura 56. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 20 min de repouso na condição de circuito aberto. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ molL}^{-1}$, $pH 1$; $C_{Hg(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$.

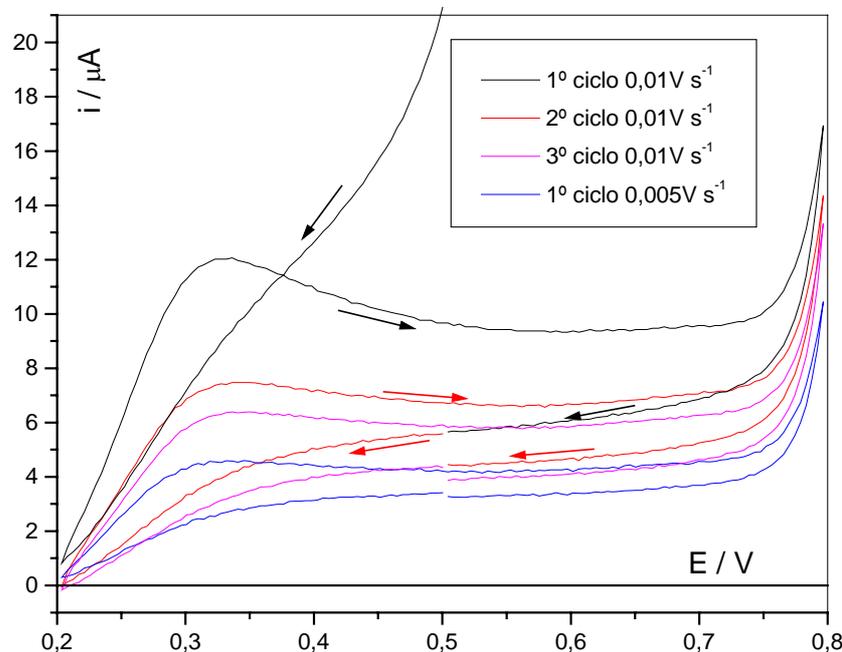


Figura 57. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD após 20 min de repouso na condição de circuito aberto. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ molL}^{-1}$, $pH 1$; $C_{Hg(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$; $v = 0,01$ ou $0,005 \text{ V s}^{-1}$.

4.3.4.3 Estudo da influência da presença de um filme de óxido sobre o processo de OPD

Após os estudos em UPD empregando a lâmina C, a lâmina B foi submetida à deposição efetiva de Hg, iniciando-se o tratamento pela verificação do limite catódico de potenciais para esta nova situação (Figura 58). Verifica-se a ausência do pico de deposição do Hg na condição de UPD e a presença de histerese reversa para os voltamogramas até o potencial de $-0,4$ V. Isto não foi observado nos experimentos anteriores para os potenciais de inversão de varredura nesta região de potenciais além de $-0,20$ V devido à presença do pico de UPD.

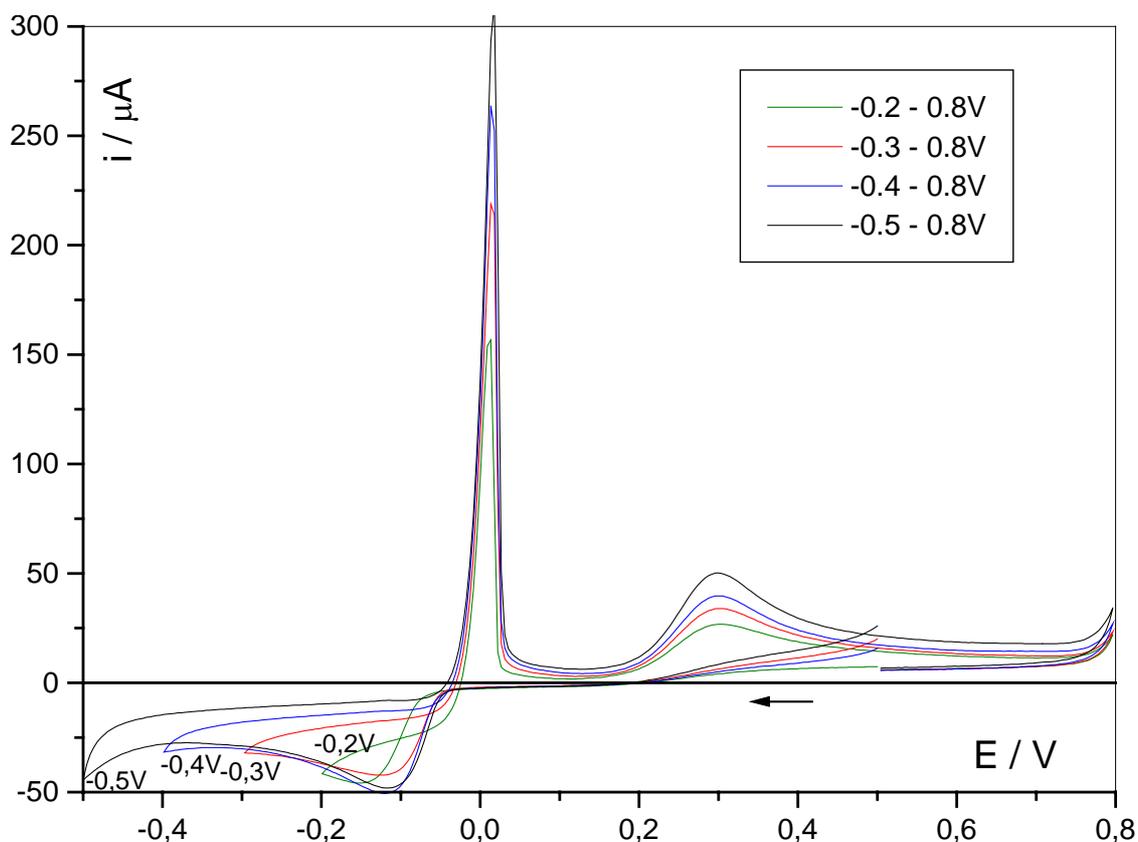


Figura 58. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg com diferentes potenciais de inversão na região catódica. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$; $C_{\text{Hg(l)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Após a verificação do limite de potencial catódico (E_{λ_c}), foram obtidos sucessivos voltamogramas cíclicos (Figura 59) com o objetivo de verificar a estabilidade da camada de óxidos frente à constante redução e oxidação do Hg. Pode-se observar o surgimento de novos picos, tanto na região de potenciais crescentes quanto decrescentes dos voltamogramas, à medida que os ciclos se sucedem. É importante observar o surgimento do pico de corrente no mesmo potencial onde ocorre a UPD, pico A. Este fato pode estar associado à remoção gradativa do óxido da superfície do Ir, deixando sítios disponíveis para UPD, visto que este processo não ocorre sobre óxidos, conforme demonstrado anteriormente. O pico A' trata-se de um pequeno ombro do pico B (deposição de Hg volumétrico) sendo causado, provavelmente, por uma transição de Hg depositado em UPD para Hg volumétrico sobre a superfície limitada pelos óxidos. É possível notar ainda que este pico vai aumentando gradativamente com o aumento do pico de Hg volumétrico. Com o avanço dos ciclos, à medida que os óxidos são removidos, este Hg é, provavelmente, depositado em UPD.

O pico B' surgiu após o tratamento com os avanços do potencial na região de óxidos, o que permite pensar que sua formação esteja condicionada à presença dos óxidos distribuídos sobre o substrato, sendo, possivelmente, devido à redução de óxidos. O pico C corresponde à oxidação de Hg volumétrico, conforme descrito anteriormente.

Os picos E e F referem-se à remoção de Hg resultante de diferentes interações com o substrato, conforme já discutido. Para entender melhor a relação entre esses picos, apresenta-se mais adiante gráficos da diferença de potencial com a função-trabalho, comparando-se os resultados obtidos nestes experimentos àqueles obtidos nas etapas anteriores deste estudo (Fig. 66). O pico G trata-se, possivelmente, da formação de óxidos sobre o substrato, conforme discutido na Figura 52 (região II) desta tese e outro processo relacionado à presença de Hg, que não foi possível atribuir até o presente momento.

Após a obtenção dos voltamogramas da Figura 59, foram obtidos voltamogramas cíclicos até o potencial $E = -0,6$ V. Inicialmente foram obtidos três ciclos completos para verificação da estabilidade da superfície e a influência do avanço do potencial para $-0,6$ V na região decrescente de potenciais (Figura 60).

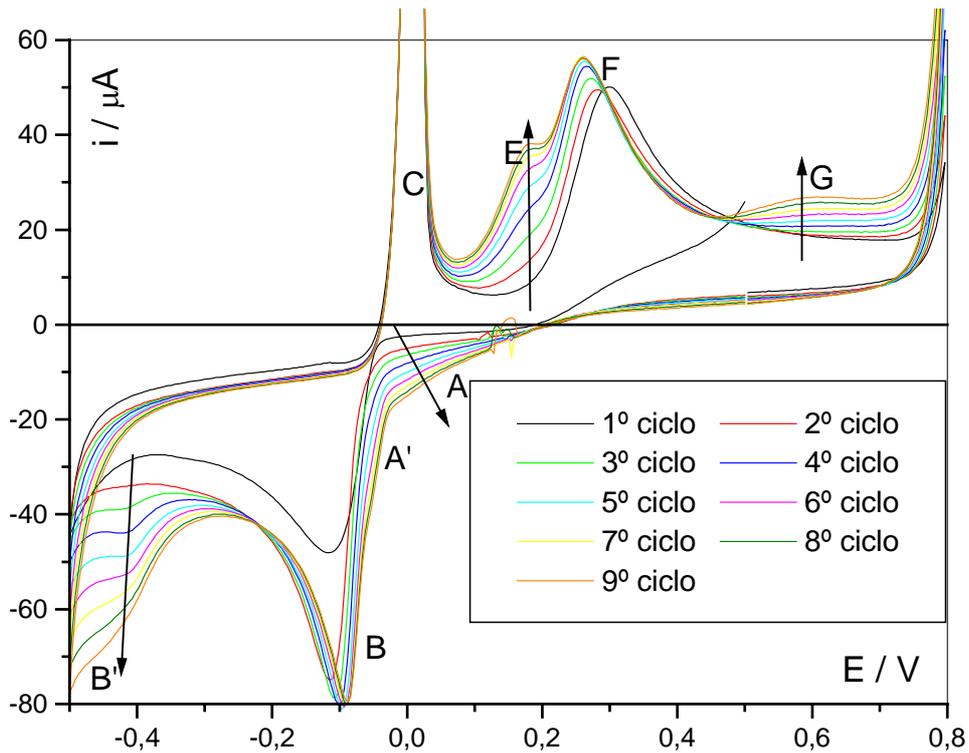


Figura 59. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg empregando-se o intervalo de potenciais de $-0,5$ a $0,8$ V. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$; $C_{\text{Hg}(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

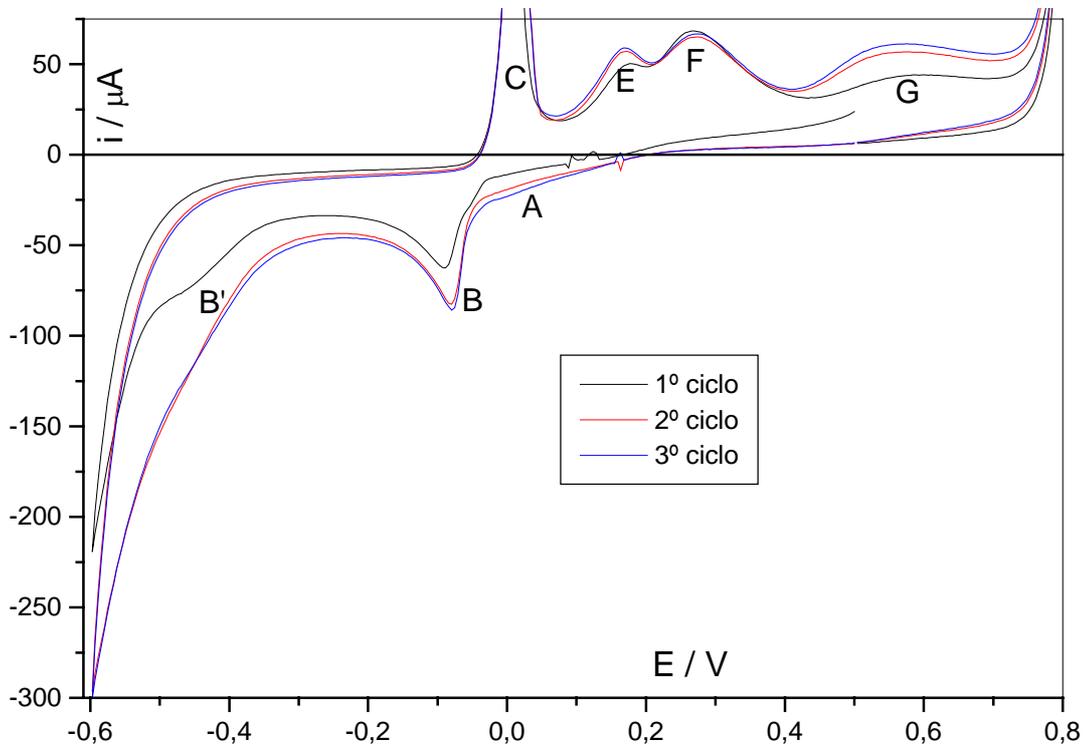


Figura 60. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg empregando-se o intervalo de potenciais de $-0,6$ a $0,8$ V. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$; $C_{\text{Hg}(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

O primeiro ciclo da Figura 60 mostra o pico B' bem definido e que parece estar relacionado com a redução de óxidos presentes na superfície do Ir. Já no segundo ciclo, observa-se a antecipação do desprendimento de hidrogênio, fazendo com que o pico B' não apareça definido como anteriormente. Tudo indica que este pico continua existindo e parece estar relacionado com a existência do pico G, atribuído à formação de óxidos. Assim, o pico B' pode ser resultante da redução de parte dos óxidos formados no pico G, conforme discutido na Figura 52 (região III) desta tese.

Após a obtenção destes voltamogramas, as inversões de potencial foram iniciadas a partir de 0,2 V, fixando-se $E_{\lambda a}$ em 0,8V (condição que, conforme demonstrado, permite a formação de óxidos). A Figura 61 mostra os voltamogramas obtidos na região de UPD, após a obtenção dos três ciclos iniciais da Figura 60.

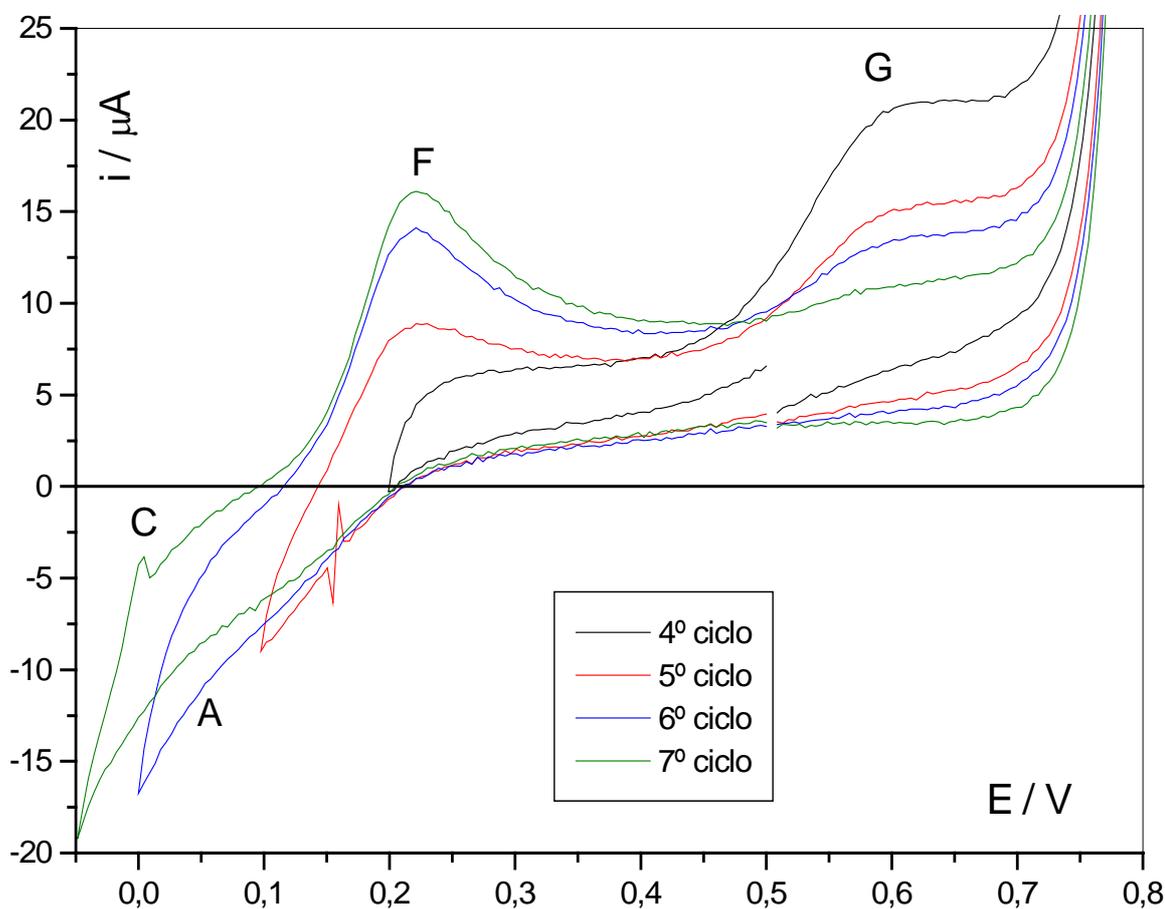


Figura 61. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg na condição de UPD, após avanços na região de desprendimento de hidrogênio. Eletrólito de suporte: KNO_3 , $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $pH 1$; $C_{Hg(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$.

Observa-se, a partir da Figura 61, que o pico G persiste por alguns ciclos sobre o substrato. Esta persistência está relacionada com a ausência de sítios disponíveis na superfície

para a formação de óxidos, visto que toda a superfície do substrato está tomada por óxido e não houve avanço para potenciais mais negativos para possibilitar a redução deste óxido, não há possibilidade de formação de outras camadas na superfície. Os picos B' e G podem, então, estar associados à redução de óxidos de Ir, conforme proposto por Arví e col. [47], e conseqüente formação desses óxidos na varredura anódica. Quando $E_{\lambda c}$ é bem mais positivo, como na Figura 61, não há redução apreciável dos óxidos, diminuindo também a corrente de sua formação, devido à falta de sítios ativos disponíveis.

A partir desta figura fica clara a correlação entre os picos A e F, atribuídos, respectivamente, à deposição de um filme de Hg em UPD e sua oxidação [4,5,37]. O último ciclo desta série, $E_{\lambda c} = -0,05$ V, mostra, também, a oxidação de uma pequena quantidade de Hg volumétrico, pico C, que também aparece nos ciclos subseqüentes.

A Figura 62 mostra os voltamogramas obtidos para vários valores de $E_{\lambda c}$ entre $-0,1$ e $-0,4$ V, mantendo-se fixo o potencial anódico de inversão em $+0,8$ V. Observa-se a histerese reversa até o potencial de inversão igual a $-0,2$ V. Esta histerese, apesar de existir, não é detectada para potenciais mais negativos que $-0,2$ V, devido à proximidade do pico de UPD que se superpõe ao laço de histerese. Nesta figura, o pico G está ausente, provavelmente porque o $E_{\lambda c}$ não atingiu o potencial de formação do pico B', ou seja, a superfície apresenta uma quantidade suficiente de óxidos para cobrir os sítios ativos impedindo a formação de mais óxidos. Os picos C e F referem-se, respectivamente à remoção do Hg volumétrico e Hg depositado em UPD.

Seqüencialmente foram obtidos voltamogramas avançando-se o potencial para a região onde começa a ocorrer o desprendimento de H_2 (Figura 63). Verifica-se o surgimento dos picos E e G quando os potenciais de $E_{\lambda c}$ são mais negativos que $-0,5$ V, condição em que o desprendimento de hidrogênio torna-se bem acentuado, possibilitando a redução dos óxidos e a exposição da superfície de Ir, livre destes, ao eletrólito.

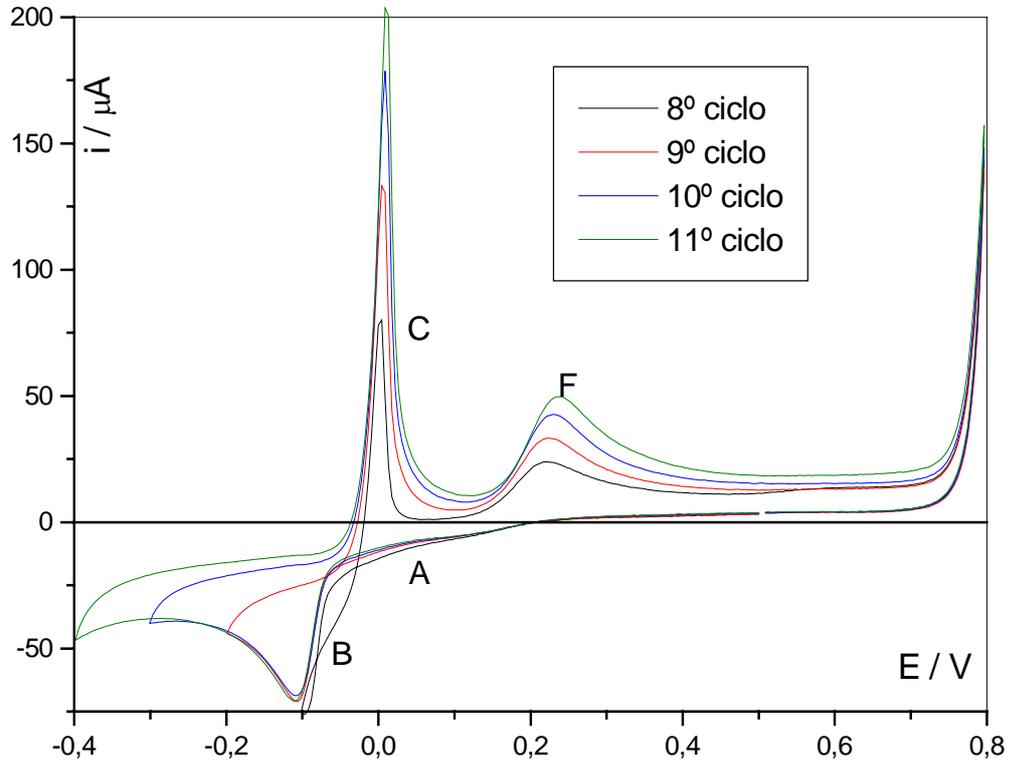


Figura 62. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg para a região de deposição de Hg volumétrico, após avanços na região de desprendimento de hidrogênio. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$; $C_{\text{Hg(l)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

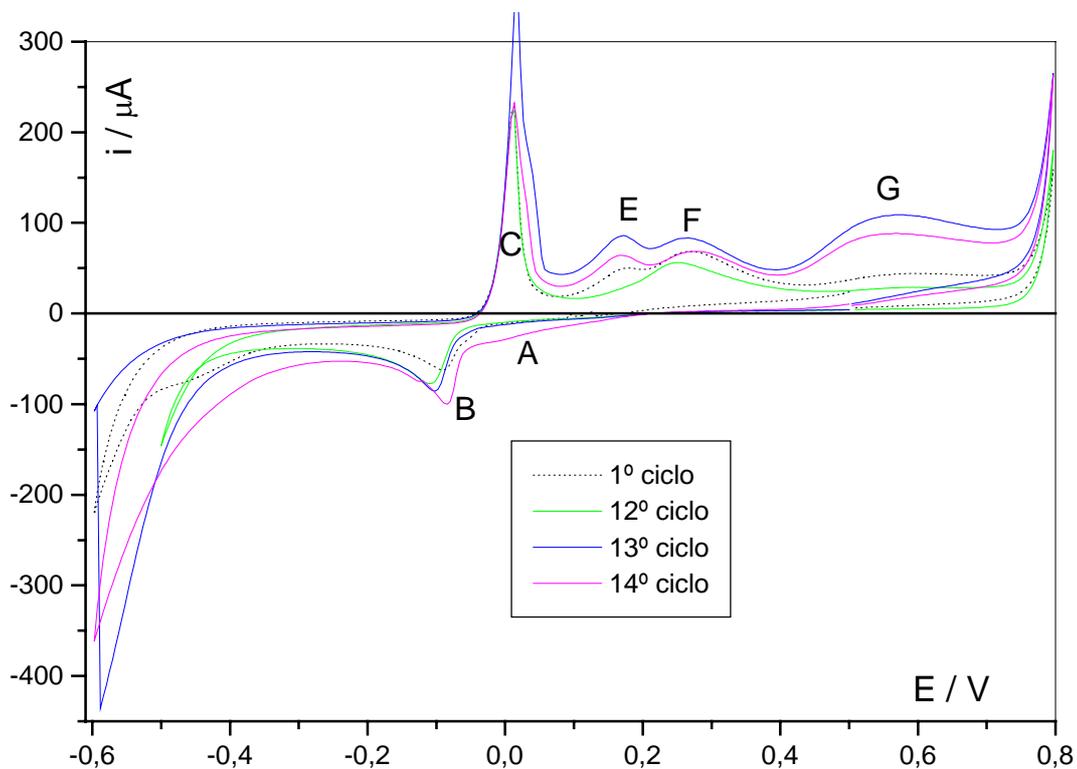


Figura 63. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg para as regiões de deposição de Hg volumétrico em OPD e desprendimento de hidrogênio após avanços na região de hidrogênio. Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$; $C_{\text{Hg(l)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Após a obtenção dos voltamogramas cíclicos com inversões de potencial (figuras de 60 a 63) foram registrados voltamogramas com uma pausa de 15 minutos em $E = -0,6$ V, para remover uma quantidade maior de óxidos da superfície, e $E = 0,8$ V, para formação de um novo filme de óxidos (Figura 64).

A Figura 64a mostra os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após a pausa em $-0,6$ V, região de desprendimento de hidrogênio. Além dos picos já mencionados, aparece outro em $0,70$ V (pico H, região anódica). Pode ser que haja alguma inter-relação entre os picos B' e H, pois ambos tendem a desaparecer com o aumento do número de ciclos. Uma possibilidade que não pode ser descartada é que se tratem de óxidos envolvendo o Hg ou mistas de Ir e Hg, formados em H e reduzidos em B', sobre a superfície livre de óxidos, que não puderam ser identificadas com as técnicas empregadas neste trabalho.

A Figura 64b mostra que desaparecem os picos H e B', quando o potencial de pausa é $+0,8$ V, ou seja, quando há a formação de um novo filme de óxidos. Esta diferença em relação à Figura 64a pode ser consequência da maior formação de óxidos na figura 64b e sua maior redução na Figura 64a, pois, como visto anteriormente, a presença de um filme homogeneamente distribuído de óxidos causa a antecipação do desprendimento de H_2 na presença ou ausência de Hg.

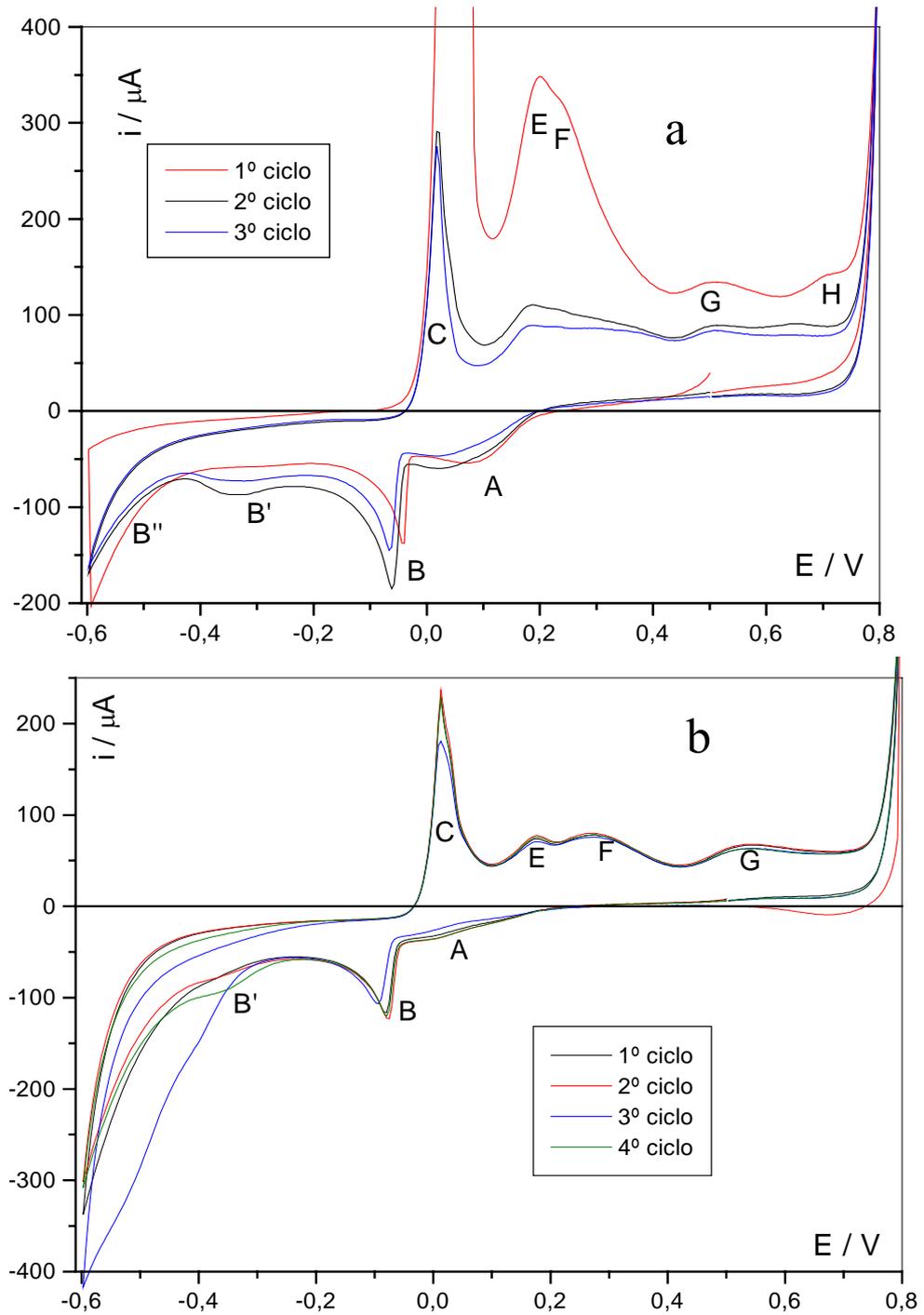


Figura 64. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg antes e após pausa de 15 minutos para as regiões de desprendimento de hidrogênio (a: $E = -0,6\text{V}$) e formação de óxidos (b: $E = 0,8\text{V}$). Eletrólito de suporte: KNO_3 $C = 1 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH } 1$; $C_{\text{Hg(l)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

4.3.4.4 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos para a amostra preparada pela formação de óxidos em potencial controlado (FOPC, Tabela 7) mostram apenas raias atribuídas ao substrato de Ir e uma raia de IrO₂.

Tabela 7. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a amostra de Ir submetida à formação de óxidos em potencial controlado a 0,9 V, os valores experimentais da distância interplanar foram calculados empregando-se o programa AFDAR [89] e os valores tabelados obtidos a partir do protótipo [90]: $K\alpha_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$, passo = $0,05^\circ$, $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

2θ experimental	2θ tabelado	d experimental	atribuição
23,58	23,15	3,773	Ir
23,90			
33,75	32,96	2,665	Ir
40,82	40,67	2,211	Ir
51,94	51,91		IrO ₂

4.3.4.5 Análise por XPS

Na Tabela 8 são apresentados os dados obtidos por XPS para a lâmina preparada a partir do tratamento de FOPC em solução de Hg(I). Após a formação de óxidos em potencial controlado, esta lâmina foi submetida a estudos de voltametria cíclica em várias velocidades de varredura. Comparando-se estes dados aos apresentados na Tabela 6 (VCR em solução contendo Hg(I)), pode-se observar que, apesar de a quantidade de Hg(I) em solução ser 40 vezes maior, a quantidade de Hg presente no substrato é praticamente a mesma, demonstrando que a barreira de óxidos formada por esse tratamento é mais eficiente para evitar a difusão do Hg para as subcamadas do substrato. Isso pode ser atribuído à formação mais lenta dos óxidos e maior homogeneidade na sua distribuição pela superfície do substrato, permitindo a formação de uma camada de óxidos mais homogênea e compacta, com menor quantidade de Ir metálico exposto ao ataque pelo Hg.

Tabela 8. Resultados da análise por XPS para a lâmina de Ir tratada por FOPC em meio de KNO_3 e em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{dep}} = 1 \text{ min}$.

Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%	Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%
1	26,23	4,57	0,56	10	8,70	81,48	0,000
2	25,81	4,55	0,56	11	8,36	76,65	0,000
3	24,93	43,66	0,12	12	6,99	80,20	0,000
4	18,56	56,65	0,000	13	8,42	80,18	0,000
5	14,06	69,41	0,000	14	8,51	81,31	0,000
6	12,77	66,36	0,000	15	6,81	85,00	0,000
7	13,71	31,01	0,000	16	8,44	84,02	0,000
8	9,89	73,15	0,000	17	6,71	82,61	0,000
9	9,16	73,35	0,000	18	7,12	85,30	0,000

Os resultados apresentados na Tabela 9 referem-se a uma amostra submetida ao mesmo tratamento inicial da Tabela 8, porém, neste caso, foram efetuados experimentos com interrupções na varredura de potencial nas regiões crescentes, na região de desprendimento de O_2 e formação de óxidos, e decrescente, na região de desprendimento de H_2 para remoção de maior quantidade de óxidos, até a condição $I = 0 \text{ A}$. Ao final dos experimentos a lâmina ficou mergulhada na solução por 16 horas e então o Hg depositado na condição de circuito aberto foi eletroquimicamente removido.

Verifica-se a partir dos resultados apresentados na Tabela 9, que este tratamento influenciou muito pouco na difusão do Hg para as subcamadas do substrato, pois, apesar de a quantidade de Hg ser o dobro da encontrada para a amostra anterior, sua permeação não ultrapassa o segundo ciclo de remoção de átomos (20 \AA).

Tabela 9. Resultados da análise por XPS para a lâmina de Ir tratada por FOPC em meio de KNO_3 e em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{dep}} = 1 \text{ min}$. Após interrupção da varredura até $I = 0 \text{ A}$ e 16 horas com Hg(I) .

Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%
1	35,12	5,50	0,98
2	35,77	5,71	0,94
3	45,09	51,98	0,000
4	27,36	72,64	0,000
5	21,04	78,96	0,000
6	16,99	77,25	0,000
7	8,87	87,94	0,000
8	8,34	86,19	0,000
9	10,95	84,19	0,000

Na Tabela 10 são apresentadas as percentagens atômicas quando foram empregadas as mesmas condições experimentais para obter os dados da Tabela 9, seguidas de interrupções na varredura de potencial por 15 minutos nos potenciais de formação de picos (UPD, deposição de Hg volumétrico, pico atribuído à redução de espécies oxigenadas remanescentes) e inversões no sentido da varredura.

O procedimento adotado, por permitir que houvesse a deposição de maior quantidade de Hg nos vários pontos dos voltamogramas, possibilitou uma maior interação Hg-substrato, pois, simultaneamente à deposição do Hg ocorre a redução da maior parte de óxidos no potencial onde a varredura fora interrompida. Isso permite a liberação de sítios do substrato mais susceptíveis ao ataque e alocação dos átomos de Hg. Em função disso, ocorre a difusão do Hg até uma profundidade maior do substrato e em maior quantidade do que os procedimentos anteriores.

Comparando-se os dados das Tabelas 6 e 10, verifica-se que a profundidade atingida pelo Hg empregando-se estes tratamentos é praticamente a mesma, o que sugere que com o tempo e sucessivos ciclos, ambos possam vir a apresentar os mesmos efeitos sobre o substrato, devido à presença do Hg.

É importante observar que, independentemente do tratamento adotado, a presença de oxigênio é constante mesmo após sucessivos ciclos, atingindo grande profundidade no substrato, o que pode ser um indicativo de que a formação de óxidos pode alcançar o interior do substrato.

Tabela 10. Resultado da análise por XPS para a lâmina de Ir tratada por FOPC em meio de KNO_3 e em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{dep}} = 1 \text{ min}$. Com interrupções e inversões no sentido da varredura.

Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%	Ciclo	O / at%	Ir / at%	Hg / at%
1	21,10	3,53	1,34	18	2,39	73,78	0,000
2	22,70	3,78	1,63	19	1,43	74,90	0,14
3	24,31	28,50	3,13	20	5,77	69,29	0,000
4	12,93	45,01	3,04	21	3,65	73,36	0,000
5	10,20	54,55	2,00	22	3,82	81,82	0,000
6	5,99	62,51	1,39	23	3,07	78,17	0,000
7	7,06	61,13	1,11	24	4,41	72,22	0,000
8	7,13	66,07	0,56	25	0,000	79,60	0,05
9	3,86	66,07	0,44	26	4,51	73,26	0,000
10	5,99	64,25	0,33	27	4,00	73,28	0,000
11	3,11	69,82	0,36	28	4,10	79,77	0,000
12	3,24	70,72	0,29	29	4,82	74,23	0,000
13	5,67	70,95	0,35	30	1,54	76,87	0,000
14	3,26	73,80	0,000	31	0,000	79,75	0,000
15	7,72	71,18	0,18	32	4,58	81,98	0,11
16	3,78	74,08	0,01	33	5,84	75,46	0,000
17	2,59	75,58	0,000	34	2,10	83,28	0,000

A análise por XPS das lâminas submetidas à FOPC mostrou, ainda, que para todos os casos analisados o Ir superficial está oxidado a Ir^{3+} . Isso é possível para o caso da formação de óxidos sobre o substrato, uma vez que não é relatada na literatura a formação de intermetálicos Ir/Hg, porém os resultados obtidos por difratometria de raios X não mostram a presença de Ir_2O_3 ou qualquer outro composto que possa ser atribuído ao Ir com valência 3+.

4.3.5 Comparação entre os resultados obtidos por voltametria cíclica repetitiva (VCR) e formação de óxidos em potencial controlado (FOPC) sobre o eletrodo

A Figura 65 compara os resultados obtidos empregando-se a voltametria cíclica repetitiva em solução de eletrólito de suporte seguida do mesmo procedimento em solução contendo Hg(I) e a voltametria cíclica repetitiva em eletrólito suporte seguida da formação de óxido em +0,9 V.

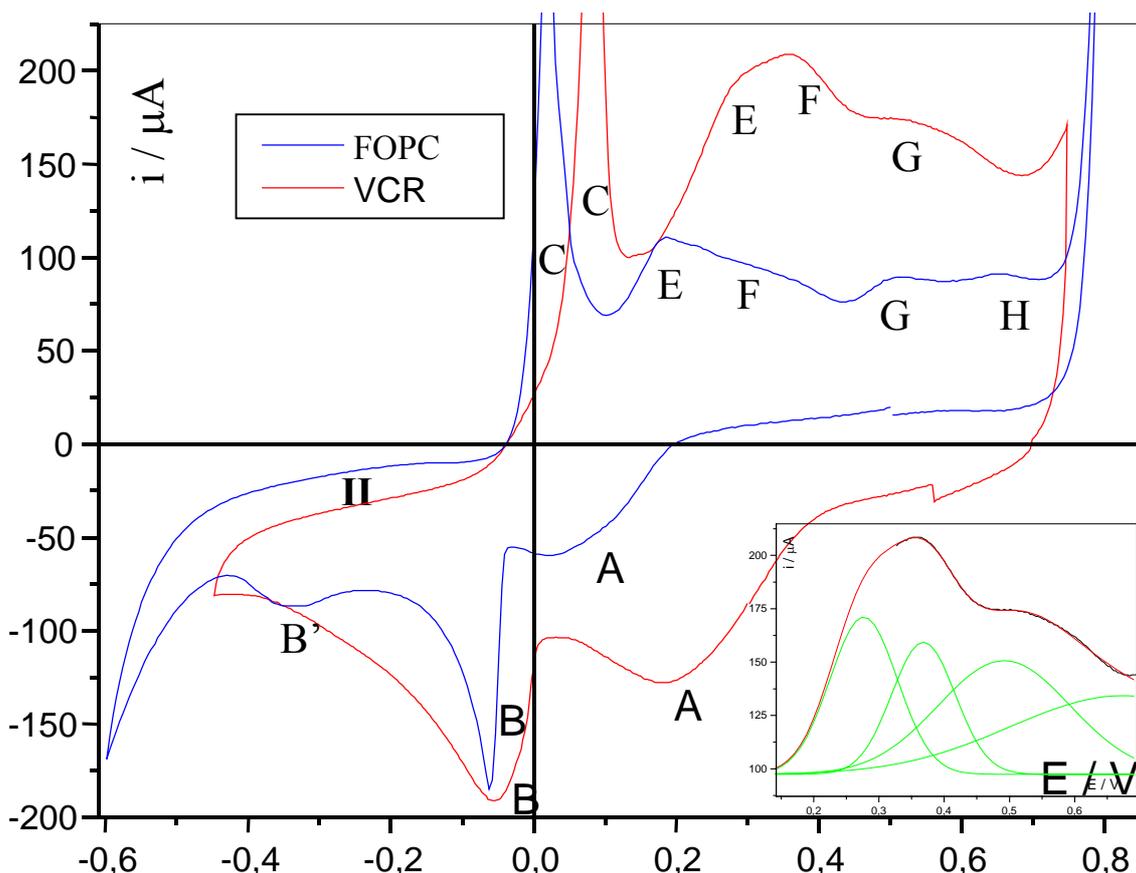


Figura 65. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Ir/Hg, empregando-se os tratamentos de VCR e FOPC. Eletrólito de suporte: KNO_3 1 C = mol L^{-1} , pH 1; $C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; $v = 0,05$ V s^{-1} .

Observa-se que ocorre uma coincidência do número de picos, porém, os potenciais desses picos parecem não coincidir, exceto para o pico de deposição volumétrica de Hg. Pode-se notar, no detalhe da Figura 65, que a desconvolução dos picos da região anódica do voltamograma obtido por VCR em eletrólito de suporte seguida da VCR na presença de Hg(I) permite a obtenção de quatro picos, mesmo número obtido para o tratamento com a VCR seguida da FOPC.

A diferenciação entre os dois tratamentos pode estar na velocidade com que estes óxidos foram formados, visto que no caso da VCR na presença de Hg(I) houve a formação e redução muito rápida do óxido, permitindo uma deposição mais irregular e, conseqüentemente, o aumento da área superficial, causando, assim, um aumento da corrente. No caso do crescimento potencioestático do óxido em 0,9 V por 1 minuto, seguido de varredura a $0,01 \text{ V s}^{-1}$, houve uma formação mais homogênea da camada de óxido, diminuindo a rugosidade do substrato e, portanto, a área superficial, reduzindo, assim, a corrente capacitiva.

Esta semelhança entre os dois tratamentos pode ser mais bem visualizada a partir do gráfico da variação do potencial em função da variação de função-trabalho dos metais (Figura 66). Observa-se que a única diferença é a presença do pico H que necessita de mais estudos para o entendimento de sua existência, mas, provavelmente, trata-se, também, da formação de óxidos.

É possível observar, ainda, nesta figura que há uma grande diferença entre os substratos submetidos aos diferentes tratamentos. Tais diferenças podem ter sido ocasionadas por diferenças estruturais não detectadas nos testes prévios do material de partida (imagens SEM, mapeamento de elementos e microanálise por EDX) ou introduzidas no substrato conforme cada tratamento empregado, que pode alterar de maneira significativa a microestrutura e/ou a morfologia da superfície do substrato, pois: para o primeiro caso (a), o tratamento empregado foi a VCR, seguido de aplicação de -2 V por 5 minutos em KNO_3 ; no segundo caso (b) houve VCR em KNO_3 , sem aplicar o potencial de -2V ; no terceiro caso (c), após a VCR foi empregado o mesmo tratamento, porém, com Hg em solução ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e no quarto caso (d) foi empregada a FOPC em $E = +0,9 \text{ V}$ na presença de Hg(I).

Dentro do erro experimental, é importante observar que os picos E e F não apresentam caráter de ligação covalente forte, o que leva à conclusão de que tais picos sejam resultantes da interação fraca Hg-substrato, formando, no caso do pico E, uma filme de Hg mais fortemente adsorvido na superfície do substrato e, no caso do pico F, átomos de Hg que penetram na rede cristalina do substrato, na camada sub-superficial, formando uma solução sólida.

Os picos G e H apresentam forte caráter covalente, sendo, por isso e também com base nos dados de difratometria de raios X (item 4.4.6), atribuídos à formação de óxidos sobre o substrato, especialmente IrO_2 e HgO . É difícil atribuir esses picos à formação de compostos intermetálicos porque seriam mais estáveis até que alguns compostos intermetálicos do Hg com o Rh e a Pt.

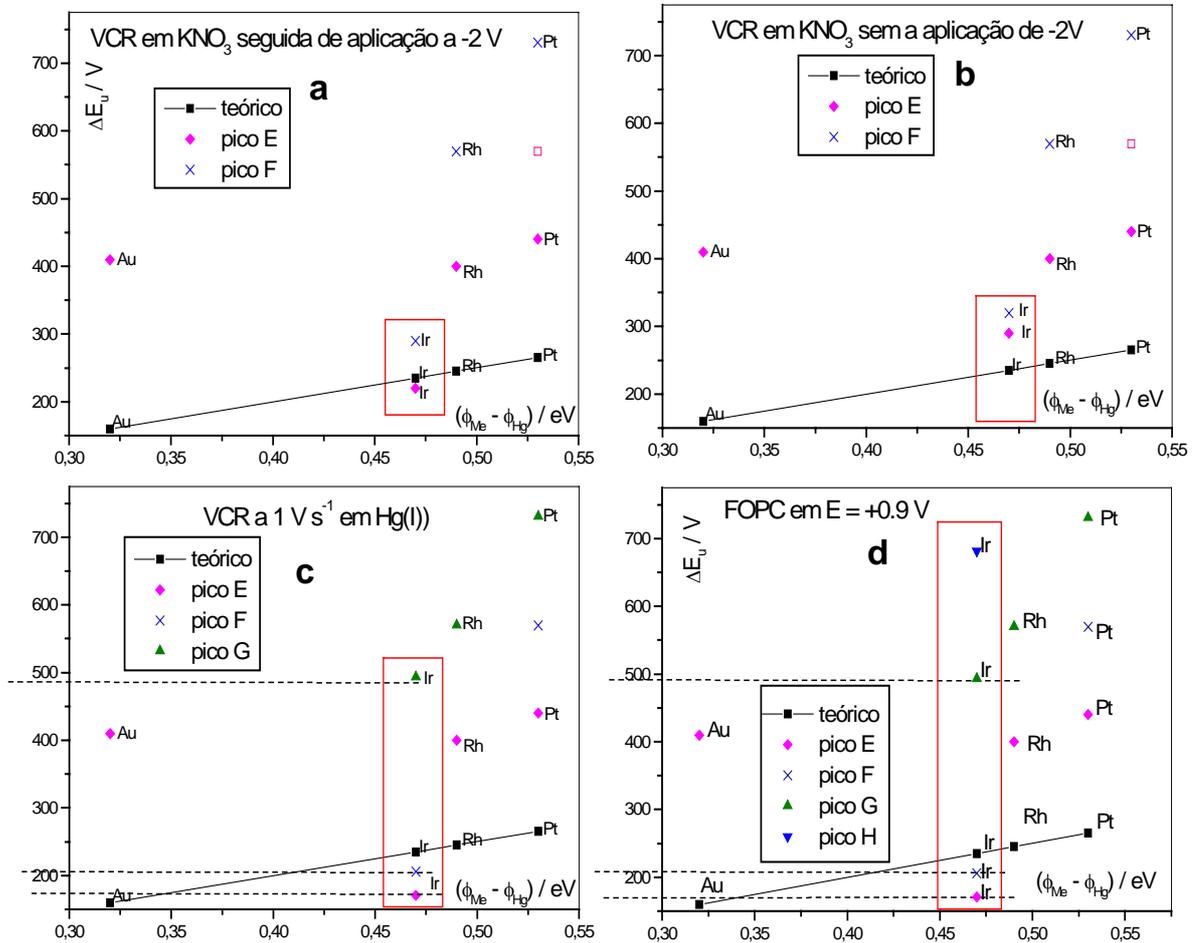


Figura 66. Evolução da diferença de potencial em função da diferença de função-trabalho para os substratos de Ir preparados por: a) VCR em KNO_3 seguida da aplicação de $-2 V$; b) VCR em KNO_3 sem aplicar $-2 V$; c) VCR em meio contendo Hg(I) e (d) FOPC a $E = +0,9 V$ em meio contendo Hg(I) . Dados constantes na literatura para: Au [52], Pt [3, 9,10], Rh [4,8] e Ir [5-7].

4.3.6 Análise Térmica

Os estudos de análise térmica foram realizados com o objetivo de favorecer termicamente a reação entre o Hg eletrodepositado e o substrato de Ir e poder comparar tais resultados com aqueles provenientes da voltametria cíclica. Foram preparados eletrodos laminares de Ir e efetuado o depósito eletroquímico do Hg empregando-se uma solução de Hg(I) de concentração $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para um tempo de depósito de 60 minutos.

É importante observar que nos trabalhos empregando a análise térmica tomou-se o cuidado de proceder a calibração mecânica (emprego de massa padrão) e a calibração eletrônica com a obtenção de pelo menos duas linhas de base consecutivas. Este cuidado foi tomado pelo fato de se estar trabalhando muito próximo do limite de detecção da termobalança.

A curva TG apresentada na Figura 67 refere-se à remoção total do Hg eletrodepositado, com a amostra tendo sido aquecida até 800 °C. A perda de massa ocorre em três etapas consecutivas. O processo de dessorção do mercúrio volumétrico apresenta uma cinética rápida, correspondente a 65,8% de massa total de Hg, com a perda de massa observada no intervalo de temperatura de 30 a 165 °C; processo equivalente à remoção do Hg volumétrico observado na voltametria cíclica (Figura 18).

A segunda etapa de dessorção do Hg também apresenta uma cinética rápida e ocorre no intervalo de temperaturas compreendido entre 165 e 190 °C, correspondendo à perda de 28,7% da massa total de Hg. Este processo está relacionado com a remoção de um filme de mercúrio mais fortemente ligado ao substrato, responsável pelo aparecimento do pico E nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 18.

A Figura 67b mostra uma ampliação da terceira região observada na curva TG, Figura 67a, já corrigida para a linha de base. Esta região apresenta uma perda de massa contínua de cinética lenta, no intervalo de temperatura compreendido entre 190 e 450 °C, equivalente à 5,56% da massa depositada de Hg. Perdas de massa desta natureza foram observadas para os sistemas Pt/Hg, Rh/Hg, Pt-20%Ir/Hg e Pt-10%Rh/Hg e puderam ser atribuídas à remoção do mercúrio presente nas subcamadas dos substratos de Rh [4], Pt [3], Pt-Ir[3,10] e Pt-Rh[3,9].

Estudos de difratometria de raios X (item 4.4.6.2) de amostras cuja dessorção térmica do Hg foi realizada para temperaturas entre 165 a 400 °C, não permitiram revelar a presença de composto intermetálico, produto de interação do Hg-substrato, contrário ao que foi observado para os sistemas contendo Pt ou Rh

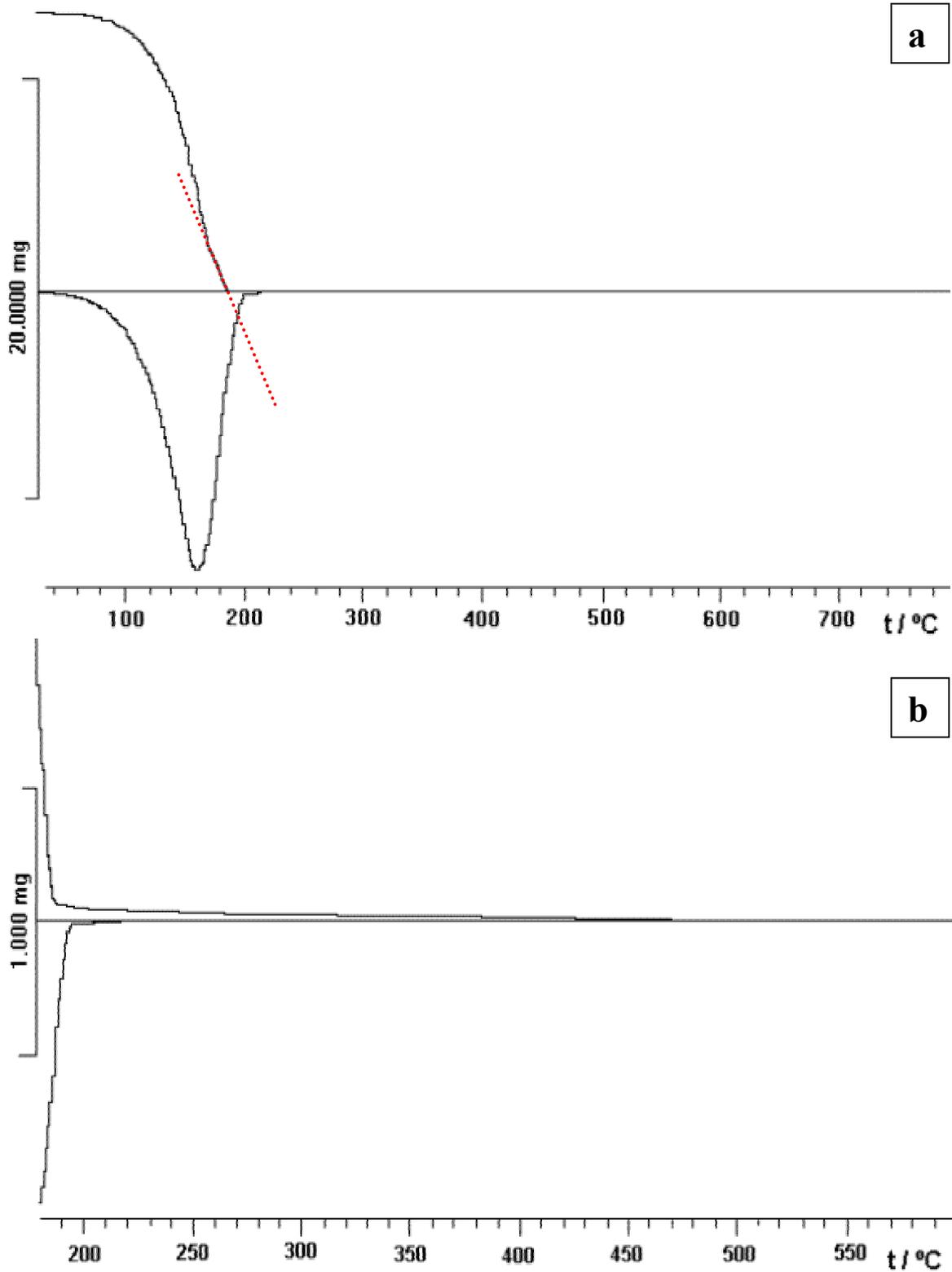


Figura 67. a) curvas TG/DTG obtidas para o sistema Ir/Hg de 30 a 800 °C; razão de aquecimento: 5 °C min⁻¹; vazão de N₂ = 150 mL min⁻¹. b) ampliação de (a) de 200 a 500 °C

4.3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 68 a 70 mostram as imagens SEM e os mapas de distribuição de Hg sobre a superfície do Ir, obtidas após a remoção parcial do Hg nas temperaturas de 165 e 300 °C (Figuras 68a e 69a - amostras A e B) e 800 °C (Figura 70a - amostra C), remoção completa do Hg.

A imagem SEM obtida para a superfície preparada pela remoção térmica do Hg a 165 °C (Figura 68a) revelou a ausência de qualquer produto sobre a superfície que possa se apresentar na forma de filme, contrário ao observado anteriormente para o sistema Rh/Hg [4,8]. No entanto, o que é revelado com o aumento da temperatura é um sistemático aumento da rugosidade da superfície (Figuras 68a a 70a). Comportamento desta natureza já foi constatado para os sistemas Rh/Hg [4], Pt/Hg [3], Pt-Ir/Hg [3,10] e Pt-Rh/Hg [3,9] os quais apresentam remoção lenta de Hg presente nas subcamadas do substrato.

Outro aspecto importante revelado pelas imagens SEM pode ser visualizado a partir da Figura 71, cujas imagens foram obtidas para uma amostra de Ir recém preparada no intervalo de temperatura de 30 a 200 °C e revelam um considerável aumento na rugosidade da amostra após a remoção do mercúrio, ao ser comparada a uma amostra sem contato com o Hg.

O aumento da rugosidade do substrato de Ir posterior à remoção eletroquímica de Hg, previamente eletrodepositado, também foi observado por Nolan e Kounaves [49]. Os autores observaram o aumento da rugosidade do substrato posterior à remoção do Hg de microeletrodos de Hg depositado por bombardeio com *dc magnetron* e por evaporação de Hg por um feixe de elétrons.

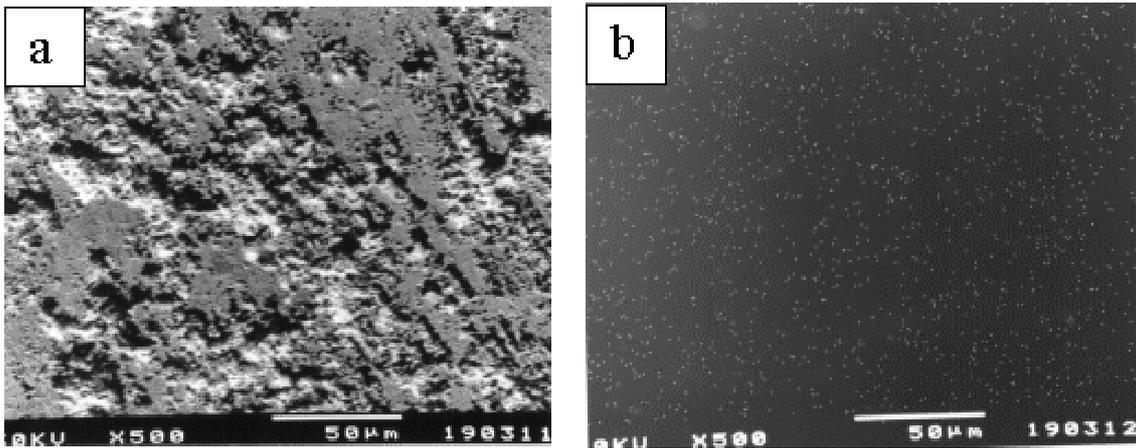


Figura 68. a) imagem SEM obtida para a amostra aquecida até 165 °C (final da primeira etapa de perda de massa), ampliação: 500X; Energia do feixe: 30 kV; b) mapa de mercúrio da região da figura (a).

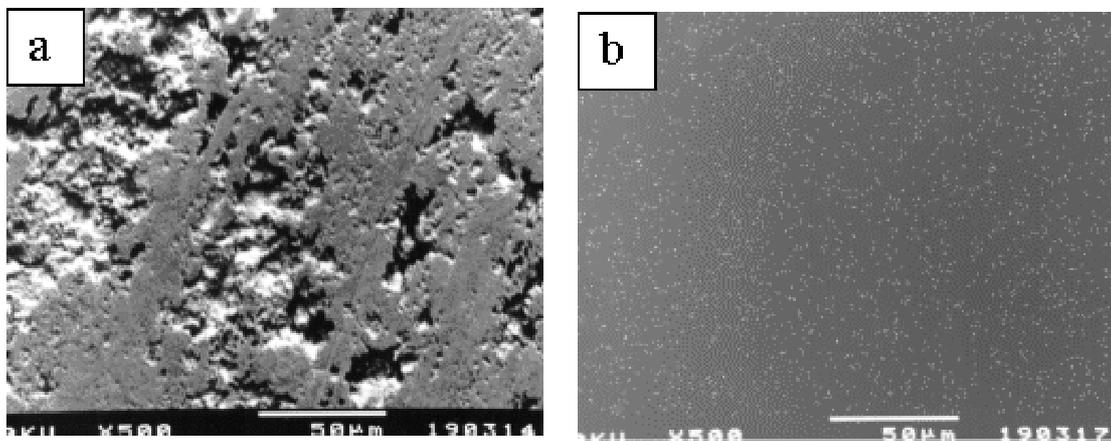


Figura 69. a) imagem SEM obtida para a amostra aquecida até 300 °C (região intermediária da terceira etapa de perda de massa), ampliação: 500X; Energia do feixe: 30 kV; b) mapa de mercúrio da figura (a)

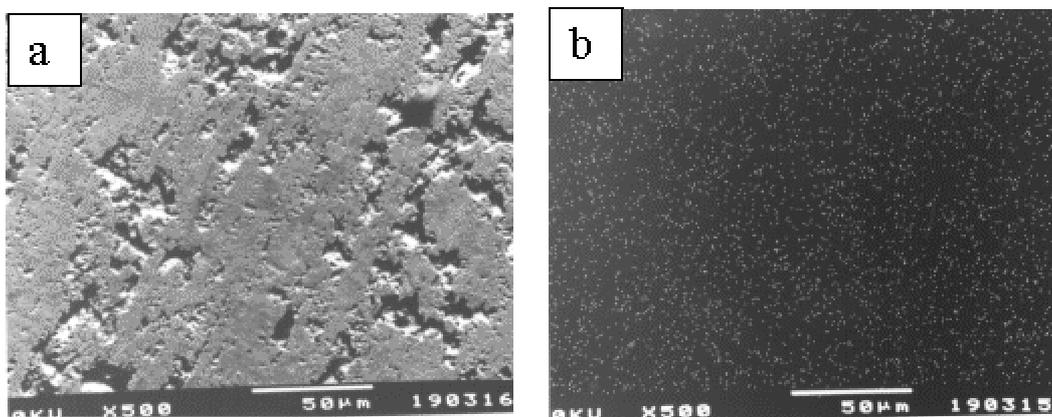


Figura 70. a) imagem SEM obtida para a amostra aquecida até 800 °C; ampliação: 500X; Energia do feixe: 30 kV; b) ruído observado na ausência de excitação da amostra.

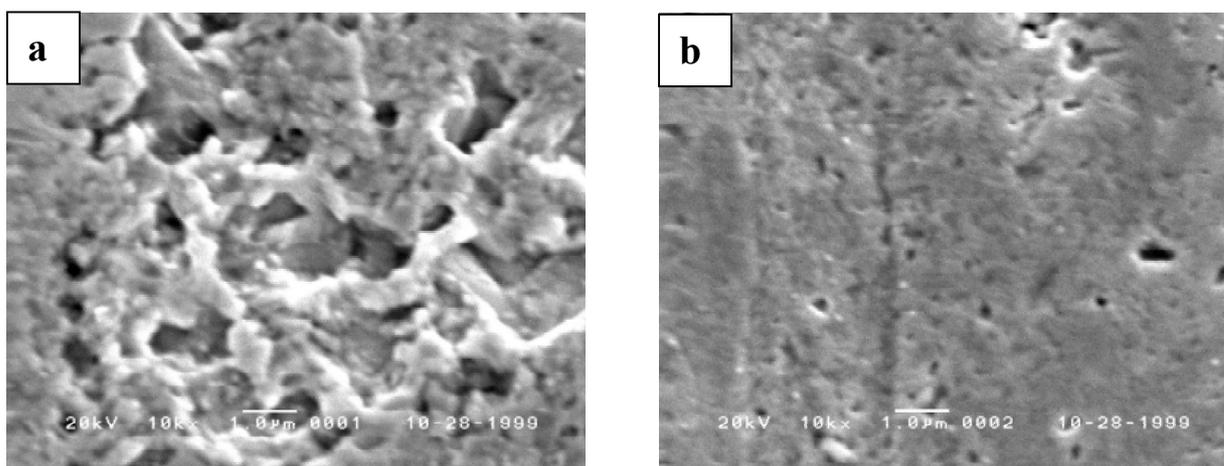


Figura 71. Imagens SEM da amostra aquecida até 200 °C, Energia do feixe: 20 kV, ampliação de 10.000 x: a) região de contato com o mercúrio; b) região de controle.

Os mapas do Hg na superfície do Ir estão representados nas Figuras 68b e 69b. A micrografia apresentada na Figura 70b corresponde ao registro do ruído de fundo gerado pelo equipamento. Esta figura foi obtida com o intuito de possibilitar a atribuição dos sinais presentes nas micrografias 68b e 69b à presença efetiva do Hg no substrato de Ir. Porém, é conveniente ressaltar que o equipamento faz a subtração deste sinal no momento de obtenção dos mapas de distribuição dos elementos.

Desta forma, os resultados apresentados nas Figuras 68b e 69b revelam a presença do mercúrio que se encontra distribuído sobre a superfície do Ir de forma relativamente homogênea. A distribuição do Hg sobre a superfície do Ir é totalmente diferente da observada para os sistemas Rh/Hg e Pt/Hg. Para o primeiro caso, o Hg encontrava-se presente na superfície do grão, indicando um ataque preferencial à sua superfície em detrimento dos contornos de grãos [4,8]. No segundo caso, o ataque ocorre, preferencialmente, nos contornos de grão [3]. No caso do Ir sequer há a revelação de contornos de grão.

4.3.6.2 Difratomia de raios X

Os valores obtidos por difratometria de raios X das amostras preparadas por dessorção térmica, aquecidas até 200 °C e até 550 °C, são apresentados na Tabela 11.

Foi possível identificar os picos pertencentes ao substrato e os picos característicos do Hg metálico.

Como a literatura não reporta nenhum composto entre o Ir/Hg, procurou-se verificar a possibilidade da ocorrência de um conjunto de picos que pudesse ser correlacionado aos protótipos dos sistemas: Pt/Hg e Rh/Hg (PtHg₄, PtHg₂, PtHg, RhHg₂, RhHg_{4,65}), já

conhecidos. Como resultado deste exercício, não se encontrou qualquer pico que permitisse indicar a existência de algum composto, resultante da interação entre esses dois metais.

No entanto, a caracterização do Hg nas subcamadas do substrato de Ir, para as temperaturas de 200 e 550 °C, juntamente com os demais resultados obtidos, poderia ser explicada, tentativamente, associando-se os efeitos da temperatura sobre substrato de Ir e a remoção do Hg volumétrico como segue abaixo:

- 1- com o aumento da temperatura, a solubilidade do Ir no Hg aumenta, removendo uma maior quantidade de Ir do substrato;
- 2- com a dessorção do Hg volumétrico, processo de cinética rápida, o irídio é redepositado, mantendo o Hg aprisionado em sua estrutura;
- 3- este Hg aprisionado na nova matriz de Ir/Hg é removido em temperaturas superiores a 200 °C, resultando um processo lento de perda de massa.

Tabela 11. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X da amostra de Ir/Hg aquecida até 200 °C. Os valores experimentais da distância interplanar foram calculados empregando-se o programa AFPAR e DHKL [89] e os valores teóricos obtidos a partir do protótipo [90]: $K\alpha_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$, passo = $0,05^\circ$, $4 \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

2θ	d tabelado	d experimental	atribuição	2θ	d tabelado	d experimental	atribuição
18.00		4,9279		107,08	0,9599	0,9585	Ir
45.03	2,0025	2,0132	Hg	65,66	1,4160	1,4219	Hg
69.18	1,3574	1,3578	Ir	83,52	1,1576	1,1575	Ir
88.03	1,1091	1,1095	Hg	104,49	0,9702	0,9750	Hg
47.45	1,9197	1,9160	Ir	72,84		1,2985	
31.65	2,8250	2,8269	Hg	118,40	0,8956	0,8975	Hg
79.29	1,2070	1,2083	Hg	100,65	1,0013	1,0016	Hg
40.74	2,2167	2,2147	Ir	109,63	0,9430	0,9432	Hg

4.3.7 Análise final acerca do sistema Ir/Hg

Convém iniciar fazendo uma análise do item 4.2, onde é apresentada uma discussão acerca do sistema Ir/ KNO_3 , pH 1, no qual é constante a presença de óxido sobre o Ir. É importante observar que a formação dos óxidos inicia-se já em torno de $E = 0,2 \text{ V}$ e sua redução não é total, restando sempre uma pequena quantidade de óxido sobre o Ir, o que concorda com os dados apresentados por Arví e col. [47], que relatam a presença de óxidos

sobre Ir até na região de desprendimento de hidrogênio. Promover a formação de óxidos por diferentes tratamentos (VCR ou FOPC) pode alterar o processo de formação da camada de óxidos, produzindo uma superfície mais hidratada e irregular ou mais homogênea e compacta, tipo um óxido envelhecido [6,7]. Considerando a presença constante de certa quantidade de óxidos e mesmo a sua formação e redução parcial nos voltamogramas, fica a pergunta: qual a importância destes óxidos na definição dos picos observados nos voltamogramas cíclicos do sistema Ir/Hg?

Para responder a esta pergunta é preciso observar que indistintamente do tratamento, sempre há na região de potenciais crescentes pelo menos 3 picos, podendo, em alguns casos (como na FOPC seguida da pausa de 1 minuto na região de desprendimento de hidrogênio), chegar a 6 picos (C, D, E, F, G, H). Destes picos, apenas 3 constam na literatura [37]: o pico C atribuído ao Hg volumétrico [5,37]; o pico D (Figura 18) atribuído ao processo $\text{Hg(I)} \rightarrow \text{Hg(II)}$ [37], e; o pico de oxidação de uma monocamada de Hg depositada na condição de UPD [5,37], que merecerá atenção especial.

Com relação ao pico de oxidação do Hg depositado na condição de UPD, nos estudos apresentados por Kounaves e Buffle [37,48], a região de potenciais crescentes apresenta apenas um pico que pode ser atribuído a este Hg. Porém, nos nossos estudos foram observados outros picos nesta região de potenciais (picos E, F, G e H), cuja origem deve ser avaliada.

A presença dos picos E e F e sua interdependência pode ser mais bem observada a partir da Figura 19. A inversão de potenciais na região decrescente de varredura (Figura 19a) mostra um ponto isopotencial na região crescente que, segundo a literatura [36], deve-se à formação de pelo menos duas espécies de natureza distinta sobre o substrato. Pausas na varredura de potencial, na região crescente, mantendo-se E_{λ} aplicado até $I = 0$ A (Figura 19b), mostram a independência entre estes picos pois, apesar do consumo do pico E, o pico F continua existindo. Nesta figura não se observam os picos D e G. Fica, então, a questão: qual destes picos, E ou F, é o pico de oxidação do Hg depositado em UPD, conforme relata a literatura [37]?

A resposta para esta questão pode estar na Figura 19a, basta observar que quando ocorre a inversão da varredura em $E_{\lambda c} = 0,19$ V, somente o pico E permanece, o que permite sugerir que o pico E poderia ser atribuído à oxidação de Hg depositado em UPD e o pico F ao Hg presente na camada sub-superficial do substrato, formando uma solução sólida. À medida que se avança $E_{\lambda c}$ observa-se um aumento do pico F e uma diminuição dos picos C e E.

No entanto, quando se trabalha com o sistema Ir/Hg sem que se aplique -2 V por 5 minutos para remoção dos óxidos (item 4.4.2 – Figura 33), o que se observa é o deslocamento do pico E de $0,40$ V para $0,50$ V e do pico F de $0,50$ V para $0,65$ V. Para um substrato não submetido à VCR em eletrólito de suporte e nem à aplicação de -2 V por 5 minutos, verifica-se: (a) a existência de apenas um pico nesta região de potenciais em $E = 0,65$ V; (b) a ausência da deposição em UPD (pico A); (c) a redução de maior quantidade de Hg volumétrico (picos B e C). A Figura que permite comparar estes dois procedimentos (Figura 35) mostra ainda a desconvolução da região de potenciais dos picos E e F no Ir submetido à VCR, observando-se um pico muito semelhante ao obtido na ausência deste tratamento, e o pico E com um perfil próximo ao gaussiano. Quando se realiza a VCR também em eletrólito contendo Hg(I) (Figuras 38 e 39), surge mais um pico em $E = 0,40$ V. Com base nestas observações é possível fazer uma nova proposição para os picos presentes na região da varredura de potenciais no sentido crescente.

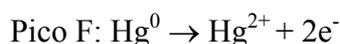
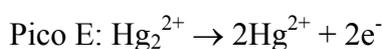
Os picos G e H (observado empregando-se o tratamento de FOPC seguido de pausa na região de formação de H_2) tratam-se de óxidos. A formação de óxidos responsável pelo pico G acontece em todos os experimentos, em maior ou menor quantidade. A formação de óxidos no potencial do pico H depende de mais sítios livres na superfície do substrato, sendo possível apenas quando há alguma modificação da superfície, como maior remoção de óxidos, ou ativação da superfície, como ocorre com a pausa na região de desprendimento de H_2 .

Quando ocorre apenas a deposição de Hg em subpotencial (pico A), sem o avanço para a região de deposição de Hg volumétrico (pico B), a oxidação de Hg se dá em torno de $0,40$ V (pico E). Quando ocorre o avanço e a conseqüente deposição de Hg volumétrico sobre o Hg depositado em UPD, é provável que aumente a interação de curta distância do tipo Van der Waals do Hg com a superfície do Ir, fazendo com que haja um deslocamento do potencial de oxidação de $E = 0,40$ V (potencial do pico E) para $E = 0,50$ V (potencial do pico F). Assim, nesta condição, o potencial do pico F seria o potencial de oxidação do Hg depositado em UPD.

A literatura reporta que não ocorre UPD sobre óxido e isso pôde ser observado empregando o tratamento de FOPC. Quando a superfície está coberta por óxido não ocorre a UPD, sendo possível observar inclusive a histerese reversa nos voltamogramas cíclicos, indicando a nucleação e crescimento do depósito de Hg e a antecipação do desprendimento de H_2 em relação ao substrato não submetido a este tratamento.

Como a formação e redução de óxidos ocorrem no intervalo de redução e oxidação do Hg, à medida que a varredura de potenciais se aproxima do desprendimento de H_2 , maior quantidade de óxido é removida, deixando mais sítios disponíveis para a deposição de Hg no

filme previamente depositado, a fim de preencher estes sítios liberados pela redução dos óxidos. Qualquer processo faradáico que venha ocorrer será traduzido na forma de um pico na região catódica da varredura de potenciais, o que não foi observado. Assim, nestes sítios podem ocorrer dois processos, a fim de preenchê-los com Hg: a) incorporação de átomos do Hg volumétrico ao filme depositado em UPD; b) a co-adsorção de Hg(I) da solução ao filme, conforme sugerido por Lindstrom e Johnson [53] sobre ouro. No caso da hipótese a, o Hg deveria sair no mesmo potencial do Hg previamente depositado em UPD, por não se tratar de espécies de natureza distinta, o que, provavelmente, não produziria o desdobramento de pico nem o ponto de isopotencial observado em $E = 0,45$ V (Figura 19). Esse ponto de isopotencial é indicativo de que os picos E e F referem-se à formação de compostos de natureza distinta [36]. No caso da hipótese b, o Hg(I) co-adsorvido é oxidado a Hg(II), anterior à oxidação do Hg depositado em UPD que, neste potencial, também é oxidado a Hg(II). Assim ter-se-ia:



Então, surge mais uma questão: porque o pico E desaparece sob algumas condições e se torna mais evidente em outras? Neste caso é preciso uma análise em cada situação:

No caso da Figura 18b, com o aumento da concentração, ocorre o deslocamento do pico de oxidação do Hg volumétrico (pico C), que se superpõe ao pico de oxidação de Hg(I) a Hg(II) (pico D) [37], e dos picos E e F para potenciais mais positivos. O aumento de corrente destes picos pode indicar a possibilidade de formação de mais de uma camada depositada em UPD, uma sobre a outra. A literatura mostra a possibilidade de até 50 camadas nesta condição sem a formação da fase volumétrica [34,36,59].

As Figuras 23 a 25 não apresentam o pico no potencial $E = 0,40$ V (pico E), possivelmente, por não ter Hg(I) suficiente em solução para ser adsorvido durante a varredura, pois as concentrações empregadas na obtenção destes voltamogramas estão muito abaixo da quantidade de Hg necessária para a formação desse pico.

A Figura 33 apresenta picos nos potenciais $E = 0,5$ V (potencial do pico F) e $E = 0,6$ V (potencial do pico G), sem apresentar o pico em $E = 0,4$ V (pico E), pois, neste caso, não se aplicou -2 V durante 5 minutos para limpeza da superfície do substrato de Ir e, conseqüentemente, há uma quantidade significativa de óxido na superfície do eletrodo. Devido à quantidade de óxido, a carga do pico F é pequena, pois não ocorre UPD sobre óxido (conforme comprovado com os resultados da FOPC) e, portanto, não há sítios disponíveis à co-adsorção de Hg(I) no substrato.

A Figura 34 mostra que o pico em $E = 0,65$ V diminui com o aumento do número de ciclos. Esta diminuição pode ser atribuída à difusão do Hg para a sub-superfície do substrato, conforme discutido, ou, em uma outra hipótese, à formação de óxidos de Hg. Com a difusão do Hg(I) para o interior da solução, diminui a quantidade de Hg disponível para a formação dos óxidos HgO e HgO₂, ambos já caracterizados por difratometria de raios X para o substrato submetido à VCR (item 4.4.3.4). Assim, o pico G pode ser atribuído à formação de óxidos de Ir e Hg, sendo estes últimos os prováveis responsáveis pela diminuição da corrente de pico com o aumento do número de ciclos.

4.3.8 Conclusões sobre os estudos com Ir

Com os resultados obtidos é possível concluir que:

Este substrato apresenta uma reatividade muito baixa com o Hg, não se podendo inferir sobre a formação de compostos intermetálicos Ir/Hg. Os resultados eletroquímicos também sugerem a possível formação de composto com ligação covalente, a partir da correlação $\Delta E - \Delta \phi$, no caso, não um composto intermetálico, mas um óxido, possivelmente, IrO₂;

A deposição de Hg, na condição de deposição em regime de subpotencial ocorre em circuito aberto, indicando ser difícil trabalhar com o Ir em meio de Hg sem que haja a deposição do Hg sobre este metal;

O processo de UPD está associado possivelmente a um processo de adsorção seguida da desproporção de Hg(I) e redução eletroquímica (mecanismo CE);

Os resultados obtidos com eletrodos nos quais foi crescido um filme de óxidos sugerem que não ocorre a deposição de Hg em regime de subpotencial;

Alguns picos de corrente observados em $E > E_{ox}$. do Hg volumétrico, sugerem que a deposição de Hg em fase de volume leva à difusão de parte do Hg(O) para a sub-superfície do Ir, formação de solução sólida (amálgama), dificultando sua remoção.

O perfil I-E para os sistemas com Hg foi bastante influenciado pela aplicação dos programas de voltametria cíclica repetitiva (VCR) e de crescimento de óxido num dado potencial (FOPC), definindo melhor ou mesmo originando novos picos, porém esses programas não propiciaram a formação de compostos intermetálicos.

Os resultados de microanálise por EDX, associados aos mapas de Hg e imagens SEM dos eletrodos tratados com Hg revelam um processo de ataque químico por parte do Hg à superfície do eletrodo. Os mapas mostram a presença de Hg metálico no substrato de irídio, possivelmente, difundido para suas subcamadas, mesmo posterior à remoção eletroquímica

do Hg. Tal fato é corroborado pelos ensaios eletroquímicos, que mostram uma diminuição da carga de oxidação do Hg depositado quando aumenta o tempo de contato Hg-substrato;

Os difratogramas de raios X apresentam maior número de raios de óxidos para o processo de VCR do que para a FOPC, demonstrando que o processo de VCR, contribui para a formação de uma superfície mais complexa;

A análise térmica sugere a dessorção de Hg em pelo menos 3 etapas, sendo duas consecutivas e de cinética rápida, associadas à remoção de Hg volumétrico e uma monocamada adsorvida ao substrato, respectivamente, e a terceira de cinética lenta, associada à remoção de Hg das subcamadas do metal.

4.4. Estudo do sistema Pt-30%Ir/Hg

4.4.1. Voltametria Cíclica

Inicialmente foram montados quatro eletrodos a partir de partes de uma mesma lâmina matriz, submetidos ao mesmo tratamento de limpeza ao qual foram submetidos os eletrodos de Ir, ou seja, lavagem em HNO₃ 50% (v/v) e VCR em solução de eletrólito de suporte.

A primeira constatação feita para este sistema é a grande variação do potencial de circuito aberto (E_{ca}). Contrário ao sistema Ir/Hg, onde o potencial de circuito aberto apresenta pouca variação com o tempo, à medida que os experimentos são realizados, observam-se grandes oscilações neste potencial, relacionadas, possivelmente, às variações estruturais na superfície do eletrodo. Como exemplos dessas modificações da superfície podem ser citadas as variações verificadas nos limites de potencial catódico e anódico, compreendidos entre os desprendimentos de hidrogênio, que varia de -0,45V na condição de baixa concentração ou ausência de Hg para -0,90 V, e de oxigênio, que permanece inalterado. Outro bom exemplo é o potencial em circuito aberto que, nestes estudos preliminares, variou no intervalo $0,16 \geq E_{ca} \geq 0,04$ V. Em estudos realizados empregando um outro eletrodo dos quatro iniciais, onde foram obtidos os resultados da Figura 72, foi observado que o valor do potencial em circuito aberto iniciou em 0,23 V, atingiu picos de 0,44 V durante os experimentos e retornou ao valor de 0,25 V após 48h de repouso. Estas alterações de potencial podem indicar mudanças na estrutura superficial dos eletrodos causadas pela formação e redução de espécies oxigenadas ou pela interação Hg-substrato para formar compostos de Pt/Hg.

Na Figura 72 observa-se a mudança no perfil dos voltamogramas obtidos sobre o mesmo substrato, seqüencialmente, porém, com pequenas alterações nas condições de trabalho. A Figura 72a mostra o perfil dos voltamogramas obtidos logo após a montagem da célula eletroquímica com o eletrodo laminar de Pt-30%Ir/Hg mergulhado na solução de

eletrólito de suporte contendo íons Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), respeitando-se apenas o tempo de 20 minutos de desaeração do sistema por fluxo de N_2 na solução.

A Figura 72b mostra os voltamogramas obtidos após obter os da Figura 72a, porém, com o fluxo de N_2 no interior na solução, ou seja, o sistema encontrava-se sob agitação. Neste caso, observou-se o aumento dos picos C e D e o surgimento do pico F. A grande diferença de carga dos picos entre o primeiro e os demais voltamogramas cíclicos pode ser explicada pelas mudanças estruturais causadas à superfície do eletrodo com a deposição do Hg durante a obtenção dos voltamogramas da Figura 72a, o que pode permitir a deposição de maior quantidade de Hg na condição de circuito aberto e, também, pelo tempo inicial de desaeração do sistema (20 minutos), quando ocorre, concomitantemente, a deposição de Hg sobre o substrato. Nestes 20 minutos em que o sistema permanece em circuito aberto para remoção do ar, a agitação contribui com o transporte de Hg do interior da solução para a superfície do eletrodo, possibilitando o aumento da quantidade de Hg depositado. Com a agitação da solução, o Hg oxidado da superfície é mais rapidamente removido da camada de difusão para o interior da solução.

Um decréscimo menos abrupto da carga é observado a partir da Figura 72c, onde a solução encontra-se em repouso. As condições experimentais de 72c foram as mesmas empregadas em 72a. Observou-se, no entanto, que as cargas dos voltamogramas cíclicos de 72c estão mais próximas da situação observada em 72b. Este aumento abrupto da carga pode demonstrar inicialmente que a redução / oxidação de Hg torna-se mais efetiva e o substrato mais suscetível ao ataque pelo Hg à medida que o mesmo é depositado e removido da superfície ou, ainda, que as alterações estruturais na superfície do substrato sejam irreversíveis, permitindo um aumento da área superficial com a solubilização da Pt no Hg volumétrico e sua re-deposição após oxidação deste. Como consequência deste possível aumento de área do eletrodo tem-se uma deposição de maior quantidade de Hg.

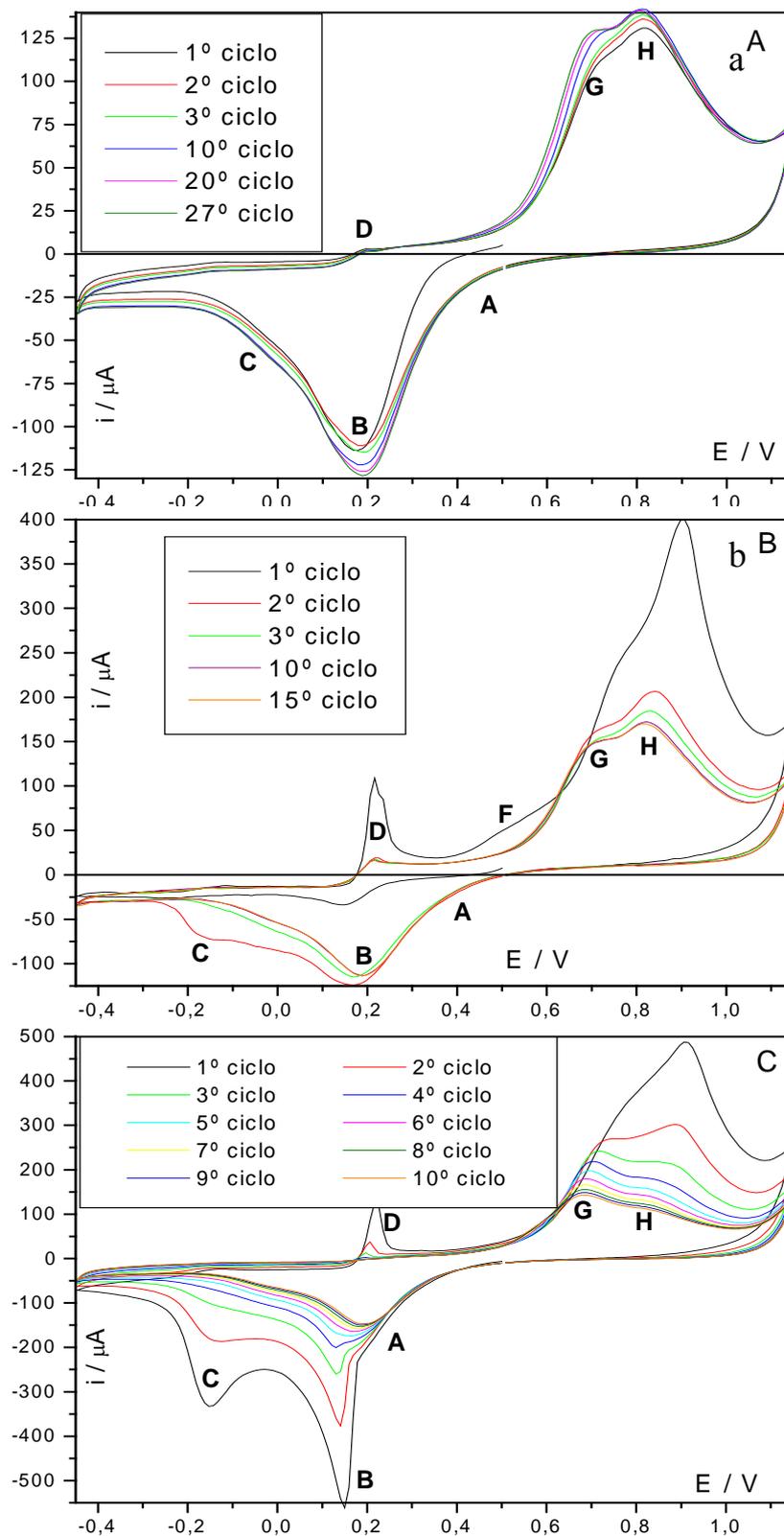


Figura 72. Voltamogramas cíclicos do sistema Pt-30%Ir/Hg obtidos seqüencialmente em solução contendo Hg(I) (KNO_3 $C = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 1$, HNO_3 , $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. a) sem fluxo de N_2 na solução; b) com fluxo de N_2 na solução; c) sem fluxo de N_2 na solução.

Após os estudos iniciais por voltametria cíclica foram realizados experimentos empregando-se interrupções na varredura de potenciais e deixando-se a corrente cair até a condição $I = 0$ (Figura 73). O objetivo deste experimento foi verificar a interdependência entre os picos anódicos. Pode-se observar que o perfil dos picos subsequentes à interrupção não altera significativamente, tratando-se então de picos independentes.

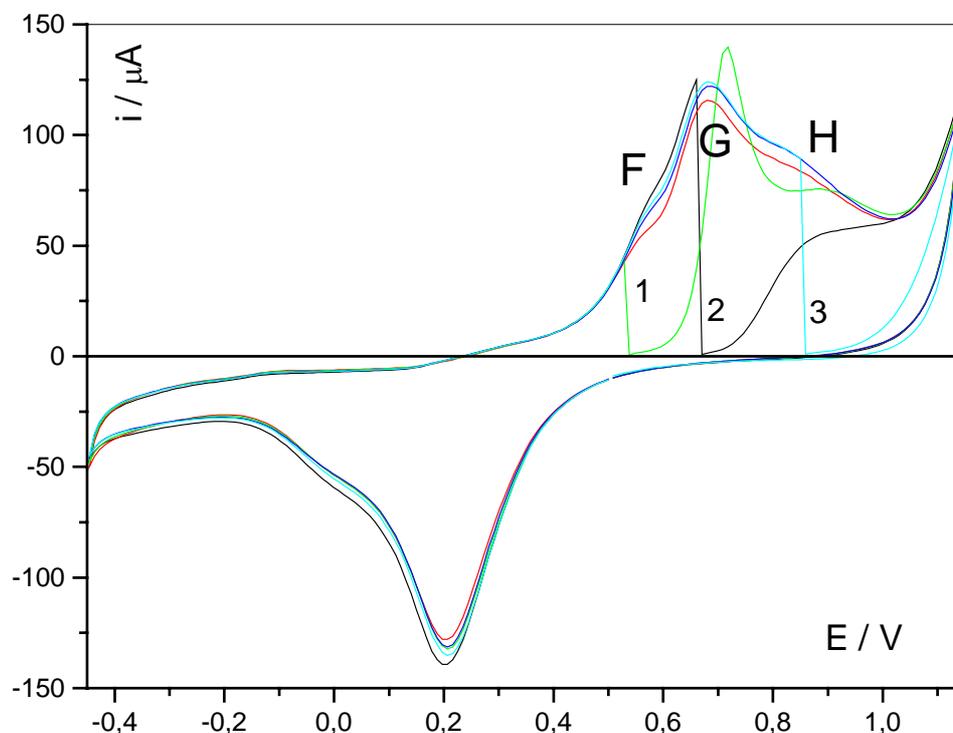


Figura 73. Voltamogramas cíclicos com interrupção da varredura de potencial até a condição de $I = 0$ A. $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. 1) $E = 0,53 \text{ V}$; 2) $E = 0,67 \text{ V}$; 3) $E = 0,85 \text{ V}$

A Figura 74 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para várias velocidades de varredura ($0,00125 \leq \nu \leq 0,300 \text{ V s}^{-1}$) em solução contendo Hg(I) na concentração $C_{\text{Hg(I)}} = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Nesta condição é possível observar a presença dos picos B na varredura decrescente de potenciais e H na varredura crescente, além de uma pequena carga dos picos A (UPD – varredura decrescente), F e G (varredura crescente) e os picos próximos ao desprendimento de hidrogênio (pico J em $E = -0,37 \text{ V}$, na varredura decrescente, e pico L em $E = -0,27 \text{ V}$, na varredura crescente), que podem estar relacionados à redução de espécies oxigenadas de Hg, Pt ou Ir.

Pode-se observar, a partir desta figura que, apesar da significativa quantidade de Hg volumétrico depositado (pico B), o pico de oxidação deste Hg não existe, demonstrando que todo Hg depositado nesta forma foi convertido para formação dos compostos dos picos subsequentes (picos G e H), principalmente o pico H, que tem sua carga bastante acentuada em detrimento dos demais picos.

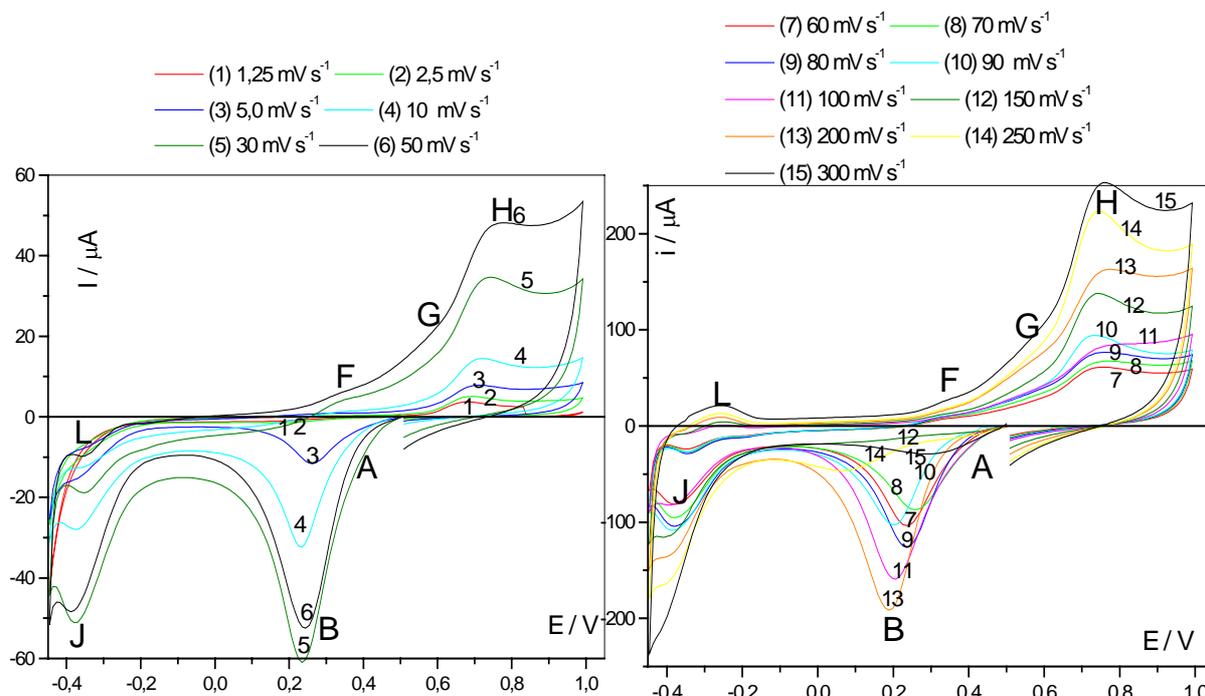


Figura 74. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg a diferentes velocidades de varredura: $C_{Hg(I)} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $0,00125 \leq v \leq 0,3 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 75 apresenta a correlação I_p x v para o pico H, mostrando que o processo de oxidação (pico H) tem controle adsorptivo. Os estudos realizados com troca de solução-matriz, em condições de maior concentração de Hg, mostraram a presença deste e dos outros picos do na região de potenciais crescentes, demonstrando que os mesmos estão relacionados a processos em superfície e não em solução.

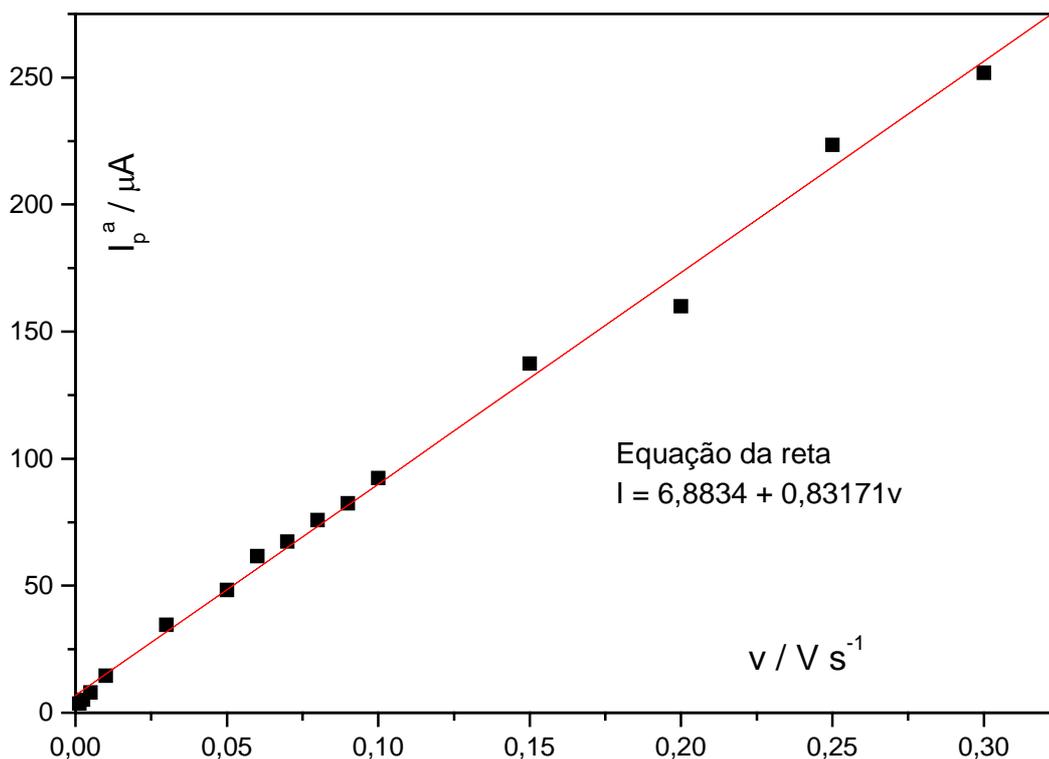


Figura 75. Correlação I_p x v para o sistema Pt-30%Ir/Hg; $C_{Hg(l)} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $0,00125 \leq v \leq 0,3 \text{ V s}^{-1}$.

Após a obtenção dos voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura, a amostra permaneceu parcialmente mergulhada na solução contendo Hg. O objetivo deste experimento foi verificar se havia a formação de Hg volumétrico na condição de circuito aberto e obter, desta forma, em uma mesma lâmina, uma região de controle (isolada com parafilm), uma região onde fora estudado o comportamento eletroquímico do sistema discutido anteriormente (retirada da solução) e uma região em contato com a solução onde se espera ocorrer a deposição de Hg volumétrico, na condição de circuito aberto, como já observado para o sistema Ir/Hg.

A amostra submetida ao tratamento descrito foi, então, submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 76 e 77).

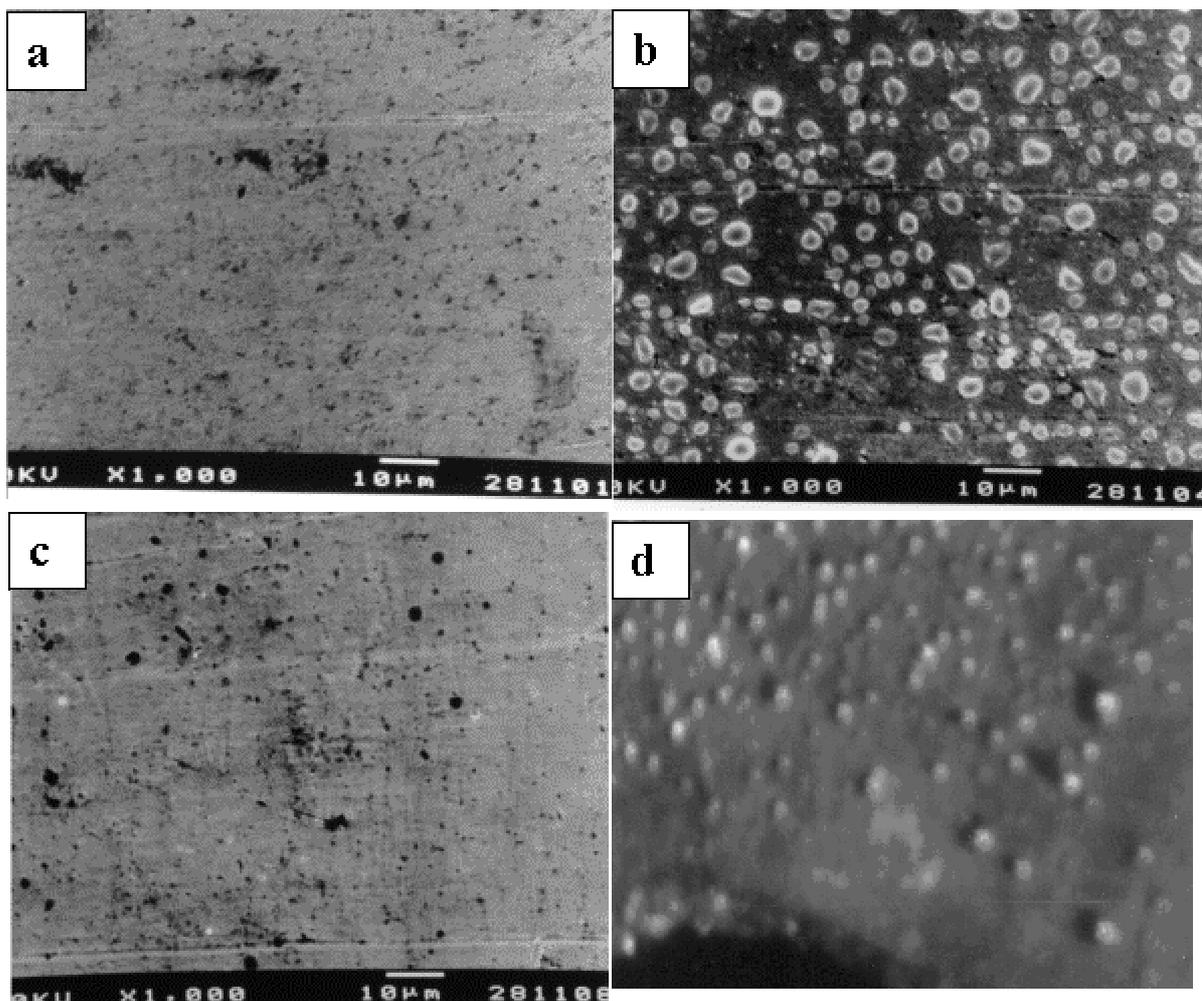


Figura 76. Imagens SEM obtidas para a amostra de Pt-30%Ir/Hg após experimentos de voltametria cíclica. $C_{Hg(l)} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; ampliação: 1000X; energia do feixe: 30 kV. a) região de controle; b) região tratada por VC e deixada em repouso em Eca em solução contendo Hg; c) região tratada por VC e deixada em repouso fora da solução. d) imagem obtida para o Ir por microscopia ótica após deixar em repouso em potencial de circuito aberto; ampliação: 100X.

Esses resultados sugerem que a voltametria cíclica não causa, aparentemente, uma grande desestruturação do substrato, pois, comparando-se as Figuras 76a (região de controle) e 76c (submetida à voltametria cíclica), não são observadas mudanças superficiais significativas. Entretanto, na região que permaneceu mergulhada na solução (Figura 76b) observa-se, além do filme de Hg, um escurecimento do substrato, denotando, no mínimo, maior propensão à formação de espécies oxigenadas ou, talvez, ao escurecimento da superfície pelo filme de Hg e intermetálicos. O escurecimento da superfície ou o aumento da

rugosidade devido à presença de compostos intermetálicos foi observada para outros sistemas [3,4,9-14]

A partir destas imagens pode-se observar, também, que o substrato não apresenta revelação dos contornos de grãos, demonstrando uma outra característica análoga ao sistema Ir/Hg. Outra importante observação a ser feita a partir da Figura 76b é a grande semelhança do filme formado nestas condições com o preparado em condições semelhantes para o Ir puro (Figura 76d).

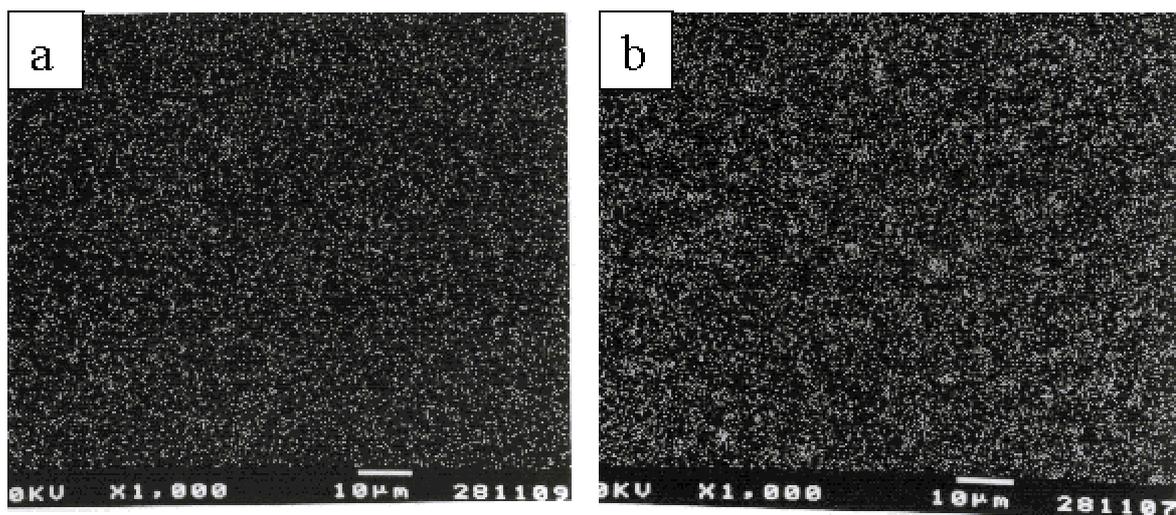


Figura 77. Mapas de Hg obtidos para a amostra de Pt-30%Ir/Hg submetida à análise por voltametria cíclica. $C_{\text{Hg(I)}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; ampliação: 1000X; energia do feixe: 30 kV. a) região tratada por VC e deixada em repouso fora da solução; b) região tratada por VC e deixada em repouso em E_{ca} em solução contendo Hg.

4.4.1.1 Influência da VCR em meio de KNO_3 , pH 1 e $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos sobre o substrato de Pt-30%Ir.

Após os estudos em solução de eletrólito de suporte foram realizados ensaios empregando as técnicas de formação / redução de espécies oxigenadas, já descritas anteriormente para o sistema Ir/Hg: voltametria cíclica repetitiva (VCR) e formação de óxidos em potencial controlado (FOPC) em solução contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Todos os estudos realizados não envolvem troca de solução-matriz, a exemplo do procedimento empregado para o sistema Ir/Hg.

Após a adição do Hg(I), o sistema foi deixado sob fluxo de N_2 durante 20 minutos e, então, obtidos os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 78.

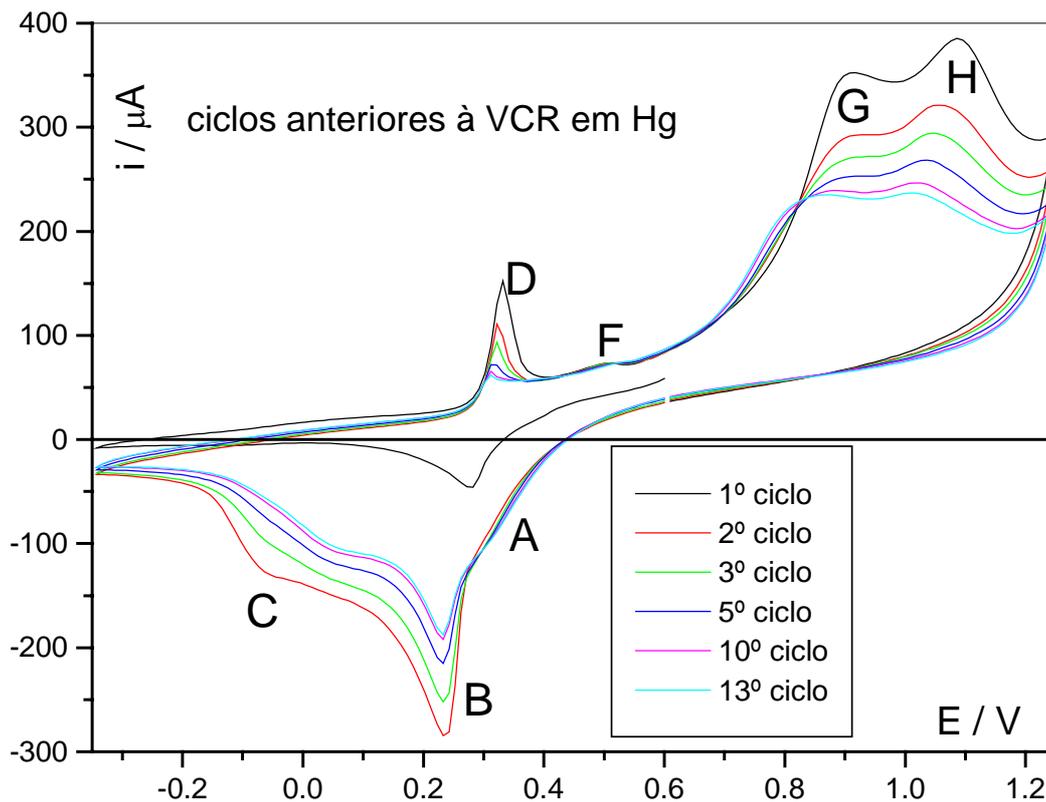


Figura 78. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) anterior à VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3); $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

Pode-se observar a partir do 1º ciclo da Figura 78, a presença dos picos A ($0,44 \geq E \geq 0,28 \text{ V}$), B ($E = 0,24 \text{ V}$) e C ($-0,02 \geq E \geq -0,16 \text{ V}$) na região de varredura potenciais decrescentes e D ($E = 0,31 \text{ V}$), F ($E = 0,50 \text{ V}$), G ($E = 0,90$) e H ($E = 1,08 \text{ V}$) na região de potenciais crescentes. No 13º ciclo, porém, os potenciais dos picos G e H são deslocados, respectivamente, para $E = 0,83 \text{ V}$ e $E = 1,02 \text{ V}$. Tal fato é devido principalmente ao rearranjo superficial causado pela interação Hg-substrato.

Por comparação entre as Figuras 16 e 78 (Figura 79) pode-se sugerir que o pico G, observado no segundo caso, trata-se da formação de espécies oxigenadas sobre o substrato, antes da remoção do suposto composto intermetálico que origina o pico H. Da mesma forma, o pico F observado nas duas situações tem a mesma origem, ou seja, surge a partir da formação de óxidos. Como discutido anteriormente, o pico G trata-se de espécies de Pt com oxigênio e o pico F de óxidos de Ir.

Na varredura decrescente de potenciais observa-se que o pico A, atribuído à redução de espécies oxigenadas na ausência de Hg(I) em solução, encontra-se no intervalo de

deposição de Hg volumétrico, conforme pode ser verificado na Figura 79 sugerindo que a remoção das espécies contendo oxigênio e a UPD do Hg ocorrem concomitantemente.

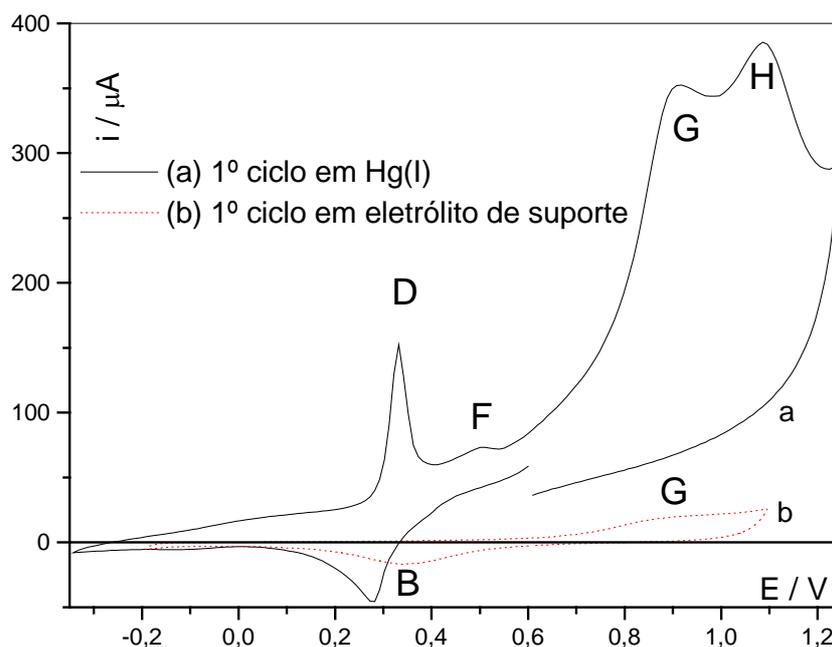


Figura 79. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) a) anterior à VCR em meio contendo Hg(I); b) em eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3); $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

Após a obtenção dos voltamogramas cíclicos da Figura 78, procedeu-se com a realização da VCR, conforme descrito anteriormente, em meio contendo Hg(I). A Figura 80 apresenta o 1º, 2º, 3º e 1000º ciclos obtidos durante a VCR. Observa-se a antecipação do desprendimento de hidrogênio em, aproximadamente 0,10 V, passando de -0,5 V antes da VCR para -0,4 V após este procedimento. Para o sistema Ir/Hg ocorre comportamento contrário, o desprendimento passa de -0,15 V para -0,35 V, ou seja, um deslocamento de 0,20 V no potencial de desprendimento de hidrogênio no sentido de potenciais mais negativos. No caso do sistema Ir/Hg, essa diferença é atribuída à presença de maior quantidade de óxido até esta região de potenciais [6,7,47].

A Figura 80 mostra ainda o deslocamento dos picos G e H para potenciais menos positivos. Este fato pode ser devido à menor interação dos compostos responsáveis por estes picos com as espécies oxigenadas formadas durante a VCR em relação à interação dos mesmos com o substrato metálico.

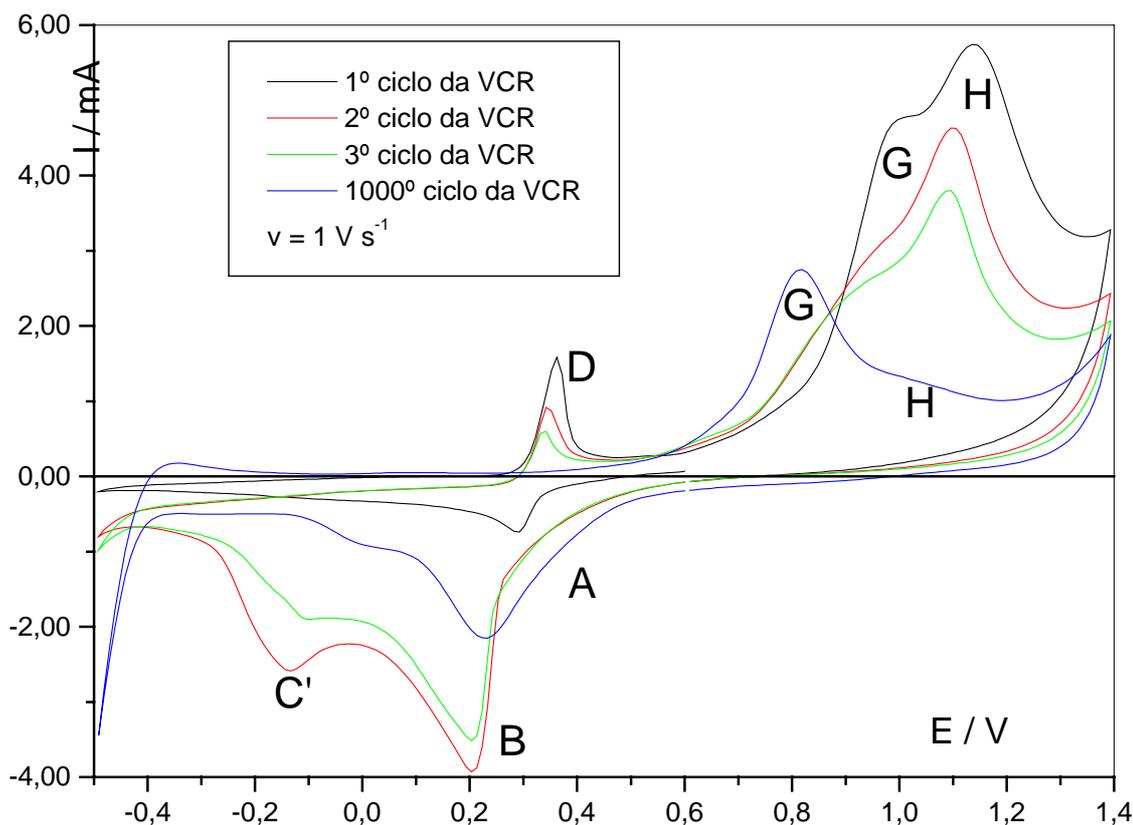


Figura 80. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) durante a VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 1 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 81 apresenta o 1º, 3º e 6º ciclos obtidos antes e após a VCR em meio contendo Hg(I). Verifica-se que no terceiro ciclo surgem dois novos picos, um na varredura decrescente de potenciais (pico C', $E = 0,06 \text{ V}$), resultante do desdobramento do pico C, e um na varredura crescente de potenciais (pico E, $E = 0,43 \text{ V}$). O surgimento desses picos está em concordância com as observações feitas para o sistema Ir/Hg, onde também se observa o surgimento de picos adicionais após a VCR e, de maneira análoga, podem ser atribuídos a interações Hg-substrato ou Hg-óxidos.

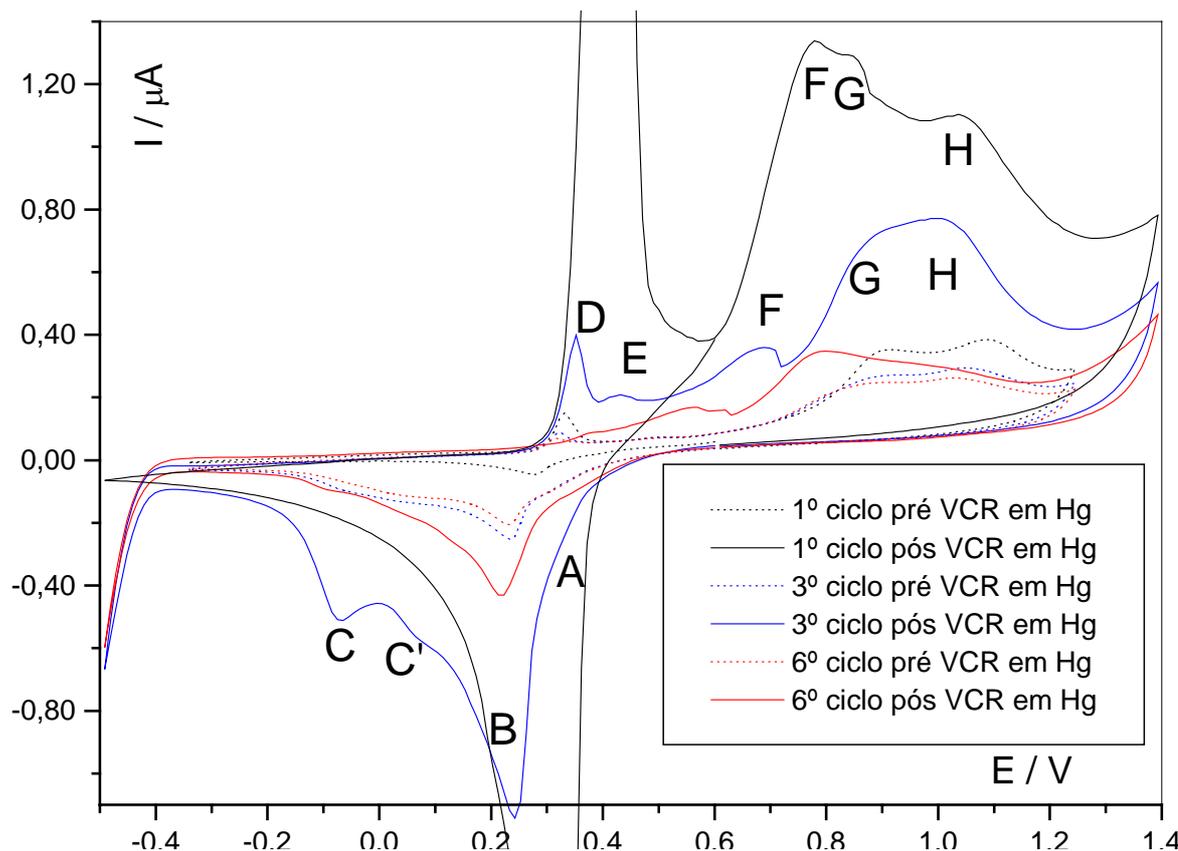


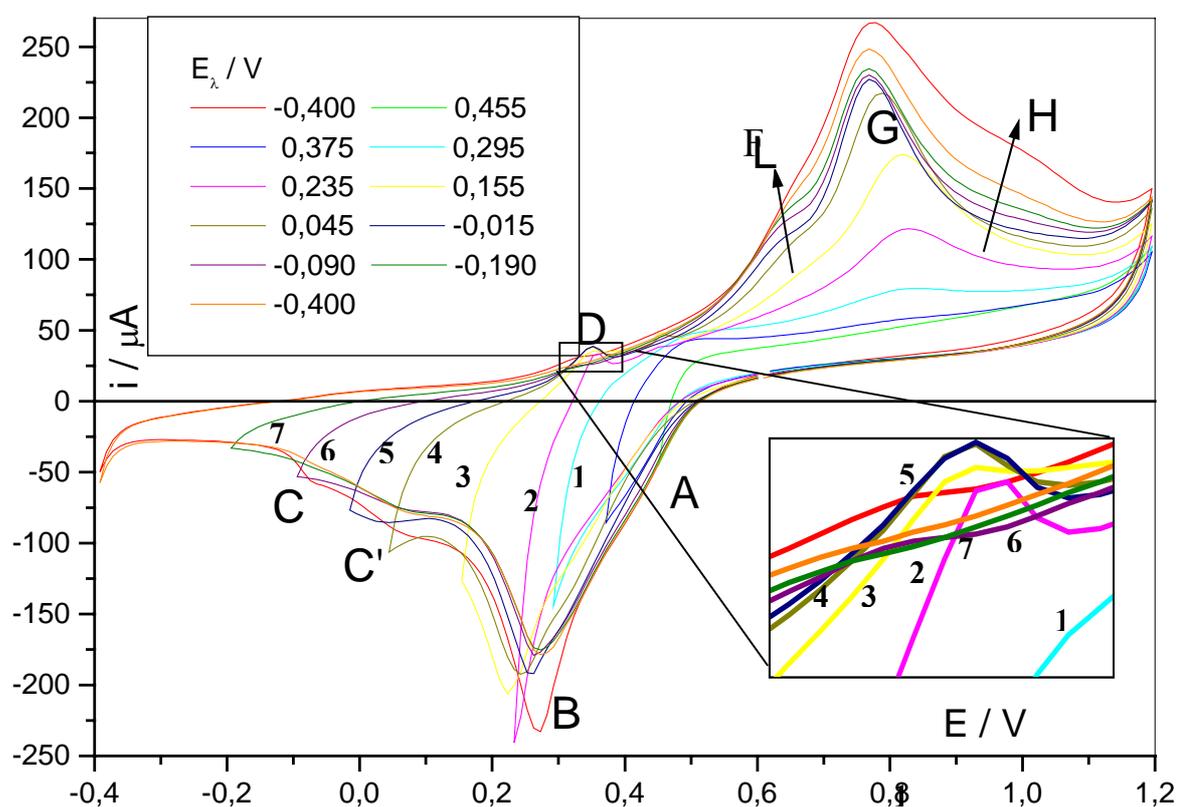
Figura 81. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg}(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) antes (.....) e após (___) a VCR em meio contendo $\text{Hg}(I)$; eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$

Além do surgimento destes novos picos, é importante observar o aumento da corrente capacitiva do sistema após a VCR. Esse comportamento, também, está em concordância com as observações feitas para o sistema Ir/Hg [5-7] e, da mesma forma, pode ser atribuída à reestruturação do substrato devido à rápida formação/redução de espécies contendo oxigênio e/ou compostos intermetálicos que venham a causar um aumento da sua rugosidade. Comparando-se os resultados obtidos para os dois sistemas em estudo, verifica-se que o aumento da corrente capacitiva observada para o sistema Pt-30%Ir/Hg é mais acentuado do que o observado para o sistema Ir/Hg [5-7].

Após a VCR foram feitas inversões no sentido da varredura em vários valores de $E_{\lambda c}$ (Figura 82). Os resultados permitem sugerir uma relação de dependência entre os picos das regiões crescente e decrescente da varredura de potenciais.

Quando são realizadas inversões anteriores à região de redução das espécies oxigenadas e UPD ($E_{\lambda c} = 0,455 \text{ V}$) não se observam picos na região de potenciais crescentes. Inversões no intervalo $0,375 \geq E_{\lambda c} \geq 0,295 \text{ V}$ (região do pico A) mostram a presença do pico

G na região de varredura crescente de potenciais, sendo que a inversão em $E_{\lambda c} = 0,375$ V mostra, também o início da formação do pico F, em uma relação clara com a formação e redução de espécies oxigenadas observada entre os picos A, F e G em solução de eletrólito de suporte. Inicia-se, ainda, neste intervalo, a formação do pico H ($E_{\lambda c} = 0,295$ V). Este pico pode estar associado à remoção de um filme de Hg cuja deposição inicia-se em UPD e aumenta com o avanço de potencial na região catódica devido à remoção de uma maior



quantidade das espécies contendo oxigênio.

Figura 82. Voltamogramas cíclicos com inversões no sentido da varredura de potenciais decrescentes para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(l)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) após a VCR em meio contendo Hg(l); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $\nu = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

A inversão no pico de deposição do Hg volumétrico (pico B, $E_{\lambda c} = 0,235$ V) permite o surgimento do pico D na região de potenciais crescentes e o aumento das cargas dos picos F, G e H, demonstrando que realmente a carga desses picos não está relacionada apenas à remoção das espécies contendo oxigênio mas, concomitantemente, à formação de espécies resultantes da interação Hg-substrato. Este mesmo efeito já fora observado anteriormente para o sistema Ir/Hg quando tratado da mesma forma [6], porém, naquele caso os picos são resultado unicamente da formação de óxidos, uma vez que o Ir não forma

compostos intermetálicos com o Hg. Neste caso, tais picos podem ser atribuídos à oxidação do PtHg_4 , caracterizado por XRD.

Torna-se claro a partir da Figura 82 que, à medida que se avança para a região do pico C' ($0,235 \geq E_{\lambda c} \geq -0,045 \text{ V}$), ocorre um aumento de todos os picos da região anódica, especialmente os picos F ($E = 0,68 \text{ V}$) e H, mas também do pico D. Porém, quando se avança para a região do pico C e após este pico ($E_{\lambda c} \leq -0,015 \text{ V}$ – ciclos de 5 a 7 na Figura 82) observa-se o aumento dos picos F e H, a estabilização do pico G e o desaparecimento do pico D, indicando que o composto formado em C é responsável pelo consumo do Hg volumétrico (detalhe ampliado na Figura 82).

Foram realizadas, também, interrupções na varredura de potenciais mantendo-se o potencial constante e deixando-se a corrente chegar até a condição $I = 0 \text{ A}$ (10 minutos de espera) seguida da inversão no sentido da varredura na região de potenciais decrescentes (Figura 83), cujo objetivo foi verificar a dependência dos picos das regiões de varredura crescente e decrescente de potenciais.

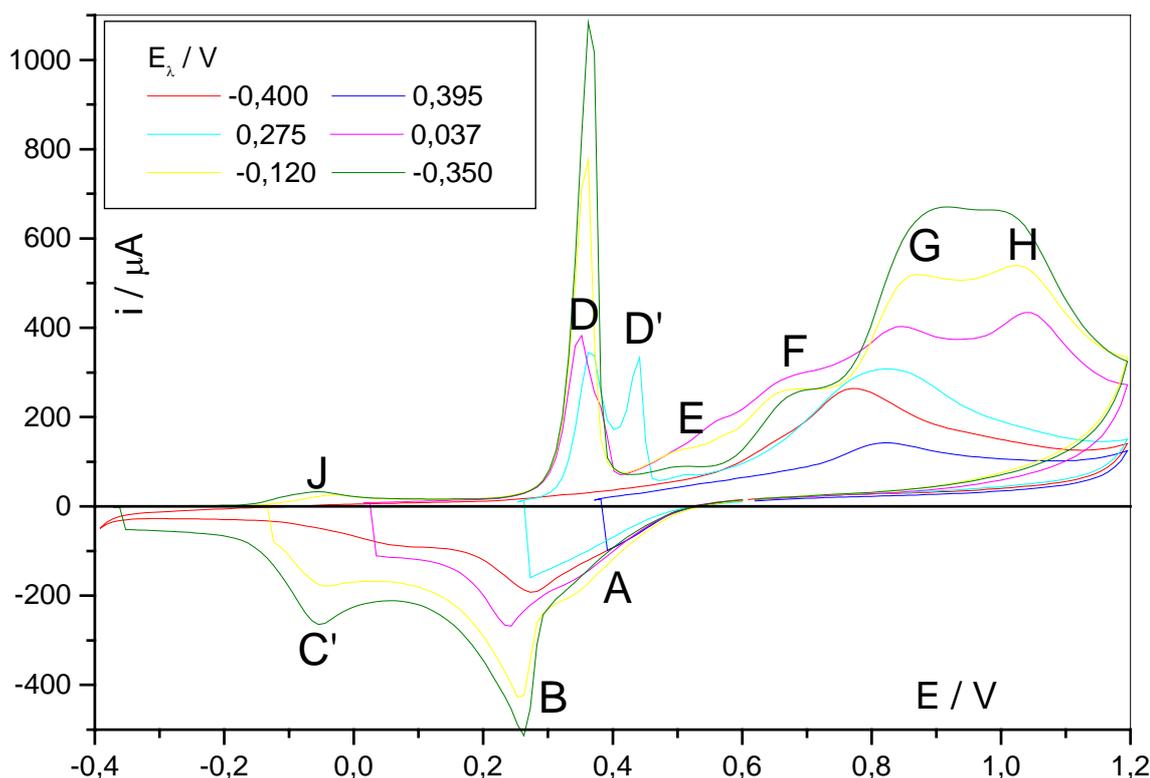


Figura 83: voltamogramas cíclicos com interrupções na varredura de potenciais decrescentes (10 minutos, $I = 0 \text{ A}$) e inversões no sentido da varredura para o sistema Pt-30\%Ir/Hg . ($C_{\text{Hg(l)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) após a VCR em meio contendo Hg(l) ; eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

Quando a interrupção da varredura de potencial é efetuada na região considerada de redução das espécies oxigenadas e deposição de Hg em UPD ($E_{\lambda_c} = 0,395V$), após os 10 minutos de eletrólise, observa-se apenas o pico G, em conformidade com o que foi verificado anteriormente.

Com este mesmo procedimento, se $E_{\lambda_c} = 0,275 V$, observa-se o pico D' como um desdobramento do pico D, ou seja, o pico D', provavelmente, trata-se de Hg depositado sobre o substrato modificado com estrutura ligeiramente diferente da liga Pt-30%Ir/Hg e não de $Hg(I) \rightarrow Hg(II)$ conforme sugerido por Kounaves e Buffle [37] para o substrato de Ir puro. Segundo Fertoni [3], o pico observado nesta região de potenciais é atribuído à oxidação de Hg volumétrico sobre Pt. Neste caso, uma hipótese para a causa deste desdobramento é enriquecimento superficial do substrato em Pt, devido à maior solubilidade da mesma no Hg e sua posterior re-deposição com a oxidação do Hg volumétrico e dos compostos intermetálicos.

Para $E_{\lambda_c} = 0,037 V$, região entre os picos B e C' (picos de deposição de Hg volumétrico e de formação de compostos intermetálicos, respectivamente), não fica evidente o desdobramento do pico de Hg volumétrico, mas é possível observar a formação conjunta dos picos E e F na região de potenciais crescentes, anteriores aos os picos G e H, demonstrando a natureza distinta destes picos. Tendo sido o pico F atribuído à formação de óxidos de Ir, o pico E pode ser, também, característico de um pico observado para o sistema Ir/Hg. Neste caso, o pico E do sistema Pt-30%Ir/Hg pode estar relacionado ao pico F observado no sistema Ir/Hg e atribuído à oxidação de Hg difundido para a camada sub-superficial do substrato ou oxidação de Hg(I), co-adsorvido com o Hg metálico sobre o substrato [53]. Da mesma forma, o pico F deste sistema pode estar correlacionado ao pico G, formação de óxidos sobre o Ir.

O pico J ($E = -0,06V$), na região crescente da varredura de potencial, surge para as interrupções de varredura para valores de $E_{\lambda_c} \leq -0,120 V$). Uma possibilidade é que o pico J seja formado por átomos do substrato ou, mais provavelmente, por compostos intermetálicos de Pt/Hg solubilizados no Hg volumétrico. Neste caso, este pico surgiu apenas neste procedimento por conta da quantidade de Hg e do tempo de espera no potencial de sua formação, que foram suficientemente altos para sua formação em quantidade detectável. Como é a primeira vez que se observou um pico na região anódica anterior ao pico de oxidação do Hg volumétrico deverão ser feitos novos estudos para que se possa concluir a respeito da natureza deste pico.

Após a interrupção da varredura decrescente de potenciais, o mesmo procedimento foi adotado para a região de potenciais crescentes, com o objetivo de verificar se havia alguma

interdependência entre os picos dessa região de potenciais. O resultado deste procedimento é mostrado na Figura 84. Observa-se que os G e H independem do pico F, pois mesmo após a interrupção da varredura em $E_{\square} = 0,680$ V até a condição $I = 0$ A, tais picos continuam existindo, porém, ocorre uma antecipação da formação destes picos em aproximadamente 0,100 V, por exemplo, o pico G passa de 0,85 V para 0,75 V. Isso pode ser devido à presença de menor quantidade de espécies oxigenadas com o aumento do número de ciclos e a menor reatividade dos metais puros frente ao Hg com relação à tais espécies. O pequeno aumento da quantidade dessas espécies é ocasionado pelo tempo de espera de 10 minutos nesta região e, com a remoção dos compostos intermetálicos Hg-substrato, surgem mais sítios disponíveis à formação das mesmas.

Da mesma forma, pode-se observar a independência dos picos G e H, pois, após a interrupção na varredura de potencial em $E_{\lambda a} = 0,83$ V, o pico H continua existindo, mesmo em menor quantidade. Desta forma, sugere-se que o pico G seja devido à oxidação do Hg depositado em UPD e à formação das espécies oxigenadas, e o pico H à oxidação dos compostos intermetálicos $PtHg_4$ e/ou $PtHg_2$.

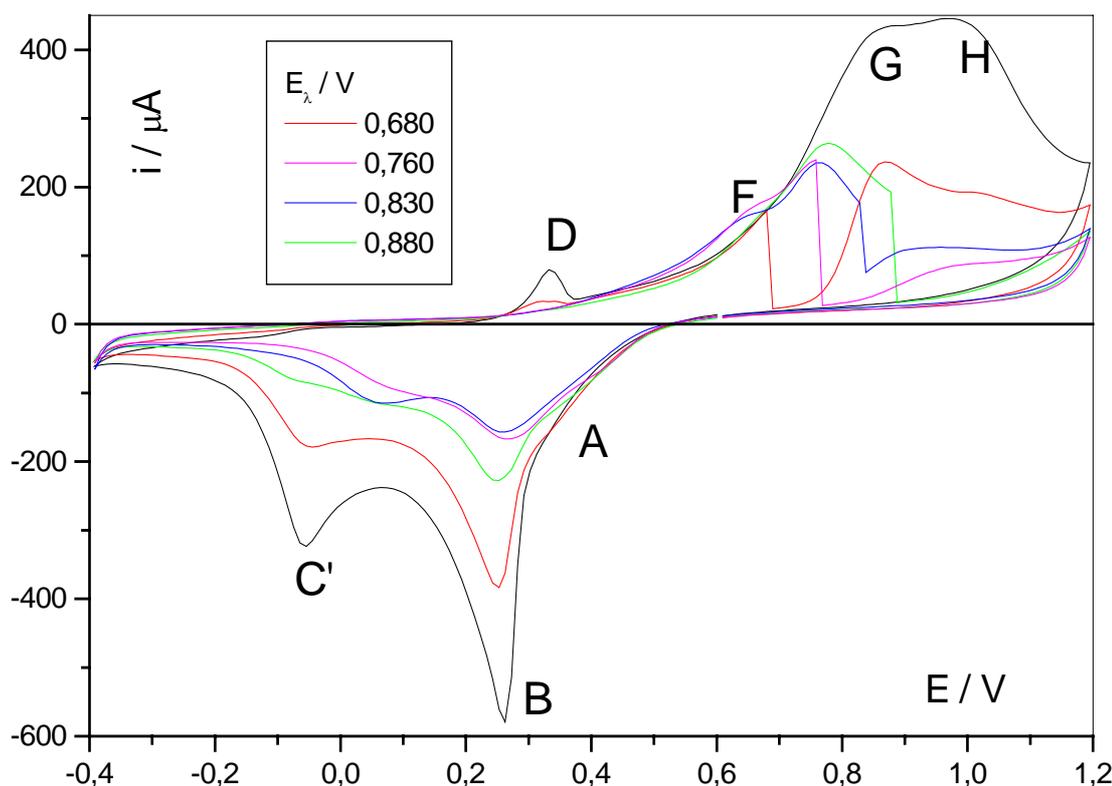


Figura 84. Voltamogramas cíclicos com interrupções na varredura de potenciais crescentes mantendo-se o potencial constante (10 minutos, $I = 0$ A) para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{Hg(l)} = 6,12 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) após a VCR em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,50$ $V s^{-1}$.

4.4.1.1.1 Estudo comparativo dos sistemas Pt-30%Ir/Hg e Ir/Hg empregando o tratamento de voltametria cíclica repetitiva (VCR).

A Figura 85 mostra o terceiro ciclo obtido após a VCR em meio contendo Hg(I) para ambos os sistemas estudados. Observa-se que a carga total de Hg depositado e oxidado para o sistema Pt-30%Ir/Hg é significativamente maior, mas a carga de Hg volumétrico é a mesma. Convém lembrar que nos dois sistemas ocorre um aumento da corrente capacitiva. Esta constatação pode ser mais bem visualizada a partir do detalhe na Figura 85, que foi obtido por deslocamento dos potenciais do VC do sistema Pt-30%Ir/Hg, para se sobreporem aos de Ir/Hg, unicamente para efeitos comparativos. O deslocamento foi feito aplicando-se a diferença de potenciais observada entre os picos de oxidação do Hg volumétrico (pico D, $\Delta E = 0,167$ V) a todos os potenciais do voltamograma cíclico referente ao sistema Pt-30%Ir/Hg. Desta forma, o pico D, por exemplo, que se encontra em $E = 0,352$ V fora deslocado para $E = 0,185$ V.

Em uma primeira análise pode-se supor que a diferença de potencial observada para o pico de oxidação do Hg volumétrico possa ser atribuída a problemas no eletrodo de referência, porém, os eletrodos de Ag/AgCl, KNO₃ empregados, são constantemente calibrados com um eletrodo comercial de Ag/AgCl, KCl. Na ocasião da obtenção dos voltamogramas cíclicos do sistema Ir/Hg o mesmo apresentava $E = 0,244$ V versus Ag/AgCl, KCl e atualmente este potencial é $E = 0,250$ V, ou seja, uma diferença de 0,006 V, que não justifica a diferença de 0,167 V observada entre os sistemas. Este dado mostra maior interação Hg-substrato para o sistema Pt-30%Ir/Hg, pois requer maior energia para a oxidação do Hg e de produtos dessa interação.

É possível observar, também, que a carga devido ao Hg que interage com o substrato, gerando os picos A, B, C e C' na região de varredura decrescente de potenciais e os picos F, G e H na região de varredura crescente de potenciais, é muito maior para o sistema Pt-30%Ir/Hg. Como a carga de Hg volumétrico removido é a mesma em ambos os sistemas, é possível sugerir que a maior parte do Hg depositado nos picos A e B é consumida para formar o pico H, pois parte dos picos F e G é resultante da formação de espécies contendo oxigênio, como observado nos estudos em solução de eletrólito de suporte.

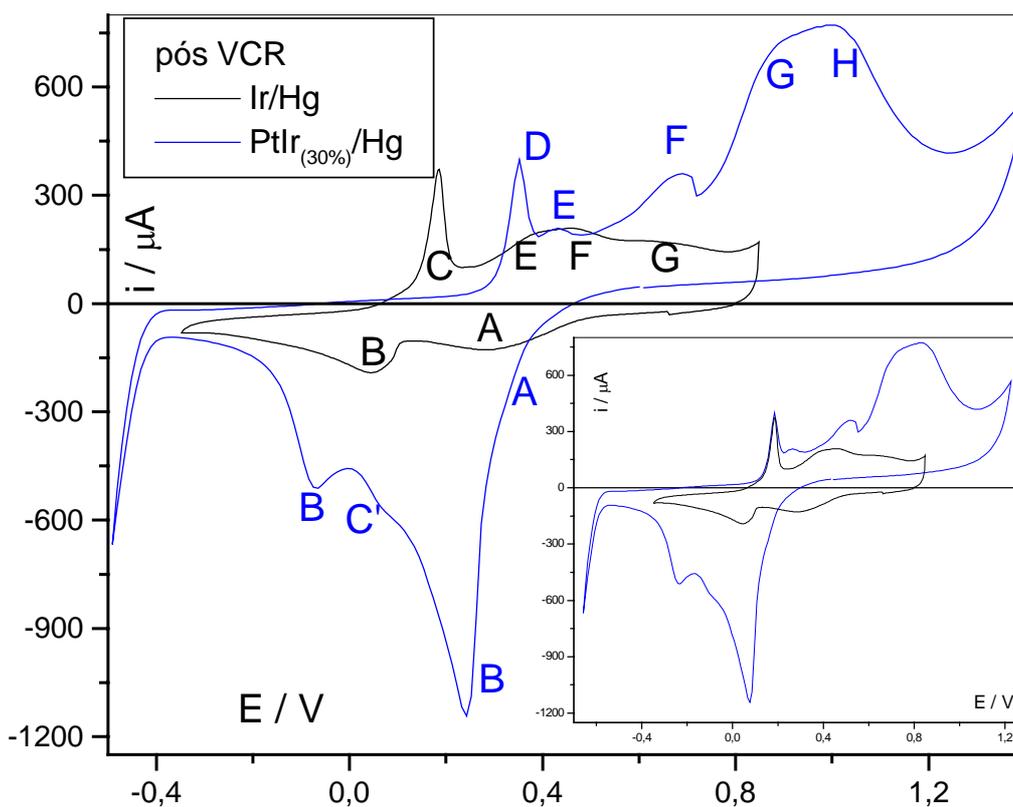


Figura 85. 3º ciclo dos voltamogramas cíclicos obtidos para os sistemas Ir/Hg e Pt-30%Ir/Hg, após a VCR em meio contendo Hg(I) ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$

4.4.1.1.2 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos para a amostra de Pt-30%Ir submetida ao tratamento de VCR (Tabela 12) mostram raias que podem ser atribuídas ao substrato, óxidos, algumas espécies oxigenadas que também contém hidrogênio em sua estrutura e os compostos intermetálicos PtHg_4 e PtHg_2 . Conforme pode-se observar é difícil atribuir os picos pois muitas raias de compostos apresentam valores muito próximos ou coincidentes aos valores obtidos para as raias do substrato. A atribuição das raias referentes ao substrato foram baseadas nos dados da Tabela 3, pois a literatura não reporta dados de difratometria para a Pt-30%Ir. Algumas raias não puderam ser identificadas a partir dos dados obtidos na literatura [90]. As raias cujos valores permitem mais de uma atribuição quando comparados aos dados apresentados na literatura têm tais valores apresentados na tabela e a respectiva identificação separadas pelo símbolo /.

Tabela 12. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a amostra de Pt-30%Ir submetida à VCR em solução contendo Hg(I). Os valores experimentais da distância interplanar foram calculados empregando-se o programa AFDIP [89] e os valores teóricos obtidos a partir do protótipo [90]: $K\alpha_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$, passo = $0,05^\circ$, $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

2 θ experimental	2 θ tabelado	d experimental	atribuição
21,48		4,1368	
24,01	23,91	3,7063	H ₈ PtO ₆
26,85	26,68	3,3204	HgO ₂
40,24*	40,30	2,2411	Pt-30%Ir / PtO ₂
41,28	41,23	2,1870	PtHg ₄ / PtHg ₂
42,04		2,1492	
46,65*	46,58 / 46,64	1,9470	Pt-30%Ir / PtHg ₄ / H ₈ PtO ₆
54,99	54,92	1,6698	HgO ₂
56,63	56,46	1,6253	PtHg ₄
68,22*		1,3747	Pt-30%Ir
82,09*		1,1740	Pt-30%Ir
86,70*	86,81 / 86,69	1,1230	Pt-30%Ir / PtO ₂ / H ₈ PtO ₆

* raios atribuídas à Pt-30%Ir por comparação com a Tabela 3, alguns valores coincidem ou aproximam-se de valores encontrados para compostos.

4.4.1.2 Estudo do sistema Pt-30%Ir/Hg empregando o tratamento de formação de óxidos em potencial controlado (FOPC).

Dando continuidade aos estudos com os mesmos procedimentos empregados para o sistema Ir/Hg, foram realizados estudos empregando a formação de óxidos em potencial controlado (FOPC). Para manter os padrões de comparação entre os procedimentos empregados e os sistemas em estudo, não foram feitas trocas de solução-matriz em nenhuma fase dos procedimentos.

A Figura 86 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após a FOPC para o sistema Pt-30%Ir/Hg. Repetindo o procedimento adotado para o sistema Ir/Hg, foi realizado um ciclo completo, no segundo ciclo houve uma pausa de 1 minuto em $E = 1,18 \text{ V}$ (região de despreendimento de oxigênio) para formação de espécies oxigenadas, deixou-se completar o segundo e terceiro ciclos, no quarto ciclo houve uma pausa de igual tempo no mesmo potencial para adição de Hg(I) até a concentração desejada ($C_{Hg(I)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e

seguiu-se com o quinto e sexto ciclos. Contrário ao observado quando se aplicou a VCR, em um primeiro momento é possível sugerir uma diminuição da reatividade do substrato após a FOPC, pois, como se pode observar existe apenas 1 pico na região catódica e 1 pico na região anódica.

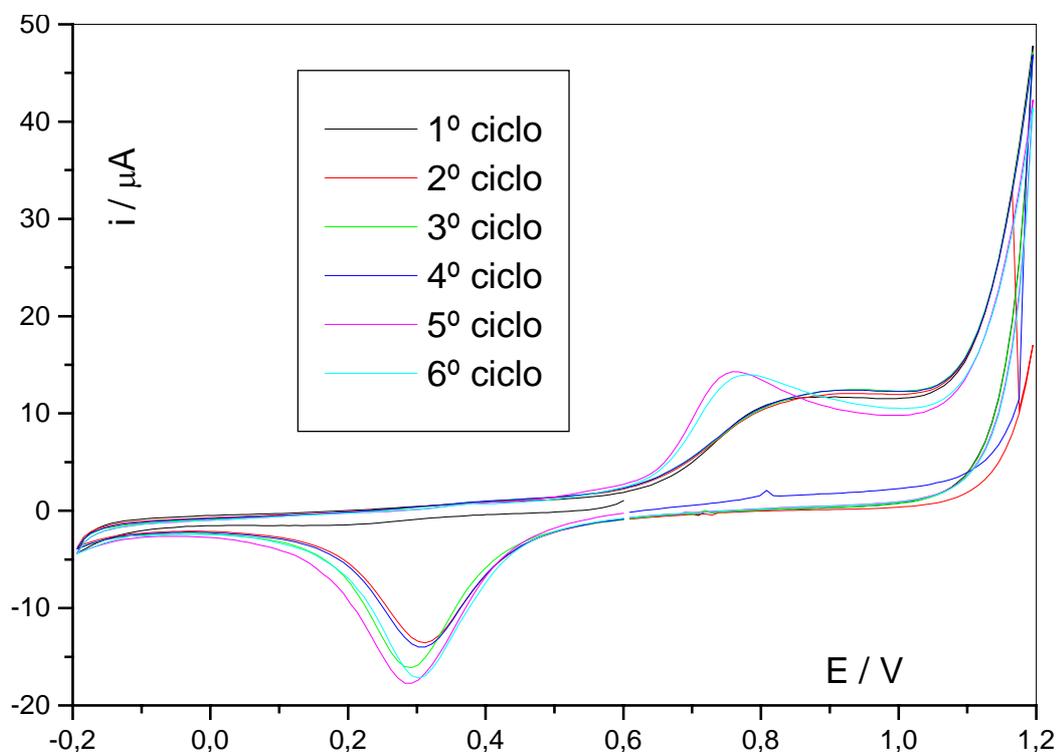


Figura 86. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(l)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) antes (1º a 4º ciclos) e após (demais ciclos) a FOPC em meio contendo Hg(l); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,010 \text{ V s}^{-1}$

Porém, os voltamogramas obtidos seqüencialmente a estes (Figura 87) sugerem interações Hg-substrato semelhantes às observadas empregando-se o tratamento de VCR (Figura 82) com o surgimento dos picos F, em $E = 0,55 \text{ V}$, e H, em $E = 0,95 \text{ V}$. Isso se deve, possivelmente, à remoção progressiva das espécies contendo oxigênio do substrato com o aumento do número de ciclos, deixando mais sítios ativos susceptíveis ao ataque pelo Hg. Este comportamento mostra uma melhor proteção do substrato em relação ao ataque pelo Hg, devido, possivelmente, à formação mais uniforme do filme de espécies contendo oxigênio, como observado, para o sistema Ir/Hg.

É importante, também, observar a partir da Figura 85, que ocorre um deslocamento ainda maior dos potenciais dos picos da varredura no sentido crescente de potenciais para valores menos positivos. Este deslocamento pode ocorrer em virtude da menor interação do

substrato com o Hg que, conforme discutido anteriormente, exige menor energia para sua oxidação.

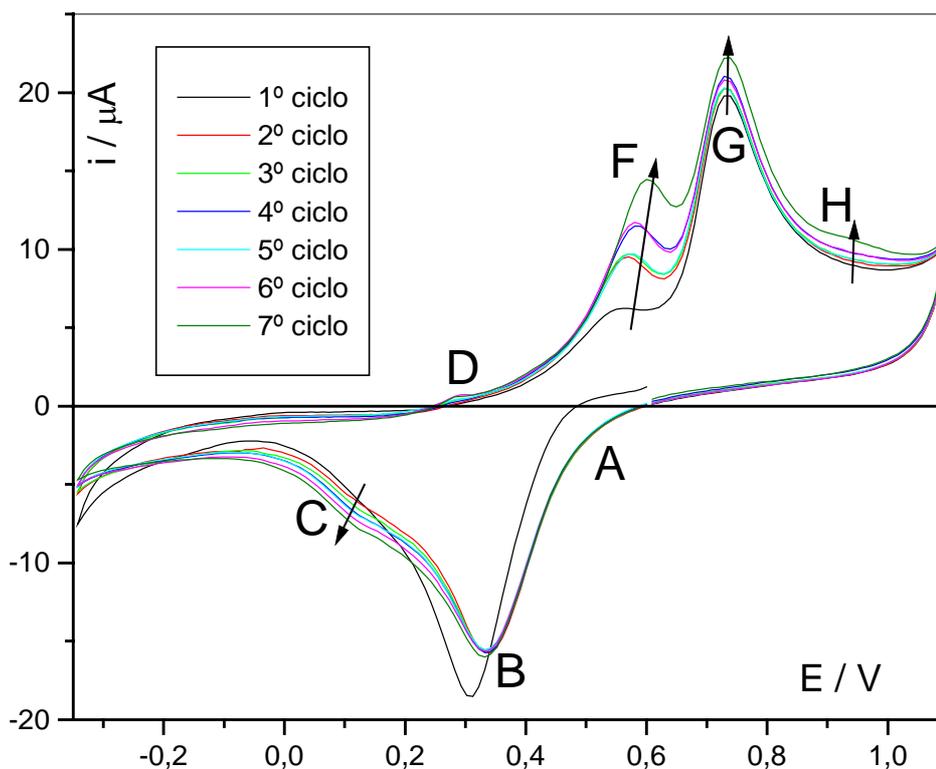


Figura 87. Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema Pt-(30%)Ir/Hg. ($C_{\text{Hg(I)}} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) após a FOPC em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $\nu = 0,010 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 88 apresenta os voltamogramas com interrupções da varredura de potenciais mantendo-se o potencial constante até $I = 0 \text{ A}$ na região da varredura no sentido de potenciais decrescentes. Em cada potencial onde houve a interrupção da varredura, inicialmente inverteu-se o sentido da varredura de potenciais e no voltamograma subsequente deixou-se a varredura seguir o ciclo do voltamograma até o potencial de inversão programado ($E = -0,40 \text{ V}$). Por exemplo, para $E_{\lambda c} = +0,34 \text{ V}$, iniciou-se a varredura em $0,6 \text{ V}$, interrompeu-se em $+0,34 \text{ V}$, mantendo-se o potencial constante até $I = 0 \text{ A}$, em seguida inverteu-se o sentido da varredura até $+1,2 \text{ V}$. No ciclo subsequente, deixou-se que o voltamograma seguisse a varredura até $-0,4 \text{ V}$ e em seguida até $+1,2 \text{ V}$. Desta forma procedeu-se em cada uma das interrupções de potencial da Figura 88.

Observa-se, a partir desta figura, que quando a interrupção se dá em $E_{\lambda c} = 0,34 \text{ V}$ (região de UPD), seguido da inversão de potenciais, verificam-se apenas os picos E e G. O

voltamograma com interrupção da varredura, mas sem a inversão do sentido de varredura após a interrupção, mostra, também, o início da formação do pico F.

Quando a interrupção se dá em $E_{\lambda,c} = 0,21$ V seguida da inversão no sentido da varredura verifica-se a formação do pico D', também observado com as interrupções de varredura efetuadas na VCR (Figura 83). Porém, quando se segue a varredura de potenciais (voltamograma subsequente), este pico praticamente desaparece, acentuando a formação, principalmente, dos picos G e H, demonstrando que a formação desses picos implica em consumo do Hg volumétrico.

A interrupção da varredura sobre o pico C ($E_{\lambda,c} = -0,09$ V) evidencia a presença de todos os picos da região anódica de potenciais. Quando a interrupção neste potencial é feita sem a inversão no sentido da varredura, observa-se que as cargas dos picos E e F permanecem inalteradas, com ênfase no aumento de carga dos picos G e H. A limitação das cargas dos picos E e F pode indicar que tais picos estejam relacionados à condição da superfície do eletrodo, tais como sítios livres da presença de espécies oxigenadas, especialmente o pico E, pois o pico F surge mesmo em solução de eletrólito de suporte, estando relacionado, como já citado, à formação de óxidos de Ir.

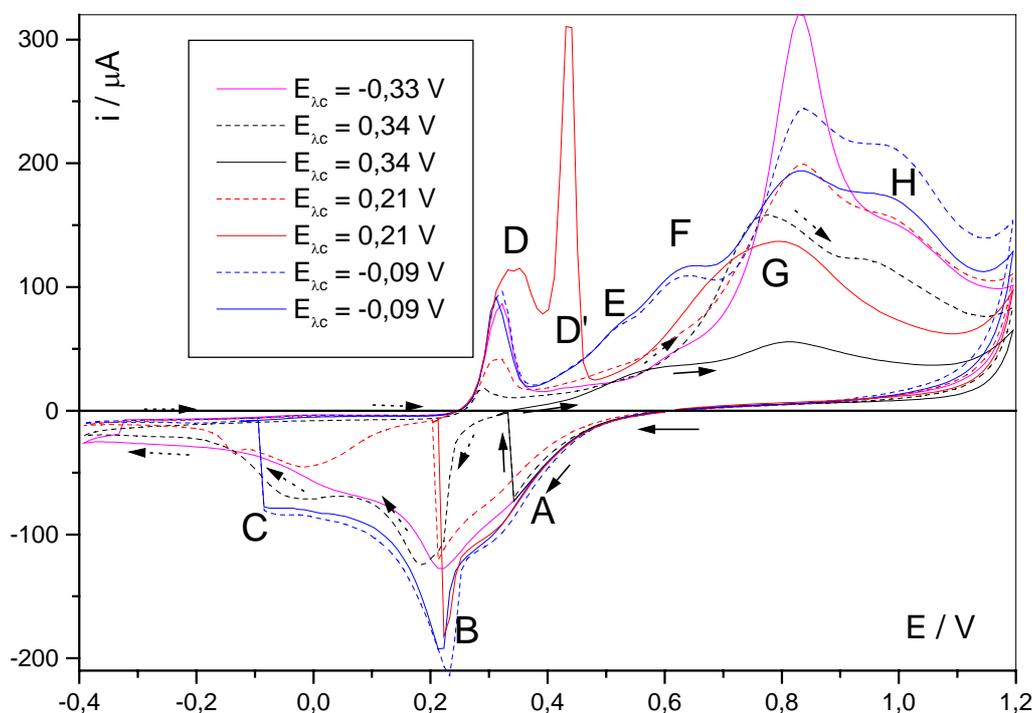


Figura 88. Voltamogramas cíclicos com interrupção da varredura de potenciais seguidas ou não da inversão do sentido da varredura obtidos para o sistema Pt-30%Ir/Hg. ($C_{Hg(l)} = 6,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) após a FOPC em meio contendo Hg(I); eletrólito de suporte: KNO_3 , pH 1 (HNO_3), $v = 0,010 \text{ V s}^{-1}$

4.4.1.2.1. Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de Pt-30%Ir submetidas ao tratamento de FOPC (Tabela 13), da mesma forma que as submetidas à VCR, mostram raios que podem ser atribuídas ao substrato, óxidos, algumas espécies oxigenadas que também contém hidrogênio em sua estrutura e os compostos intermetálicos PtHg₄ e PtHg.

Tabela 13. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a amostra de Pt-30%Ir submetida à FOPC em $E = 1,18$ V. Os valores experimentais da distância interplanar foram calculados empregando-se o programa AFD [89] e os valores teóricos obtidos a partir do protótipo [90]: $K\alpha_{Cu} = 1.54184$ Å, passo = $0,05^\circ$, $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

2 θ experimental	2 θ tabelado	d experimental	atribuição
21,48		4,1368	
24,01	23,91	3,7063	H ₈ PtO ₆
26,54	26,54	3,3585	HgO ₂
28,18	28,03	3,166	IrO ₂
39,96*	39,69	2,2561	PtO ₂
42,61	42,61	2,1217	HgO ₂
46,50*	46,58	1,9529	Pt-30%Ir / PtHg ₄ / PtHg
67,94*	67,93	1,3797	Pt-30%Ir / PtHg ₄
81,93*	81,78 / 81,94	1,1759	Pt-30%Ir / H ₈ PtO ₆ / H ₂ Pt(OH) ₆
86,54*	86,47	1,1247	Pt-30%Ir / IrO ₂

* raios atribuídas à Pt-30%Ir por comparação com a Tabela 3, alguns valores coincidem ou aproximam-se de valores encontrados para compostos.

4.4.1.2.2. Microscopia eletrônica de varredura da Pt-30%Ir submetida aos tratamentos de VCR e FOPC.

A Figura 89 mostra as imagens SEM obtidas para o substrato de Pt-30%Ir submetidas aos tratamentos de VCR e FOPC e uma amostra não submetida a qualquer tratamento eletroquímico. Observa-se o substrato com várias imperfeições provenientes do processo de fabricação da liga, que podem contribuir com a orientação da formação das espécies oxigenadas durante o emprego dos tratamentos descritos. Como estas espécies são pouco condutoras, as regiões onde se acumulam terão menor condução de elétrons e, conseqüentemente, apresentam-se como os pontos brancos observados nas imagens das

Figuras 89b e 89c. Estes pontos podem ser mais bem visualizados a partir da Figura 90, que mostra as micrografias com maior ampliação

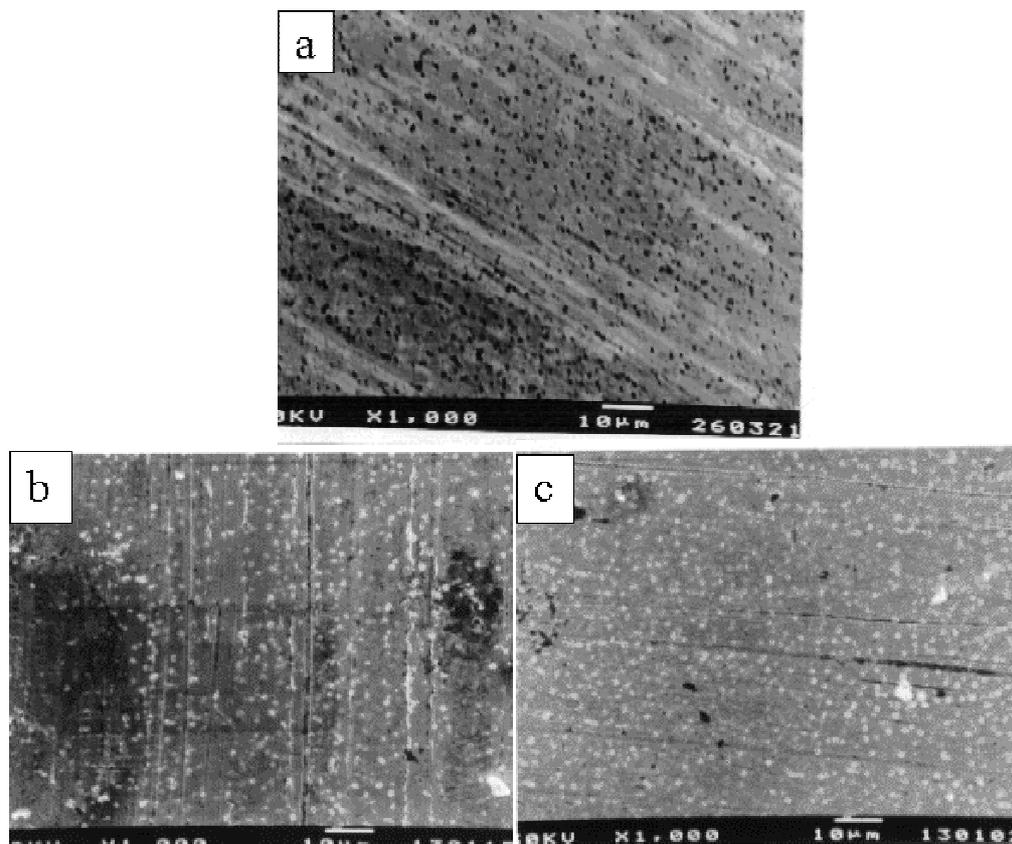


Figura 89. Imagens SEM obtidas para o substrato de Pt-30%Ir: a) sem tratamento ou contato com Hg; b) submetido à FOPC em meio contendo Hg(I); c) submetido à VCR em meio contendo Hg(I). Ampliação: 1000X; Energia do feixe: 30 keV

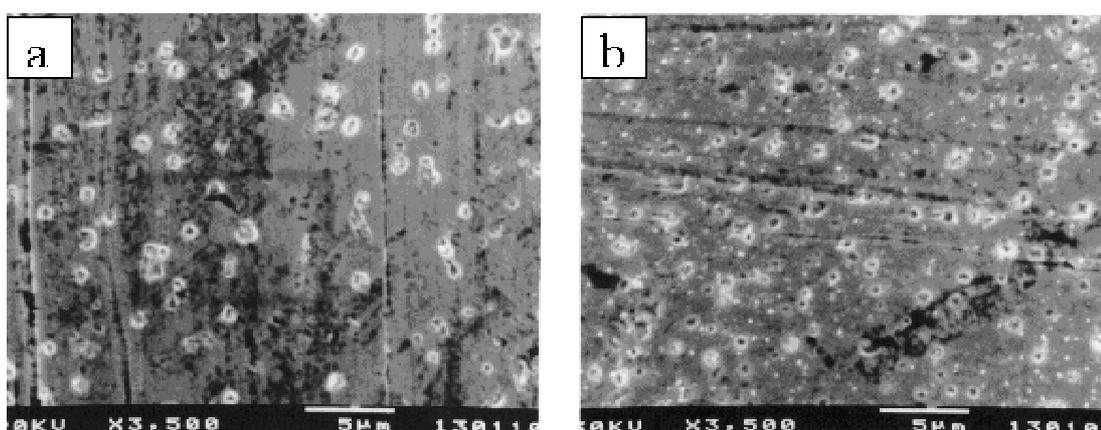


Figura 90. Imagens SEM obtidas para o substrato de Pt-30%Ir: a) submetido à FOPC em meio contendo Hg(I); b) submetido à VCR em meio contendo Hg(I). Ampliação: 3000X, Energia do feixe: 30 keV.

Nas Figuras 91 e 92 são apresentados os espectros de EDX para os sistemas tratados por FOPC e VCR, respectivamente. Uma análise semiquantitativa para verificação da quantidade de Hg difundido ou do teor de Pt ou Ir na liga (enriquecimento superficial da liga com um desses elementos, conforme observado para a liga PtRh_(30%) [11-13]), torna-se impossível devido à proximidade dos picos de Pt, Ir e Hg. Entretanto, eletronicamente foi possível ampliar o espectro de EDX com recursos do próprio microscópio eletrônico de varredura e tentar uma maior separação desses picos. A partir dessa ampliação, obteve-se um mapa qualitativo dos três elementos presentes no substrato (Figura 93).

As Figuras 93c e 93d mostram o mapa do Hg (ver EDX na Figura 92) após desconto do ruído do equipamento. Observa-se que a quantidade de Hg presente no substrato submetido a ambos tratamentos permanece praticamente inalterada, porém, é possível inferir que em ambos casos existe Hg no substrato, sem quantificá-lo devido à inexatidão na separação dos picos dos diferentes elementos.

As micrografias (Figuras de 89 e 90) não mostram uma definição dos contornos de grãos e a distribuição do Hg ocorre de forma homogênea por toda superfície do substrato, comportamento similar ao observado para o substrato de Ir puro (Item 4.4.3.1) [5,6].

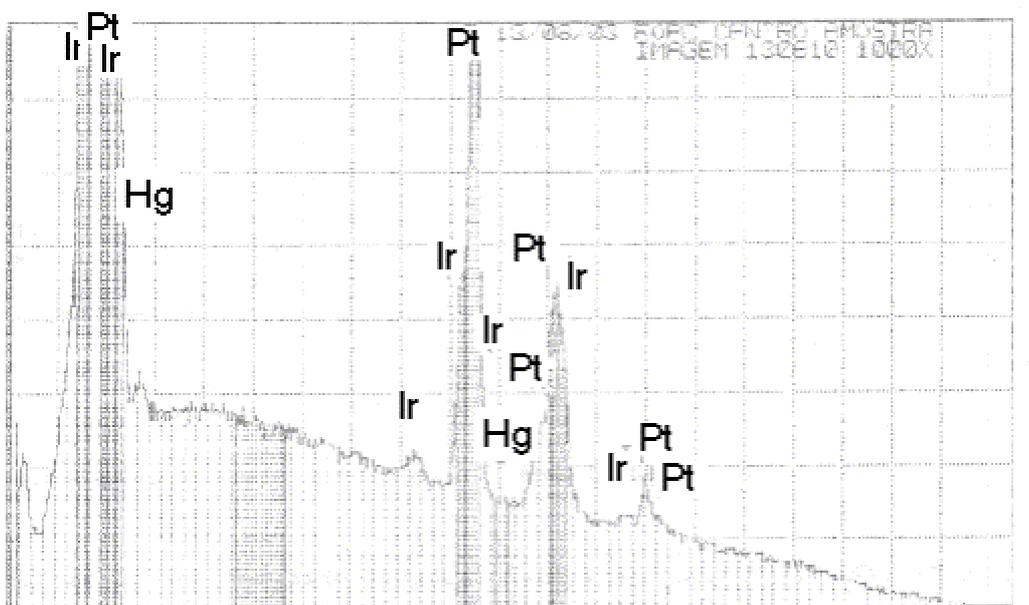


Figura 91. Espectro de EDX obtido para o substrato de Pt-30%Ir submetido à FOPC em meio contendo Hg(I). Ampliação: 1000X; Energia do feixe: 30 keV

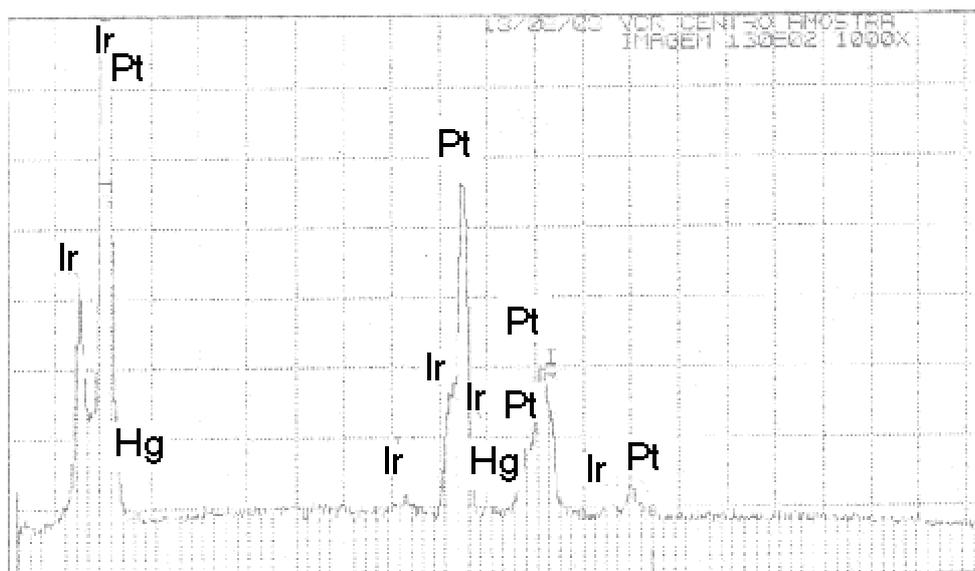


Figura 92. Espectro de EDX obtido para o substrato de Pt-30%Ir submetida à VCR em meio contendo Hg(I). Ampliação de 1000X; Energia do feixe: 30 keV

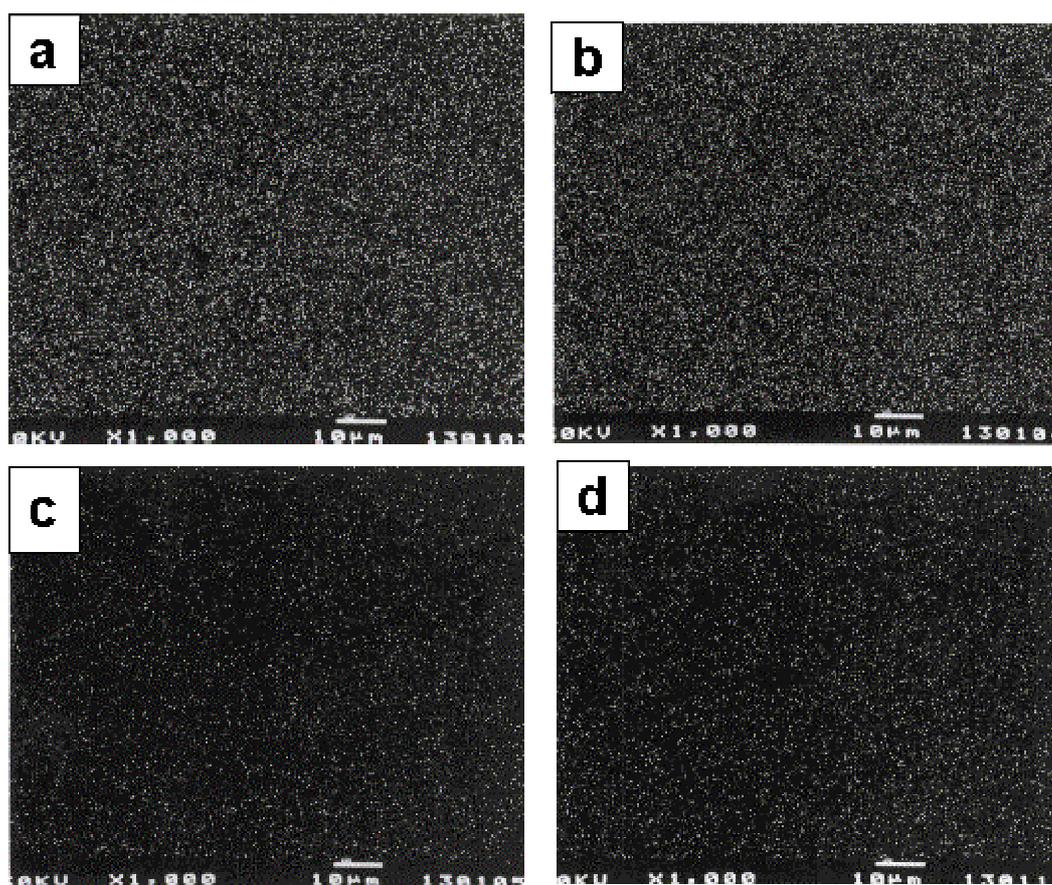


Figura 93. Mapas dos elementos obtido para o substrato de Pt-30%Ir submetido à VCR ou FOPC em meio contendo Hg(I): a) Ir na lâmina após VCR; b) Pt na lâmina após VCR; c) Hg na lâmina após VCR; d) Hg na lâmina após FOPC. Ampliação: 1000X; energia do feixe: 30 keV.

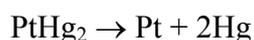
4.4.2. Análise Térmica

A análise térmica para o sistema Pt-30%Ir/Hg foi realizada empregando-se os mesmos critérios adotados para o sistema Ir/Hg.

A curva TG (Figura 94) mostra que a perda de Hg para este substrato ocorre em 4 etapas:

1. A primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 30 a 195 °C, de cinética rápida, correspondendo à perda de 12,18 mg ou 92,27% da massa total de Hg, e foi atribuída à remoção de Hg volumétrico.
2. A segunda, no intervalo de 195 a 205 °C, e terceira etapas, no intervalo de 205 a 240 °C, também de cinética rápida, correspondem à perda de 0,505 mg (3,82%) e 0,202 mg (1,53%), respectivamente, atribuídas à remoção de um filme de Hg(0) depositado na condição de UPD e um filme formado por compostos intermetálicos Hg-substrato.
3. A quarta etapa ocorre no intervalo de 240 a 650 °C, de cinética lenta, correspondendo a uma perda de 0,24 mg (1,82%). Inicialmente, poder-se-ia atribuir esta última etapa à remoção de Hg que difundiu e interagiu nas subcamadas do substrato de Pt-30%Ir, semelhante ao observado para os sistemas Pt [3], Rh [4,8], Ir [5,6,11], PtRh_(10%) [3,9], PtRh_(30%)[11-13] e PtIr_(20%)[3,10]. Para esta última etapa, no intervalo de temperatura entre 300 e 650 °C, ocorre um ganho de massa, indicando que houve a formação de óxidos.

A terceira etapa mostra um desdobramento (melhor visualizado a partir da Figura 94b) que pode indicar a decomposição do filme de compostos intermetálicos em 2 etapas. Os dados obtidos por difratometria de raios X (item 4.5.2.2) mostram maior número de raias atribuídas ao composto PtHg₄. A decomposição deste composto em duas etapas foi observado por Ionashiro e col. [11-13] sobre a liga Pt-(30%)Rh da seguinte forma:



Os autores atribuem o desdobramento observado nesta etapa à estabilização do PtHg₂ pela presença do RhHg₂, que possui estrutura cristalina semelhante. No caso do sistema Pt-30%Ir, porém, não é encontrado nenhum intermetálico Ir/Hg. Estes resultados requerem maiores estudos para sua interpretação.

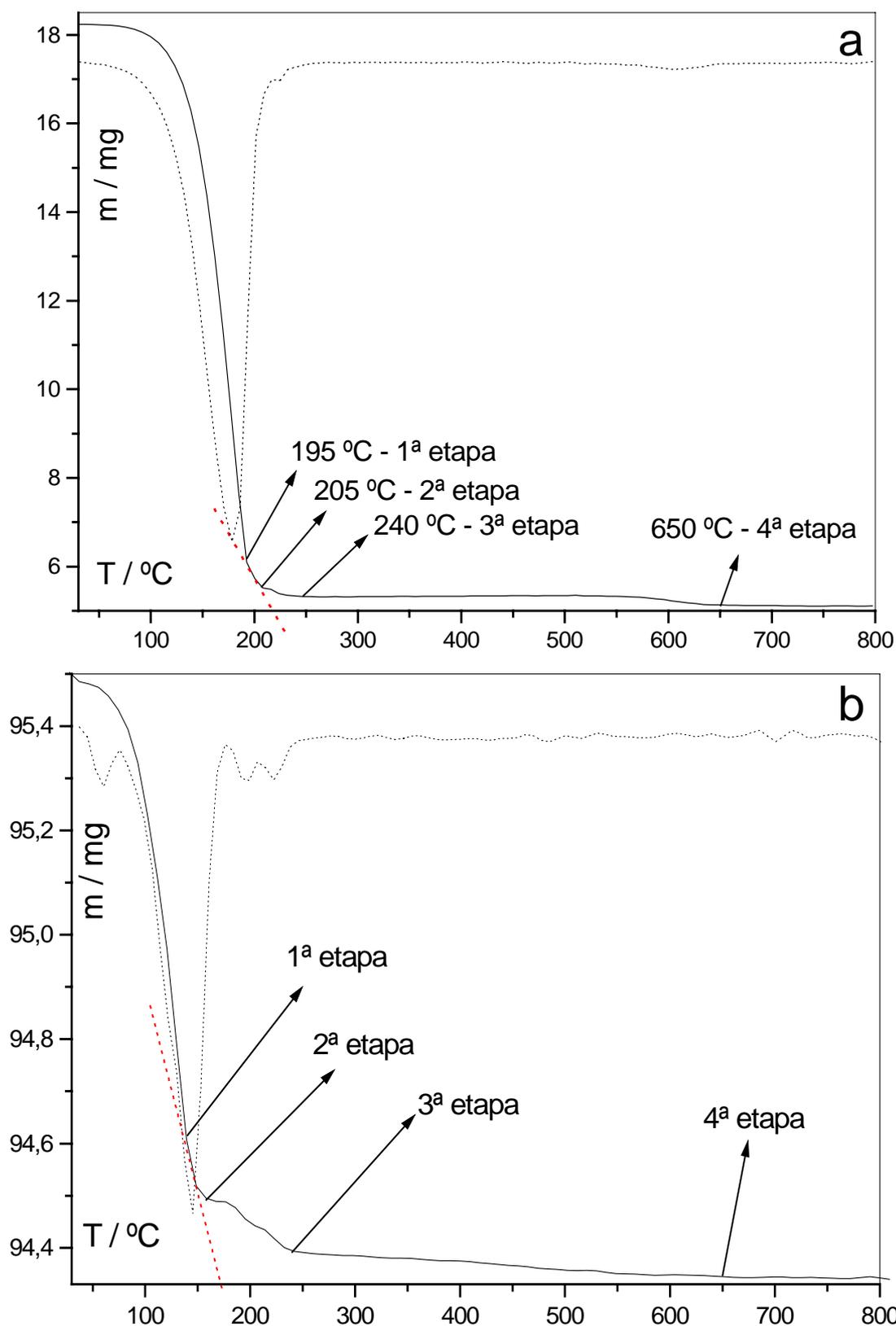


Figura 94: Curvas TG obtidas para o sistema Pt-30%Ir/Hg no intervalo de 30 a 800 °C; razão de aquecimento: 5 °C min⁻¹; vazão de N₂ = 150 mL min⁻¹. (a) $m_{iHg} = 13,2$ mg; (b) $m_{iHg} = 1,15$ mg.

Além das curvas TG, foram realizados estudos empregando-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no intervalo de 30 a 600 °C, com o objetivo de melhor visualizar a separação entre as etapas 1 (remoção de Hg volumétrico) e 2 (remoção do filme depositado em UPD) da curva TG. A curva resultante é apresentada na Figura 95, onde pode ser comprovada a existência de duas etapas distintas nesse intervalo de temperatura, por meio dos picos endotérmicos em 142 e 160 °C, atribuídos, conforme a curva TG, respectivamente, à remoção do Hg volumétrico e do filme depositado em UPD.

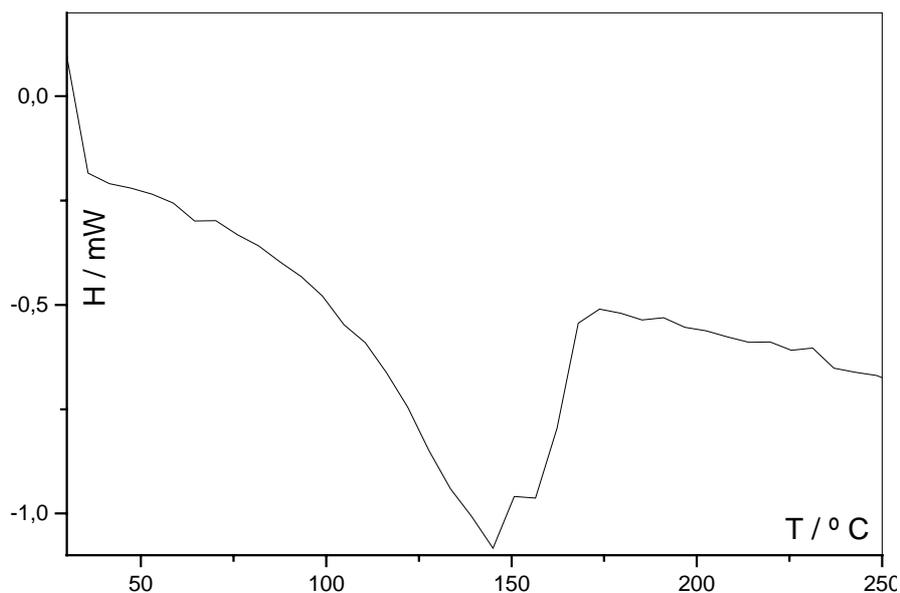


Figura 95. Curva DSC obtida para a amostra de Pt-30%Ir/Hg no intervalo de 30 a 600 °C (ampliação de 30 a 250 °C); razão de aquecimento: 5 °C min⁻¹; vazão de N₂ = 150 mL min⁻¹.

4.4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura para as amostras preparadas por análise térmica

Após a análise térmica, as lâminas foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura para obtenção das imagens SEM, da microanálise por EDX e dos mapas de elementos. As Figuras 96a e 96b mostram as imagens SEM obtidas para uma amostra sem qualquer contato com Hg e sem aquecimento. Pode-se observar que a lâmina encontra-se bastante danificada, com várias imperfeições. Comparando-se esta com as Figuras 96c e 96d, que apresentam a amostra sem Hg aquecida até 800 °C, verifica-se que o aquecimento não causa qualquer alteração significativa ao substrato e não revela os contornos de grãos.

Os espectros de EDX confirmam a presença dos elementos Pt e Ir nas lâminas, mas não apontam a presença de oxigênio na lâmina aquecida até 800 °C. Este fato pode ser devido à espessura do filme de óxidos ser muito pequena. Outra hipótese é a reestruturação superficial do substrato devido ao aquecimento. Porém, esta segunda hipótese é mais remota,

devido ao fato de a lâmina não ter sofrido qualquer tipo de ataque e, nestas condições, uma desestruturação significativa só deve ocorrer para temperaturas mais elevadas.

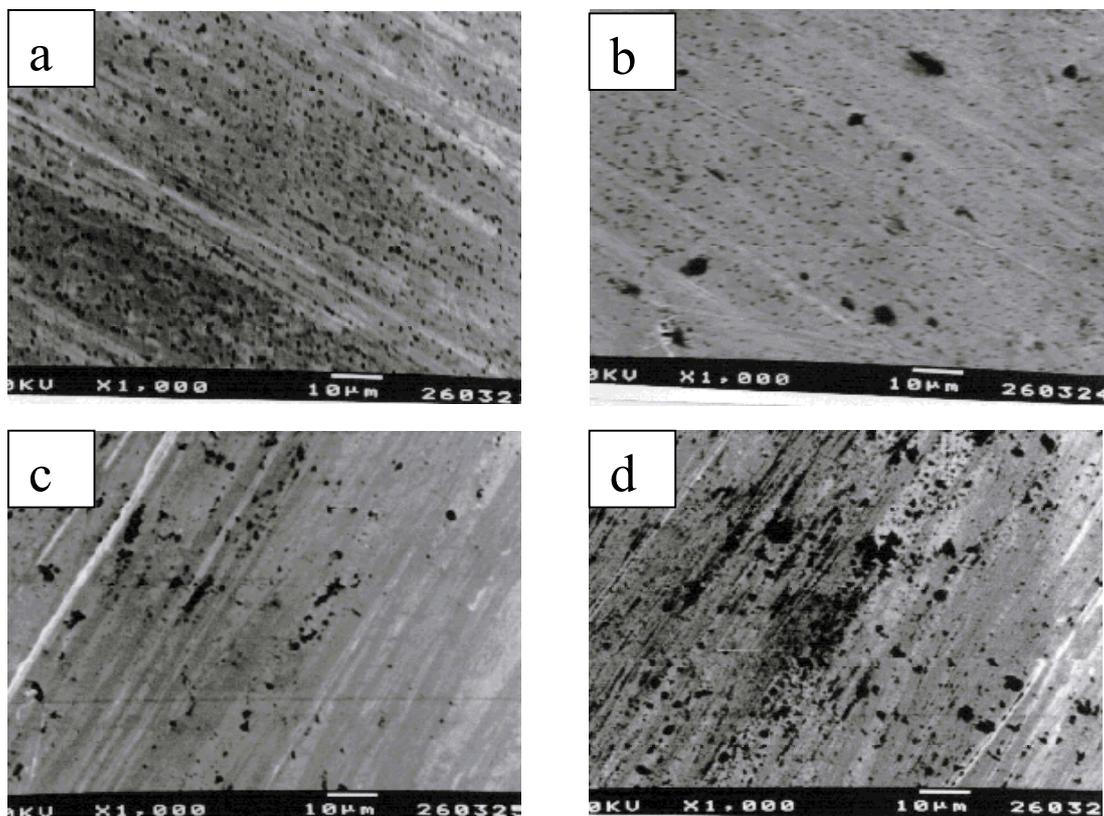


Figura 96. Imagens SEM: a e b) amostra sem contato com Hg e sem aquecimento (diferentes regiões); c e d) amostra aquecida até 800 °C sem contato com Hg (diferentes regiões). Ampliação: 1000X; energia do feixe: 30 keV

As imagens SEM obtidas para o final da primeira etapa de perda de massa (190 °C, Figura 97) e para temperatura final de aquecimento (800 °C, Figura 98) da curva TG revelam uma significativa degradação do substrato com o aumento da temperatura. A Figura 98 revela os contornos de grão e uma grande degradação dos mesmos. Porém, o mapa de Hg mostra uma distribuição homogênea deste metal pela superfície do substrato (Figura 99). Esta degradação está associada à remoção do Hg metálico e à decomposição de compostos intermetálicos, formados entre o substrato e o Hg eletrodepositado e presentes na superfície e subcamadas da liga de Pt-30%Ir.

A presença de Hg no substrato para estas temperaturas pode ser observada a partir das Figuras 99a e 100, que apresentam o mapa deste elemento na superfície do substrato para as amostras tratadas a 190 e 800 °C, respectivamente. Nestas Figuras pode ser observado que ocorre a distribuição homogênea do Hg pelo substrato, não havendo preferência entre o

contorno e a superfície dos grãos. Desta forma, confirma-se, também para este caso, uma influência mais forte do Ir, enquanto que para a liga PtIr_(20%) observa-se o predomínio de ataque ao contorno de grão, comportamento mais próximo da Pt pura [3].

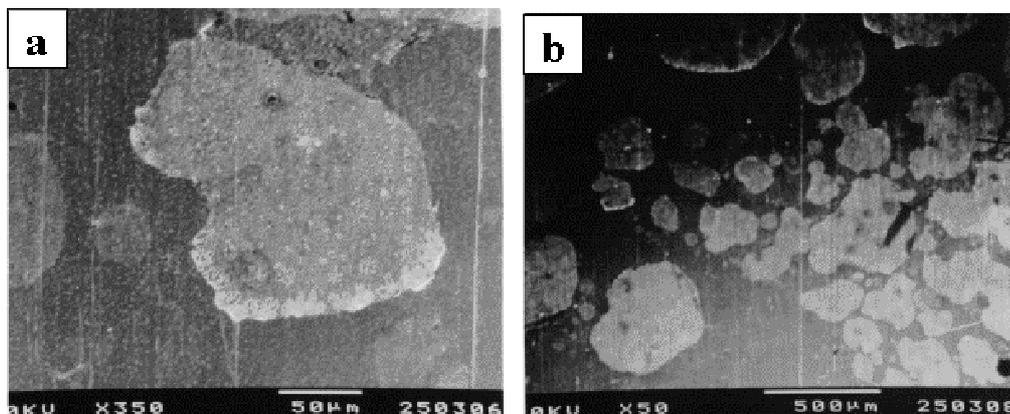


Figura 97. Imagens SEM obtidas para a amostra aquecida até 190 °C (final da primeira etapa de perda de massa). Ampliação: a) 50X; b) 350X. Energia do feixe: 30 keV.

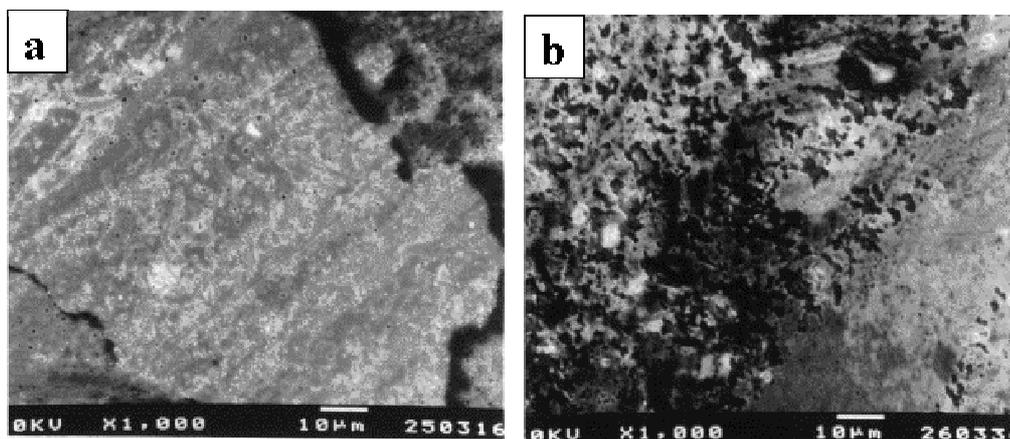


Figura 98. Imagens SEM obtidas para o final da curva TG (800 °C) Ampliação de 1000X. Energia do feixe 30 keV. a) região de controle; b) região atacada pelo Hg.

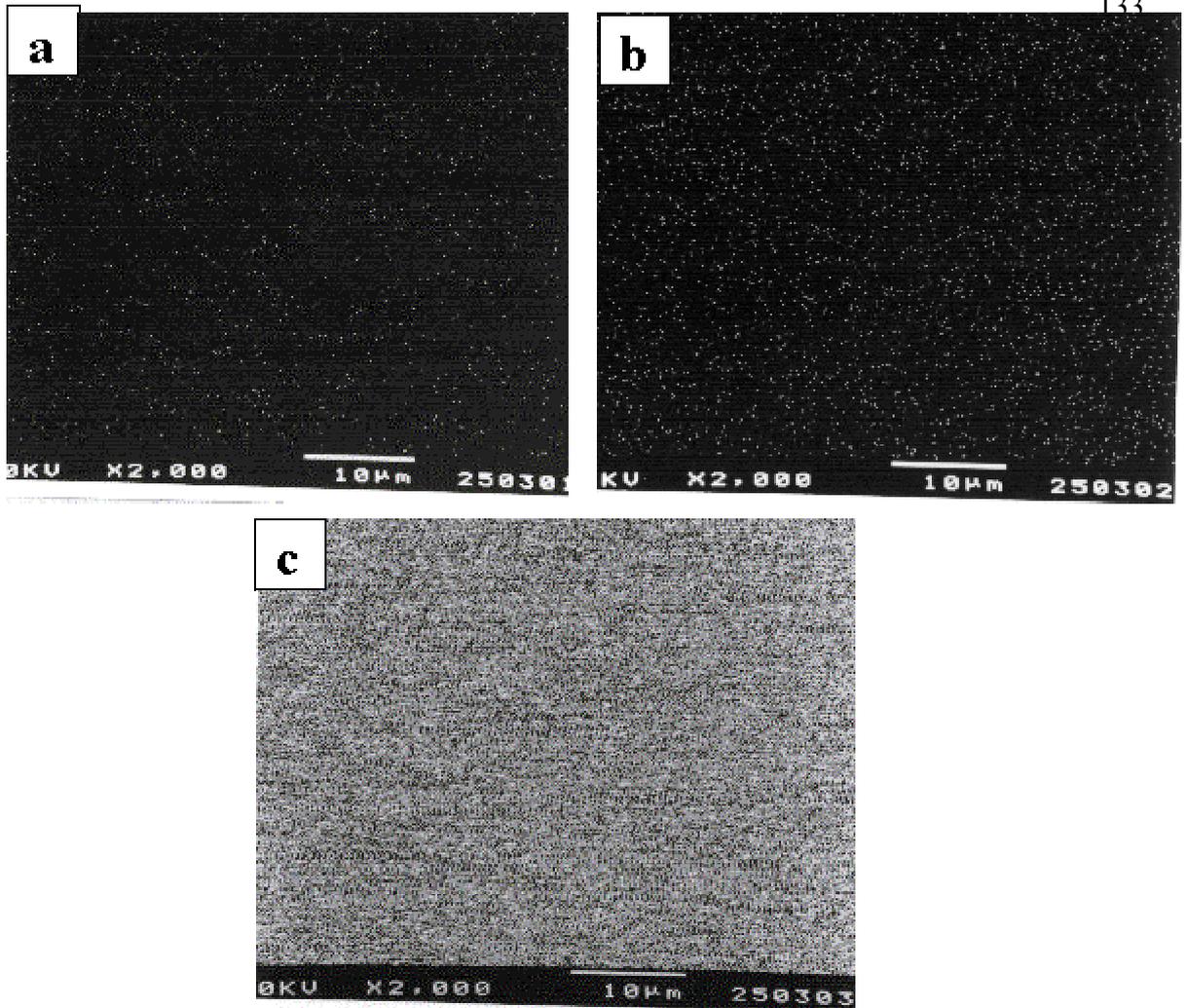


Figura 99. Mapas de elementos obtidos para a amostra de Pt-30%Ir/Hg aquecida até 190 °C (final da primeira etapa de perda de massa). Ampliação: 2000X. Energia do feixe: 30 keV. a) Hg; b) Ir; c) Pt

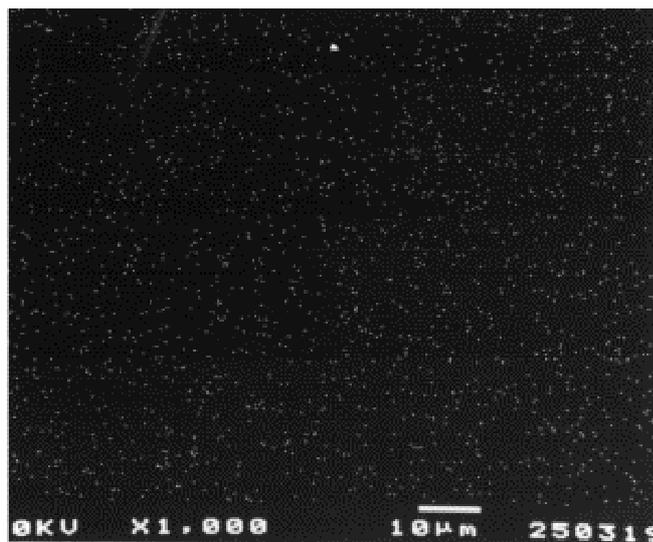


Figura 100. Mapa de Hg obtido para a amostra de Pt-30%Ir/Hg aquecida até 800 °C (final da curva TG). Ampliação: 1000X; energia do feixe: 30 keV.

Foram realizados, também, estudos de microscopia eletrônica de varredura para a lâmina submetida à análise por DSC. O resultado é apresentado na Figura 101, onde se observa uma superfície bastante escurecida, com a presença de vários cristais não identificados (pontos brancos), porém, sem uma degradação tão significativa do substrato, comparada aos resultados da TG. O mapa do Hg mostra a presença deste metal no substrato mesmo para temperaturas elevadas (600 °C – final da curva DSC), conforme também fora observado por TG, para todos os metais e ligas dos sistemas Pt, Ir e Rh estudados até o momento [3-5,9,10-14].

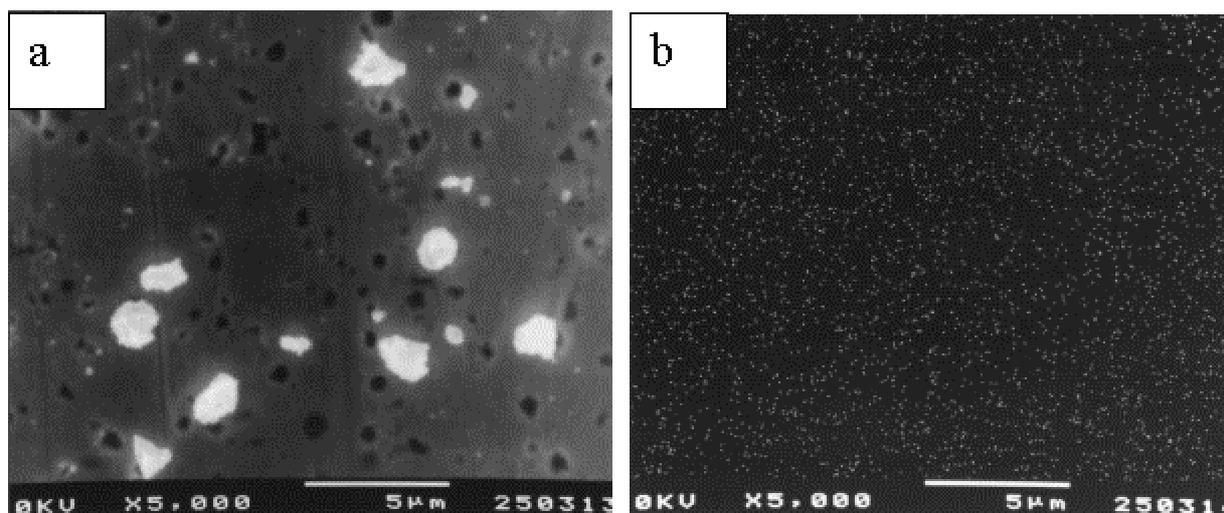


Figura 101. Imagens SEM (a) e mapa de Hg (b) obtidos para o final da curva DSC (600 °C) para a amostra de Pt-30%Ir/Hg. Ampliação: 5000x. Energia do feixe 30 keV.

4.4.2.2 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X (Tabela 14) obtidos para a amostra de Pt-30%Ir/Hg usada na obtenção da curva TG no intervalo de 30 a 190 °C, apontam para a existência de óxidos de Pt, Ir e Hg e os intermetálicos PtHg e PtHg₄. O predomínio do intermetálico PtHg₄ e a ausência de raios do PtHg₂ sugerem um grande diferencial de comportamento deste sistema com relação ao sistema PtRh_{(30%)/Hg} [11-13]. Naquele caso, como havia a semelhança estrutural entre os compostos PtHg₂ e RhHg₂, este composto de Pt era formado em detrimento ao PtHg₄. Como tudo indica que o Ir não forma compostos intermetálicos, esta propensão não é observada e ocorre o predomínio do outro composto.

Tabela 14. Valores de 2θ obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a amostra de Ir submetida a TG de 30 a 190 °C, os valores experimentais da distância interplanar foram calculados empregando-se o programa ACPAR [89] e os valores teóricos obtidos a partir do protótipo [90]: $K\alpha_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$, passo = 0,05°, $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

2θ experimental	2θ tabelado	d experimental	Atribuição
20,25	20,30	4,3852	PtHg ₄
21,50	21,34	4,1330	PtO ₂
28,73	28,80	3,1072	HgO
35,38	35,55	2,5370	PtHg ₄
39,13	39,25	2,3020	IrO ₂
40,16	40,67	2,2453	Ir
46,79	46,42	1,9415	PtHg ₄
68,28	68,28	1,3736	IrO ₂
74,84	74,94	1,2687	IrO ₂
82,07	82,25	1,1742	PtHg
86,43	86,44	1,1258	HgO
104,70	104,76	0,9737	HgO
118,93	118,95	0,8950	HgO

4.4.3. Análise final acerca do sistema Pt-30%Ir/Hg

Convém iniciar fazendo uma análise do item 4.3, onde é apresentada uma discussão acerca do sistema Pt-30%Ir/KNO₃, pH 1, onde é possível observar a presença dos picos de formação e redução de espécies oxigenadas. Contrário ao sistema Ir/Hg, é possível observar picos mais bem definidos para este processo no sistema Pt-30%Ir/KNO₃, tanto na região de potenciais crescentes (Picos B e B') quanto na região de potenciais decrescentes (pico A). as interrupções ou inversões do sentido da varredura mostram que a formação destas espécies contendo oxigênio tende a um limite pois, mesmo após maior tempo de espera, não se observa um aumento significativo da carga dos picos (Figuras 16 e 17).

A partir da Figura 72 (item 4.5.1) observa-se que, da mesma forma que para o sistema Ir/Hg, a redução e oxidação de Hg ocorre concomitantemente com a formação e redução de espécies oxigenadas. Esta figura permite sugerir ainda que as alterações causadas ao substrato parecem ser irreversíveis em um curto espaço de tempo.

Da mesma forma que o observado para o Ir, promover a formação das espécies oxigenadas por diferentes tratamentos (VCR ou FOPC) pode alterar o processo de formação do filme dessas espécies, produzindo uma superfície mais hidratada e irregular ou mais homogênea e compacta, tipo um óxido envelhecido [6-7]. Considerando a presença constante de certa quantidade dessas espécies e mesmo a sua formação e redução parcial nos voltamogramas, fica, também, a pergunta: qual a importância das mesmas na definição dos picos observados nos voltamogramas cíclicos do sistema Pt-30%Ir/Hg?

A literatura reporta que não ocorre UPD sobre óxido e isso pôde ser observado empregando o tratamento de FOPC. Quando a superfície está coberta por espécies oxigenadas não ocorre a UPD, porém, com o aumento do número de ciclos, ocorre a remoção de parte destas espécies e a ocupação dos sítios superficiais por Hg, comportamento igual ao observado para o Ir.

Os picos constantes nos voltamogramas cíclicos podem ser assim sugeridos;

- pico A, deposição de Hg em UPD sobre os sítios ativos isentos de espécies oxigenadas e redução parcial das mesmas;
- pico B, deposição de mercúrio volumétrico;
- picos C e C', formação de compostos intermetálicos
- pico D; oxidação de Hg volumétrico a Hg(I);
- picos E e F, oxidação de um filme de Hg a Hg(II) e formação de óxidos de Ir;

- pico G, oxidação do filme de Hg a Hg(II), decomposição de compostos intermetálicos Pt/Hg e formação de espécies oxigenadas;
- pico H, decomposição de compostos intermetálicos Pt/Hg e formação de espécies oxigenadas;

Comparando-se os estudos de voltametria cíclica e análise térmica é possível sugerir a seguinte correlação entre os picos da região de varredura crescente de potenciais dos voltamogramas cíclicos e as etapas das curvas TG:

Pico D e 1ª etapa: remoção do Hg volumétrico

Picos G e H com a 2ª e 3ª etapas: remoção do filme de Hg e deposição de compostos intermetálicos.

O desdobramento da 3ª etapa em duas partes e os picos G e H pode ser assim sugerida:

- pico G e 1ª parte: $\text{PtHg}_4 \rightarrow \text{PtHg}_2 + 2\text{Hg}$, com a concomitante formação de espécies oxigenadas
- Pico H e 2ª parte: $\text{PtHg}_2 \rightarrow \text{Pt} + 2\text{Hg}$, com a concomitante formação de espécies oxigenadas.

4.4.4. Conclusões sobre os estudos com Pt-30%Ir

Com os resultados obtidos é possível concluir que:

- na presença de Hg os potenciais de desprendimento de hidrogênio e oxigênio se deslocam, respectivamente, nos sentidos negativo e positivo, indicando a diminuição das propriedades catalíticas do eletrodo de Pt-Ir/Hg para estas reações. A formação de picos em ca. +0,06 V e -0,07 V (C e C') implica no consumo de Hg volumétrico (D);
- os programas de perturbação do potencial (VCR e FOPC) não modificaram de forma significativa a morfologia da superfície e a quantidade de Hg presente na liga Pt-30%Ir após a remoção do Hg volumétrico é praticamente a mesma para os dois programas;
- o pico de corrente anódica formado em +0,80 V (G) e seu correspondente de redução em ca. 0,50V (A) foi associado à formação e redução de espécies metálicas contendo oxigênio e ocorrem concomitantemente com a deposição de Hg em regime de sub-potencial e sua a oxidação e/ou de compostos intermetálicos;
- Com o aumento da temperatura (via TG) e, conseqüente remoção do Hg das subcamadas do substrato, há uma fragilização do substrato, tornando-o

quebradiço, facilitando o ataque do ácido ao substrato (5 mL HNO₃ / 3 gotas HCl);

- O aumento da rugosidade da superfície é causado pela remoção térmica (TG) do Hg presente nas subcamadas da Pt-30%Ir, durante a terceira etapa de perda de massa da curva TG;

5. CONCLUSÕES FINAIS

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados obtidos em trabalhos anteriores para os metais de Pt, Rh e Ir puros e as ligas Pt-20%Ir, Pt-10%Rh e Pt-30%Rh, é possível sugerir que o maior teor de Ir dificulta a revelação dos contornos de grãos e deposição preferencial do Hg nos mesmos (diminuição do ângulo de contato Hg-substrato), contrário ao observado para Pt e Pt-20%Ir [3,10], em que foi observada a deposição preferencial do Hg nos contornos dos grãos. Neste caso, o Hg é depositado de forma homogênea como já verificado para o Ir puro, demonstrando, assim, a diminuição da reatividade da liga Pt-30%Ir em relação às ligas com menor concentração de Ir;

No caso do Ir puro os picos se originam de interações de curta distância e da formação / redução de óxidos, enquanto no caso da liga, os picos são, também, atribuídos à formação / oxidação de compostos intermetálicos principalmente PtHg e PtHg₄;

O perfil dos voltamogramas cíclicos das ligas de Pt-30%Ir submetidos ou não aos tratamentos de VCR e FOPC, é similar ao perfil observado para o Ir puro submetido aos mesmos tratamentos, sugerindo que essa pode ser uma das melhores ligas de Pt para substituir o Ir puro na confecção de micro e ultramicroeletrodos;

A contaminação pelo Hg é perceptível em ambos substratos, indiferentemente da formação ou não de compostos intermetálicos, porém, a degradação da superfície de Pt-30%Ir, devido à reatividade da Pt diminui a vida útil do eletrodo. Portanto, a principal vantagem deste eletrodo é sua maior maleabilidade, o que possibilita a confecção de microeletrodos mais facilmente do que com Ir puro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. GUMINSKI, C. The Hg-Ir (Mercury-iridium) system *Bull. Alloy Phase Diagrams*, v. 11, p. 22, 1990.
8. YERMAKOV, A.; PANFILOV, P.; ADAMESKU, R. The main features of plastic-deformation of iridium single-crystals. *J. Mat. Sci. Let.*, v 9, p. 696-697, 1990.

9. FERTONANI, F. L. *Preparo e caracterização de eletrodos de mercúrio com substratos de platina, platina-ródio e platina-irídio*. 1996. 251 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara, Araraquara, 1996.
10. 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. Therm. Anal. Cal.*, v 59, p. 617-624, 2000.
11. FERTONANI, F. L.; MILARÉ, E.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Solid-state reactions of mercury with pure noble metals. Part 2: mercury-iridium system. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 67, p. 403-409, 2002.
12. MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; MANIETTE, Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. The influence of metallic oxides formed by repetitive cyclic voltammetry or controlled potential in the reactivity of Ir/Hg system. *Port. Electrochim. Acta*, v. 21, p. 69-78, 2003.
13. MILARÉ, E.; IONASHIRO, E. Y.; BENEDETTI, A. V.; FERTONANI, F. L. Contribution to the study of Ir electrodes in aqueous solution of $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$ e $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3/\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. *Port. Electrochim. Acta*, v. 21, p. 155-169, 2003.
14. MILARÉ, E.; LOURENÇO, L. S.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M.; BENEDETTI, A. V. Estudo do comportamento eletroquímico e termoanalítico do sistema Rh-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 11, 1999, Maragogi. *Livro de Resumos*, Maceió: Ed. UFAL 1999, p. 419-422.
15. FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V.; IONASHIRO, M. Contribution to the study of the reaction of mercury with platinum and a platinum-iridium alloy. *Thermochim. Acta*, v. 265, p. 151-161, 1995.
16. FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V.; SERVAT, J.; PORTILLO, J.; SANZ, F. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. *Thin Solid Films*, v. 349, p. 147-154, 1999.
17. IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reaction of mercury with platinum-rhodium alloy. *Thermochim. Acta*, v. 383, p 153-160, 2002.
18. IONASHIRO, E. Y.; MILARÉ, E.; SOUZA, G. R.; IONASHIRO, M.; FERTONANI, F. L. Estudo das reações em estado sólido na interfase metálica da liga Pt-Rh_(30%) com mercúrio eletrodepositado. *Rev. Inic. Científica, XII CIC UNESP*, v., p. 365- 375, 2000.
19. IONASHIRO, E. Y. 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). 2003. 82 folhas. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara, Araraquara.
20. TURQUETTI, J. R. Estudo das reações no estado sólido entre a liga de composição Pt-Rh 85 : 15 % (m/m) e Hg. 2004. 88 folhas. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara, Araraquara.
21. WECHTER, C.; OSTERYOUNG, J. Voltammetric characterization of small platinum-iridium-based mercury film electrodes. *Anal. Chim. Acta*, v. 234, p. 275-284, 1990.
22. HWANG, I. C.; WOO, S. I. Characterization and catalytic properties of zeolite-supported platinum-iridium bimetallic catalysts prepared by decoration of platinum with iridium. *Zeolites Related Micropor. Mat.*, v. 84, p. 757-763, 1994.

23. ALBERS, P.; ENGLER, B.; LEYRER, J.; LOX, E.; PRESCHER, G.; SEIBOLD, K. Investigations on precious-metal alumina interactions on 3-way automotive emission control catalysts, BMA catalysts and model samples. *Chem. Eng. Technol.*, v. 17, n. 3, p. 161-168, 1994.
24. POIRIER, G. E.; HANCE, B. K.; WHITE, J. M. Scanning tunneling microscopic and Auger-electron spectroscopy characterization of a model catalyst – rhodium on TiO₂(001). *J. Phys. Chem.*, v. 97, n. 22, p. 5965-5972, 1993.
25. TALO, A.; LAHTINEN, J.; HAUTOJARVI, P. An XPS study of metallic 3-way catalysts – the effect of additives on platinum, rhodium and cerium. *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 5, n. 3, p. 221-231, 1995.
26. ARAMATA, A.; MASUDA, M. Platinum alloy electrodes bonded to solid polymer electrolyte for enhancement of methanol electrooxidation and its reaction-mechanism. *J. Electrochem. Soc.*, v. 138, n. 7, p. 1949-1957. 1991.
27. JOYNER, R. W.; SHPIRO, E. S. Alloying in platinum-based catalysts for gasoline reforming – a general structural proposal. *Catal. Lett.*, v. 9, n. 3-4, p. 239-244, 1991.
28. XUE, E.; SESHAN, K.; VANOMMEM, J. G.; ROSS, J. R. H. Catalytic control of diesel-engine particulate emission – studies on model reactions over a europt-1 (Pt/SiO₂) catalyst. *Appl. Catal., B-Environ.* v. 2, n. 2-3, p. 183-197, 1993.
29. FIERRO, J. L. G.; PALACIOS, J. M.; TOMAS, F. Characterization of catalyst and catchment gauzes used in medium-pressure and low-pressure ammonia oxidation plants. *J. Mater. Sci.*, v. 27, n. 3, p. 685-691, 1992.
30. KREIDER, K. G.; TARLOV, M. J.; CLINE, J. P. Sputtered thin-film pH electrodes of platinum, palladium, ruthenium and iridium oxides. *Sensor Actuator B-Chem.*, v. 289, n. 3, p. 167-172, 1995.
31. AWADA, M.; STROJEK, J.; SWAIN, G. M. Electrodeposition of metal adlayer on boron-doped diamond thin-film electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 142, n. 3, p. 142-145, 1995.
32. LE DROGOFF, B.; EL KHAKANI, M. A.; SILVA, P. R. M.; CHAKER, M.; ROSS, G. G. Surface properties of pulsed laser deposited Ir, Rh and Ir_{0.9}Rh_{0.1} thin films for use as microelectrode arrays in electroanalytical heavy metal trace sensors. *Appl. Surf. Sci.*, v. 152, p. 77-84, 1999.
33. CUMPSON, P. J.; SEAH, M. P. Stability of reference masses. III. Mechanism and long term effects of mercury contamination on platinum-iridium mass standards. *Nat. Phys. Lab. (UK), Int. Comm.*, p. 32, 1994.
34. BAUER, E.; NOWOTNY, H.; STEMPEL, A. Röntgenographische untersuchungen im system: platin-quecksilber. *Monatsh Chem.*, v. 84, p. 211-213, 1953.
35. BAUER, E.; NOWOTNY, H.; STEMPEL, A. Röntgenographische untersuchungen im system: platin-quecksilber. *Monatsh Chem.*, v. 84, p. 692-700, 1953.
36. ROBINS, G. D.; ENKE, C. G. Investigation of the compound formed at a platinum-mercury interface. *J. Electroanal. Chem.*, v. 23, p. 343-349, 1969.
37. BARLOW, M.; PLANTING, P. J. Heterometallic phenomena in the platinum-mercury system. *Z. Metallkd.*, v. 60, p. 292-297, 1969.
38. JANGG, G.; DÖRTBUDAK, T. Untersuchungen an den systemen der platinmetalle und des rheniums mit quicksilver. *Z. Metallkd.*, v. 64, p. 715-719, 1973.

39. LAHIRI, S. K.; ANGILELLO, J.; NATAN, M. Precise lattice parameter determination of PtHg₄. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 15, p. 100-101, 1982.
40. YOSHIDA, Z. Structure of mercury layer deposited on platinum and hydrogen-evaluation reaction at the mercury-coated platinum electrode. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 54, p. 556-561, 1981.
41. JANGG, G.; STEPPAN, F. Dampfdruckmessungen und binären amalgamen. *Z. Metallkd.*, v. 56, p. 172-178, 1965.
42. HASSAN, M. Z.; UNTEREKER, D. F.; BRUCKENSTEIN, S. Ring-disk study of thin mercury film on platinum. *J. Electroanal. Chem.*, v. 42, p. 161-181, 1973.
43. KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. Deposition and stripping properties of mercury on iridium electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 133, p. 2495-2498, 1986.
44. MORITANI, K.; OKADA, M.; KASAI, T.; MURATA, Y. Hydrogen adsorption and reaction on the Ir{100}-(1x5) surface. *Surf. Sci.*, v. 445, n. 2-3, p. 315-326, 2000.
45. HAGEDOM, C. J.; WEISS, M. J.; WEINBERG, W. H. Dissociative chemisorption of hydrogen on Ir(111): evidence for terminal site adsorption. *Phys. Rev. B – Cond. Mat.*, v. 60, n.20, p. R14016-R14018, 1999.
46. KAJIWARA, M.; UEMIYA, S.; KOJIMA, T.; KIKUCHI, E. Rhodium and iridium-dispersed porous alumina membranes and their hydrogen permeation properties. *Catal. Today.*, v. 56, n. 1-3, p. 83-87, 2000.
47. BOLLMANN, J.; KNACK, S.; WEBER, J. Iridium-related deep levels in n-type silicon. *Phys. St. Sol. B-Basic Res.*, v. 222, n. 1, p. 251-260, 2000.
48. GUMINSKI, C. The Hg-Pt (mercury-platinum) system. *Bull. Alloy Phase Diag.*, v. 11, p. 26-32, 1990.
49. MASSALSKI, T. B. (Ed.) *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed. Materials Park: A. S. M. International, 1990, v. 3.
50. AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G. Thermal desorption of mercury from platinum surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, v. 62, p. 2922, 1966.
51. AFFROSSMAN, S.; ERSKINE, W. G.; PATON, J. Investigation of the poisoning of platinum group catalysts by thermal desorption. Part 1: mercury poisoning of benzene hydrogenation on platinum. *Trans. Faraday Soc.*, v. 64, p. 2856-2863, 1968.
52. COLOM, F.; PLAZA, A. Anodic corrosion of iridium in the LiCl + KCl eutectic melt. *J. Electroanal. Chem.*, v. 290, p. 105-118, 1990.
53. BOLZÁN, A. E.; FLORIT, M. I.; ARVÍA, A. J. The potentiodynamic behavior of iridium electrodes in aqueous 3.7 M H₂SO₄ in the 293-195 K range. *J. Electroanal. Chem.*, v. 461, p. 40-51, 1999.
54. KOUNAVES, S. P.; BUFFLE, J. An iridium-based mercury-film electrode. Part I: selection of substrate and preparation. *J. Electroanal. Chem.*, v. 216, p. 53-69, 1987.
55. NOLAN, M. A.; KOUNAVES, S. P. Effects of mercury electrodeposition on the surface degradation of microlithographically fabricated iridium ultramicroelectrodes. *J. Electroanal. Chem.*, v. 453, p. 39-48, 1998.

56. LOVRIC, M.; SCHOLZ, F. What's makes the anodic stripping voltammetry of mercury at a trace level possible? *Electroanalysis*, v. 9, n. 15, p. 1189-1196, 1997.
57. CHEN, C. H.; GEWIRTH, A. A. In situ observation of monolayer structures of underpotentially deposited Hg on Au(111) with the atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, n. 10, p. 1571-1574, 1992.
58. SCHADEWALD, L. A.; LINDSTROM, T. R.; HUSSEIN, W.; EVENSON, E. E.; JOHNSON, D. C. Deposition and stripping of mercury at gold electrodes in acidic media. *J. Electrochem. Soc.*, v. 131, n. 7, p. 1583-1587, 1984.
59. LINDSTROM, T. R.; JOHNSON, D. C. Evaluation of n_{app} for the underpotential deposition of mercury on gold by flow injection coulometry. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 1855-1857, 1981.
60. UNTEREKER, D. F.; SHERWOOD, W. G.; BRUCKENSTEIN, S. Coulostatic deposition of metals at underpotential. I: potential relaxation in the absence of chemical reaction. *J. Electrochem. Soc.*, v. 125, n. 3, p. 380-384, 1978.
61. SHERWOOD, W. G.; UNTEREKER, D. F.; BRUCKENSTEIN, S. Coulostatic deposition of metals at underpotential. II: the effect of heterogeneous chemical reactions on the potential relaxation process. *J. Electrochem. Soc.*, v. 125, n. 3, p. 384-389, 1978.
62. SHERWOOD, W. G.; BRUCKENSTEIN, S. A rotating ring-disk electrode study of the underpotential deposition of mercury on gold. *J. Electrochem. Soc.*, v. 125, n. 7, p. 1098-1102, 1978.
63. KOLB, D. M.; PRZASNYSKI, M.; GERISCHER, H. Underpotential deposition of metals and work function differences. *J. Electroanal. Chem.*, v. 54, p. 25-38, 1974.
64. SCHOLZ, F.; NITSCHKE, L.; HENRION, G. Determination of mercury traces by differential-pulse stripping voltammetry after sorption of mercury vapour on a gold-plated electrode. *Anal. Chem. Acta*, v. 199, p. 167-171, 1987.
65. SCHOLZ, F.; LOVRIC, M. The standard potentials of the electrode "dissolved atomic mercury / dissolved mercury ions". *Electroanalysis*, v. 8, n. 11, p. 1075-1076, 1996.
66. AGRAZ, R.; SEVILLA, M. T.; HERNANDEZ, L. Voltammetric quantification and speciation of mercury-compounds. *J. Electroanal. Chem.* v. 390, n. 1-2, p. 47-57, 1995.
67. MOSER, H. C.; VOIGT, A. F. Dismutation of mercurous dimer in dilute solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, p. 1837-1839, 1957.
68. MEYER, S.; SCHOLZ, F.; TRITTLER, R. Determination of inorganic ionic mercury down to $5 \times 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$ by differential pulse anodic stripping voltammetry. *J. Fresenius Anal. Chem.*, v. 356, n. 3-4, p. 247-252, 1996.
69. ZEN, J-M.; CHUNG, M-J. Square-wave voltammetry stripping analysis of mercury(II) at a poly(4-vinylpyridine)/gold film electrode. *Anal. Chem.*, v. 67, p. 3571-3577, 1995.
70. TURYAN, I.; MANDLER, D. Electrochemical determination of ultralow levels ($<10^{-12} \text{ M}$) of mercury by anodic stripping voltammetry using a chemically modified electrode. *Electroanalysis*, v. 6, p. 838-843, 1994.
71. LO, J-M.; LEE, J-D. Dithiocarbamate extraction and Au(III) back extraction for determination of mercury in water and biological samples by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, v. 66, p. 1242-1248, 1994.

72. SCHOLZ, F.; MEYER, S. The nature of mercury in tap water. *Naturwissenschaften*, v. 81, n. 10, p. 450, 1994.
73. NAVRATILOVA, Z.; KULA, P. Determination of mercury on a carbon paste electrode modified with humic-acid. *Electroanalysis*, v. 4, n. 7, p. 683-687, 1992.
74. LABUDA, J.; PLASKON, V. Determination of mercury ions on a diphenylcarbazone bulk modified graphite electrode. *Anal. Chim. Acta.*, v. 228, p. 259-263, 1990.
75. MARTINS, M. E.; SALVAREZZA, R. C.; ARVÍA, A. J. The electrodeposition of mercury from aqueous Hg_2^{2+} ion-containing acid solutions on smooth and columnar-structured platinum electrodes. *Electrochim Acta*, v. 43, n. 5-6, p. 549-561, 1998.
76. MARTINS, M. E.; SALVAREZZA, R. C.; ARVÍA, A. J. A comparative study of the early stages of mercury, cadmium, lead, silver and copper electrodeposition on columnar and smooth platinum electrodes. *Electrochim Acta*, v. 41, n. 15, p. 2441-2449, 1996.
77. CHIALVO, A. C.; TRIACA, W. E.; ARVÍA, A. J. Changes in the electrochemical response of noble metals produced by square-wave potential perturbations. A new technique for the preparation of reproducible electrode surfaces of interest in electrocatalysis. *J. Electroanal. Chem.*, v. 146, p. 93-108, 1983.
78. YEE, H. S.; ABRUÑA, H. D. In situ X-ray-absorption spectroscopy studies of copper underpotentially deposited in the absence and presence of chloride on platinum(111). *Langmuir*, v. 9, n. 9, p. 2460-2469, 1993.
79. GÓMEZ, R.; YEE, H. S.; BOMMARITO, G. M.; FELIU, J. M.; ABRUÑA, H. D. Anion effects and the mechanism of Cu UPD on Pt(111) – X-ray and electrochemical studies. *Surf. Sci.*, v. 335, n. 1-3, p. 101-109, 1995.
80. LI, J.; ABRUÑA, H. D. Phases of underpotentially deposited Hg on Au(111): an in situ surface X-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 2907-2916, 1997.
81. LI, J.; ABRUÑA, H. D. Coadsorption of sulfate/bisulfate anions with Hg cations during Hg underpotential deposition of Au(111): an in situ X-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 244-252, 1997.
82. SHAY, M.; BRUCKENSTEIN, S. Determination of Hg(I) adsorption accompanying the coulostatic underpotential deposition of mercury on gold using the quartz crystal microbalance. *Langmuir*, v. 5, n. 1, p. 280-282, 1989.
83. ROMEO, F. M.; TUCCERI, R. I.; POSADAS, D. Voltammetric and surface conductance study of the deposition and stripping mercury on gold. *Langmuir*, v. 6, p. 839-842, 1990.
84. SALIÉ, G.; BARTELS, K. Partial charge transfer in the underpotential deposition of metals. Part II: mercury deposition on polycrystalline gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, v. 245, p. 21-38, 1988.
85. SALIÉ, G. Evidence of two differently charged mercury species in underpotential deposits on gold by impedance spectro. *J. Electroanal. Chem.*, v. 259, p. 315-319, 1989.
86. SALIÉ, G.; BARTELS, K. Partial charge transfer and adsorption at metal electrodes. The underpotential deposition of Hg(I), Tl(I), B(III) and Cu(II) on polycrystalline gold electrodes. *Electrochim. Acta*. v. 39, n. 8-9, p. 1057-1065, 1994.

87. HERRERO, E.; ABRUÑA, H. D. Underpotential deposition of mercury on Au(111): electrochemical studies and comparison with structural investigations. *Langmuir*, v. 13, p. 4446-4453, 1997.
88. ABRUÑA, H. D.; FELIU, J. M.; BROCK, J. D.; BULLER, L. J.; HERRERO, E.; LI, J.; GOMEZ, R.; FINNEFROCK, A. Anion and electrode surface structure effects on the deposition of metal monolayers: electrochemical and time-resolved surface diffraction studies. *Electrochim. Acta*, v. 43, n. 19-20, p. 2899-2909, 1998.
89. LI, J.; HERRERO, E.; ABRUÑA, H. D. The effects of anions on the underpotential deposition of Hg on Au(111): An electrochemical and *in situ* surface X-ray diffraction study. *Coll. Surf. A-Physicochem. Engin. Asp.*, v. 134, p. 113-131, 1998.
90. HERRERO, E.; ABRUÑA, H. D. Anion effects on the kinetics of mercury underpotential deposition on Au(111) electrodes. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 444-451, 1998.
91. OKAMOTO, H.; MASSALSKI, T. B. The Hg-Au (mercury-gold) system. *B. All. Phase Diagr.*, v.10, p. 50, 1989.
92. SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; MASCARO, L. H. Estudos da eletrodeposição de metais em regime de subtensão. *Quím. Nova*, v. 23, n. 3, p. 392-400, 2000.
93. SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA. Estudos da eletrodeposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de diferentes ânions co-adsorvidos. *Quím. Nova*, v. 24, n. 4, p. 465-472, 2001.
94. SALVAREZZA, R. C.; ARVÍA, A. J. Complex processes related to the early stages of mercury electrodeposition on Pt electrodes. *Electrochim. Acta*, v. 33, n. 8, p. 1031-1037, 1988.
95. LESTIENNE, B.; SAUX, M.; VDM, R. *Complex des Programme*, France: CNRS, 1990. 1 disquete
96. INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. *Powder Diffraction File*: release 1999: data sets 1-49 plus 70-86: pdf. Pennsylvania, 1999. 1 CD-ROM.